UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

JULIO CESAR COLIVET BRICEÑO

Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis à base de amido modificado de mandioca e óleo de melancia (*Citrullus lanatus*)

Pirassununga

2017

JULIO CESAR COLIVET BRICEÑO

Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis a base de amido modificado de mandioca e óleo de melancia *(Citrullus lanatus)*

Versão corrigida

Tese apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências

Área de concentração: Ciências da Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Profa. Dra. Rosemary Aparecida de Carvalho

Pirassununga

2017

Ficha catalográfica elaborada pelo
Serviço de Biblioteca e Informação, FZEA/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

CColbd

COLIVET BRICEÑO, JULIO CESAR
Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis à base de amido modificado de mandioca e óleo de melancia (Citrullus lanatus) / JULIO CESAR COLIVET BRICEÑO ; orientadora Rosemary Aparecida de Carvalho. -- Pirassununga, 2017.
145 f.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos) -- Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo.

1. Filmes biodegradáveis. 2. Emulsões Pickering. 3. Amido. 4. Extração de óleo. I. de Carvalho, Rosemary Aparecida , orient. II. Título.

Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte - o autor

RESUMO

Colivet, J. **Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis à base de amido modificado de mandioca e óleo de melancia *(Citrullus lanatus)***. 145f. Tese (Doutorado). Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos. Universidade de São Paulo. 2017.

A produção de filmes biodegradáveis à base de amido representa um desafio tecnológico, pois estas matrizes são altamente sensíveis à água. Neste sentido, as pesquisas estão sendo realizadas a fim de melhorar as caraterísticas de hidrofobicidade sem afetar a integridade estrutural das matrizes. Dentre os compostos comumente empregados para melhorar as características de filmes biodegradáveis, pode-se mencionar os óleos e ácidos graxos. O óleo de sementes de melancia apresenta alto potencial de aplicação em matrizes filmogênicas, pois além da possibilidade de melhorar as propriedades de barreira, apresenta compostos fitoquímicos com atividade antioxidante, que podem conferir um caráter ativo aos materiais produzidos. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver e caracterizar filmes à base de amido modificado de mandioca e óleo de sementes de melancia. O óleo de sementes de melancia foi extraído por batelada com etanol pressurizado, sob diferentes temperaturas de extração (40, 60 e 80°C) e diferentes comprimentos de leito de extração (L_1 = 4,2 cm, L_2 = 9,8 cm e L_3 = 15,8 cm). A cinética de extração foi matematicamente descrita utilizando-se o modelo de Peleg e os óleos caraterizados quanto à atividade antioxidante. Posteriormente foram testados quatro amidos modificados de mandioca (amido reticulado, AR; amido acetilado, AA; amido não modificado, ANM e amido duplamente modificado, AAR) com a finalidade de selecionar o que apresentasse melhores caraterísticas na produção de filmes quanto ao caráter hidrofóbico. Os filmes foram produzidos pela técnica de casting, utilizando-se concentrações fixas de amido e sorbitol (4 e 1,2 g/100g de solução filmogênica, respectivamente). O caráter hidrofóbico das matrizes foi avaliado pela determinação da solubilidade, grau de inchamento, permeabilidade ao vapor de água e ângulo de contato. Adicionalmente, foram produzidas emulsões através da técnica de Pickering, com diferentes concentrações de óleo e amido e caraterizadas quanto à estabilidade, tamanho de partículas e polidispersidade. A emulsão com maior estabilidade foi incorporada na formulação de filmes à base de AR em concentrações de 0 a 0,5 g de óleo na emulsão/100 g de solução filmogênica. Todos os filmes foram caracterizados quanto às propriedades mecânicas, microscopia, espectroscopia de infravermelho (FTIR), difração de raios X, cor, solubilidade, inchamento, permeabilidade ao vapor de água e ângulo de contato. Os resultados da extração de óleos mostraram rendimentos superiores sob temperaturas de 80°C e melhor atividade antioxidante a 60°C. O modelo de Peleg apresentou um bom ajuste, observando-se coeficientes de correlação altos (R^2 > 0,90). A caraterização dos filmes produzidos com diferentes amidos modificados mostrou que o AR formou matrizes com maior ângulo de contato, menor grau de inchamento e maior resistência mecânica. As emulsões com maior de estabilidade foram produzidas com altas concentrações de óleo e amido (15 e 12 g/100 g de emulsão, respectivamente). Os filmes produzidos com incorporação de óleo na forma de emulsão Pickering apresentaram caráter mais hidrofóbico, sendo também alteradas as caraterísticas estruturais com o aumento da concentração de

óleo. Os filmes produzidos com a incorporação de óleo em forma de emulsão apresentaram conteúdos de fenólicos totais de 0,19 a 5,68 mg equivalente de ácido gálico/100g de filmes. No entanto, os filmes não apresentaram atividade antioxidante frente ao radical DPPH•.

Palavras-chave: PLE, óleos, emulsões Pickering, biopolímeros, hidrofobicidade, compostos fenólicos.

ABSTRACT

Colivet, J. **Development and characterization of biodegradable films based on modified cassava starch and watermelon oil (*Citrullus lanatus*)**. 2017. 145p. Thesis (PhD). Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos. Universidade de São Paulo. 2017.

The production of biodegradable films based on starch represents a technological challenge because these matrices are highly sensitive to water. In this sense, the research is being carried out in order to improve the characteristics of hydrophobicity without affecting the structural integrity of the matrices. Among the compounds commonly used to improve the characteristics of biodegradable films, the oils and fatty acids can be highlighted. The oil of the watermelon seeds presents high potential of application in filmogenic matrices because in addition to the possibility of improving the barrier properties, it presents phytochemical compounds with antioxidant activity, which can impart an active characteristic to the produced materials. In this context, the objective of this work was to develop and characterize films based on modified cassava starch and watermelon oil. The watermelon oil was extracted in batches with pressurized ethanol under different extraction temperatures (40, 60, and 80°C) and different extraction bed lengths (L_1 = 4.2 cm, L_2 = 9.8 cm, and L_3 = 15.8 cm). The kinetics of extraction were mathematically described using the Peleg model and the oils characterized for antioxidant activity. Four modified starches of cassava (reticulated starch, AR, acetylated starch, AA, unmodified starch, ANM, and doubly modified starch, AAR) were then tested in order to select the material with the best hydrophobic characteristics. The films were produced by the casting technique, using fixed concentrations of starch and sorbitol (4 and 1.2 g/100 g of film-forming solution, respectively). The hydrophobic characteristic of the matrices was evaluated by determining the solubility, degree of swelling, permeability to water vapor, and contact angle. In addition, emulsions were produced using the Pickering technique with different concentrations of oil and starch and then, characterized for stability, particle size, and polydispersity. The results of the extraction showed higher yields under temperatures of 80°C and better antioxidant activity at 60°C. The Peleg model presented a good fit, observing high correlation coefficients (R^2> 0.90). The characterization of the films produced with different modified starches showed that AR formed matrices with higher contact angle, lower degree of swelling, and higher mechanical resistance. Emulsions with the highest degree of stability were produced with high concentrations of oil and starch (15 and 12 g/100 g of emulsion, respectively). The films produced with oil incorporation in the form of Pickering emulsion presented a more hydrophobic characteristic, and the structural characteristics were also altered with the increase of oil concentration. The films produced with the incorporation of oil in emulsion form presented total phenolic contents of 0.19 to 5.68 mg of gallic acid equivalent/100 g of films. However, the films did not present antioxidant activity against the $DPPH^{\bullet}$ radical.

Keywords: PLE, oils, Pickering emulsions, biopolymers, hydrophobicity, phenolic compounds.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a Virgem del Valle por serem meus guias nos momentos difíceis e proporcionar a sabedoria necessária para culminar meus estudos doutorais.

Agradeço a minha esposa e filho, Maria Gamboa e Julio Colivet Gamboa, pelo apoio e compreensão nos momentos mais difíceis. Vocês são meu tesouro, amo vocês.

Agradeço a minha mãe, Ana Briceño por ser a fonte de inspiração e motivação durante todos meus estudos.

A meu irmão Cesar por seu apoio.

A minha orientadora, Professora Dra. Rosemary Aparecida de Carvalho por ser uma excelente orientadora e amiga. Aprendi muito sob sua orientação, me tornando um melhor profissional.

À professora Dra. Alessandra López de Oliveira pela co-orientação nos experimentos de extração e permitir realizar parte de meus estudos em seu laboratório.

A meus Professores e amigos da UDO: Genette Belloso, Ernesto Hurtado por toda a colaboração prestada.

Aos técnicos, Carla Mônaco e Rodrigo Lourenço, por seu apoio incondicional nas diferentes etapas deste projeto de pesquisa.

Aos técnicos e especialistas de laboratório, pela ajuda: Nilson, Marcelo, Fabinho, Ana Monica, Guilherme, Tatiana.

Aos estagiários pela colaboração: Marianne Latanze, Mariane Diaz, Ieso e Juan.

À seção de coordenação internacional coordenada por Clélia Godoy, por toda a colaboração durante estes anos de estudo.

A meus companheiros de Laboratório pela colaboração durante minha permanência no Brasil: Marcela, Vinicius, Renata, Vitor, Michele, Camila e Josiane.

Aos meus amigos por seu apoio e conselho durante meus estudos de doutorado: Leandro, Luís, José, Agustín, Michael, Shirley, Santiago, Julio, Ivan, Andersson, Heber, Walisson e Paulo. Todos me ajudaram em diferentes etapas.

A meus amigos da Rep. Tente, por oferecer sua mão durante estes anos no Brasil.

A todos os professores que contribuíram na minha formação de Doutorado: Carmen, Eliana, Andressa, Samanta, Carlos, Sobral, Raul, Fernanda e Christianne.

Às empresas Cargill Agrícola e Tate and Lyle por fornecer parte das matérias-primas utilizadas neste projeto de pesquisa.

À Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos por proporcionar a estrutura e suporte para desenvolver o projeto de pesquisa.

À Universidad de Oriente por fornecer suporte acadêmico durante minha estadia no Brasil.

À Organização de Estados Americanos, através do GCUB por me oferecer a oportunidade de realizar meus estudos no Brasil, com seu programa de bolsas acadêmicas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Exemplo do formato e dimensões (mm) das sementes de melancia e seu endosperma. 27
Figura 2 – Processo de extração utilizando-se líquidos pressurizados. 35
Figura 3 – Mecanismos de desestabilização das emulsões. 38
Figura 4 – Localização das partículas em emulsões tipo Pickering. (a, d) na interface; (b, e) na fase contínua e (c, f) na fase dispersa. 39
Figura 5 – Sistema de extração acelerada com solvente (ASE 150). 50
Figura 6 – Superfície das partículas de sementes de melancia trituradas antes do processo de extração utilizando-se diferentes aumentos: (a) 50X, (b) 100X, (c) 250X e (d) 500X. 70
Figura 7 – Atividade antioxidante (IC_{50}) dos óleos de melancia extraídos sob diferentes condições temperatura e comprimento de leito. (a) T = 40°C, (b) T = 60°C, (c) T = 80°C. L_1 = 5,2 cm; L_2 = 9,8 cm; L_3 = 15,8 cm. 74
Figura 8 – Rendimentos de extração para as temperaturas de extração (40, 60 e 80°C) e diferentes comprimentos do leito (L_1 = 5,2 cm, L_2 = 9,8 cm, L_3 = 15,8 cm). 75
Figura 9 – Exemplos dos pós de sementes de melancia antes e após o processo de extração com líquido pressurizados utilizando o leito com comprimento de 15,8 cm: (a) pó de semente de melancia antes da extração, (b) pó de semente de melancia após extração a 40ºC, (c) pó de semente de melancia após extração a 60ºC e (d) pó de semente de melancia após extração a 80ºC. 79
Figura 10 – Exemplos da estrutura dos pós de sementes de melancia após o processo de extração com líquido pressurizados utilizando o leito com comprimento de 15,8 cm: (a) e (b) pó de semente de melancia após extração a 40ºC, (c) e (d) pó de semente de melancia após extração a 60ºC, (e) e (f) pó de semente de melancia após extração a 80ºC. Aumentos de 500x: (a), (c) e (e). Aumentos de 1000x: (b), (d) e (f). 80
Figura 11 – Espectros obtidos utilizando-se FTIR: amido não modificado (ANM), amido acetilado (AA), amido acetilado e reticulado (AAR) e amido reticulado (AR). 82
Figura 12 – Morfologia dos amidos de mandioca: (a) amido não modificação (ANM), (b) amido reticulado (AR), (c) amido acetilado (AA), (d) amido acetilado e reticulado (AAR). 85

Figura 13 – Micrografias de superfície e fratura dos filmes de amido de mandioca. ANM) amido não modificação, AR) amido reticulado, AA) amido acetilado, AAR) amido acetilado e reticulado. 87
Figura 14 – Micrografias de absorção atômica dos filmes elaborados com amidos de mandioca: (a) e (b): filmes à base de amido no modificado (ANM), (c) e (d): filmes à base de amido acetilado e reticulado (AAR), (e) e (f): filmes à base de amido acetilado (AA), (g) e (h): filmes à base de amido reticulado (AR). 89
Figura 15 – Espectros obtidos utilizando-se FTIR nos filmes produzidos com diferentes amidos: amido não modificado (ANM), amido acetilado (AA), amido acetilado e reticulado (AAR) e amido reticulado (AR). 96
Figura 16 – Difratograma de raios X obtidos nos filmes produzidos com diferentes amidos: amido não modificado (ANM), amido acetilado (AA), amido acetilado e reticulado (AAR) e amido reticulado (AR). 98
Figura 17 – Microestrutura das emulsões de óleos de sementes de melancia com diferentes relações de óleo de sementes de melancia: amido (O:A). 102
Figura 18 – Perfis de transmissão obtidos durante a centrifugação de emulsões compostas por diferentes concentrações de óleo de sementes de melancia e amido compostas (O:A, expressas em g por 100 g de emulsão). (a) 5:8, (b) 5:10, (c) 5:12, (d) 10:8, (e) 10:10, (f) 10:12, (g) 15:8, (h) 15:10, (i) 15:12. 105
Figura 19 – Micrografias de superfície e fratura dos filmes de AR produzidos com diferentes concentrações de óleo de sementes de melancia. 107
Figura 20 – Micrografias de absorção atômica de filmes de AR produzidos com diferentes concentrações de óleos de sementes de melancia. 109
Figura 21 – Evolução do ângulo de contato (θ) em função do tempo (t) para os filmes de amido com diferentes concentrações de óleo de sementes de melancia (C_{COEP}, g de óleo na emulsão Pickering/100g de solução filmogênica). 114
Figura 22 – Espectros na região do IR dos filmes produzidos à base de amido de mandioca reticulado com incorporação de diferentes concentrações de óleo na emulsão Pickering (C_{COEP}, g de óleo/100g de solução filmogênica): (a) 0; (b) 0,1; (c); 0,2, (d); 0,3; (e) 0,4 e (f) 0,5 119
Figura 23 – Difratograma de raios X dos filmes produzidos à base de amido de mandioca reticulado com incorporação de diferentes concentrações de óleo na

emulsão Pickering (C_{COEP}, g de óleo/100g de solução filmogênica): (a) 0; (b) 0,1 ; (c) 0,2; (d) 0,3; (e) 0,4 g e (f) 0,5. 121

Figura 24 – Caraterísticas visuais dos filmes elaborados à base amido de mandioca reticulado e diferentes concentrações de óleo de sementes de melancia em forma de emulsão: (a) filme produzido com amido reticulado (AR), (b) filme produzido com AR e 0,1g de óleo, (c) filme produzido AR e 0,2g de óleo, (d) filme produzido com AR e 0,3g de óleo, (e) filme produzido com AR e 0,4g de óleo, (f) filme produzido com AR e 0,5g de óleo. Todas as concentrações foram expressas em g de óleo na emulsão Pickering/100g de solução filmogênica. 124

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição das sementes de melancia segundo dados bibliográficos. 28
Tabela 2 – Exemplos de propriedades funcionais dos óleos de sementes de melancia. 29
Tabela 3 – Propriedades físico-químicas do óleo de sementes de melancia. 30
Tabela 4 – Composição em ácidos graxos (g/100g de óleo) do óleo de sementes de melancia. 31
Tabela 5 – Exemplos de técnicas utilizadas na extração de óleos de sementes de melancia. 33
Tabela 6 – Exemplos de óleos vegetais produzidos utilizando-se o processo de extração com líquidos pressurizados. 36
Tabela 7 – Exemplos de amidos modificados utilizados na produção de filmes biodegradáveis. 43
Tabela 8 – Exemplos de filmes biodegradáveis a base de amido com incorporação de compostos hidrofóbicos. 45
Tabela 9 – Exemplos de filmes de filmes à base de amido e compostos ativos. 47
Tabela 10 – Amidos de mandioca utilizados no desenvolvimento de filmes biodegradáveis. 53
Tabela 11 – Composição centesimal das sementes de melancia variedade Rubi utilizadas na extração de óleo. 68
Tabela 12 – Rendimentos de extração ($R_{extração}$, g de óleo/100 g de sementes) e concentração de compostos fenólicos totais ($C_{Fenólicos}$, mg equivalentes de ácido gálico/g de sementes) nos óleos de sementes de melancia em função do comprimento do leito fixo (L, cm). 71
Tabela 13 – Constante de Peleg (K_1), constate de capacidade de Peleg (K_2), taxa de extração (B_0) e rendimento de (C_{sp}) obtidos da modelagem da cinética de extração de óleos de sementes de melancia. 77
Tabela 14 – Grau de acetilação (GA) dos amidos de mandioca quimicamente modificados: amido acetilado (AA), amido acetilado e reticulado (AAR) e amido reticulado (AR). 81

Tabela 15 – Propriedades térmicas dos amidos de mandioca: temperatura inicial de gelatinização (To), temperatura do pico de gelatinização (Tp), temperatura de final de gelatinização (Tf) e entalpia de gelatinização (ΔHg). 84
Tabela 16 – Rugosidade média (Ra) e rugosidade media quadrática (Rq) dos filmes à base: amido não modificado (ANM), amido acetilado (AA), amido reticulado (AR), e amido acetilado e reticulado (AAR). 88
Tabela 17 – Grau de inchamento (GI) e solubilidade (S) de filmes à base de: amido não modificado (ANM), amido acetilado (AA), amido reticulado (AR), e amido acetilado e reticulado (AAR). 90
Tabela 18 – Permeabilidade ao vapor de água (PVA) de filmes à base de: amido não modificado (ANM), amido acetilado (AA), amido reticulado (AR), e amido acetilado e reticulado (AAR). 92
Tabela 19 – Ângulo de contato inicial (θ), parâmetro relacionado a velocidade de variação do ângulo de contato (k), exponente relacionado com fenômeno da mudança do ângulo de contato (n) e coeficiente de correlação do modelo (R^2).93
Tabela 20 – Tensão à ruptura (TR), elongação (E), modulo elástico (ME) umidade (U) dos filmes à base de: amido não modificado (ANM), amido acetilado (AA), amido reticulado (AR), amido acetilado e reticulado (AAR). 95
Tabela 21 – Bandas associadas aos grupos funcionais, encontradas nos filmes de amido quimicamente modificados. 97
Tabela 22 – Temperaturas de transição vítrea (Tg), fusão (Tm) e entalpia de fusão (ΔHg (J/g) dos filmes elaborados à base de amido não modificado (ANM), amido acetilado (AA), amido acetilado e reticulado (AAR) e amido reticulado (AR). 99
Tabela 23 – Luminosidade (L*), croma a*, croma b* e diferença de cor dos filmes elaborados à base de amido não modificado (ANM), amido acetilado (AA), amido acetilado e reticulado (AAR) e amido reticulado (AR). 100
Tabela 24 – Índice de estabilidade (II), média superficial dos diâmetros (d32), média volumétrica dos diâmetros (d43) e índice de polidispersidade (PDI) das emulsões produzidas com diferentes relações de óleo de sementes de melancia e amido (O:A), expressas em g/100 g de emulsão. 103
Tabela 25 – Rugosidade média (Ra) e a rugosidade media quadrática (Rq) de filmes de AR produzidos com diferentes concentrações de óleo de sementes de

melancia (C_{COEP}, g de óleo na emulsão Pickering/100g de solução filmogênica). 110
Tabela 26 – Grau de inchamento (GI), Solubilidade (S) e permeabilidade ao vapor de água (PVA) de filmes de AR produzidos com diferentes concentrações de óleo de sementes de melancia (C_{COEP}, g de óleo na emulsão Pickering/100g de solução filmogênica). 112
Tabela 27 – Ângulo de contato inicial (θ_0), velocidade de variação do ângulo de contato (k), exponente relacionado ao espalhamento ou absorção (n) e coeficiente de correlação do modelo (R^2) dos filmes de AR produzidos com diferentes concentrações de óleo de sementes de melancia (C_{COEP}, g de óleo na emulsão Pickering/100g de solução filmogênica). 116
Tabela 28 – Tensão à ruptura (TR), Elongação (E), modulo elástico (ME) e umidade (U) de filmes à base de AR, produzidos com diferentes concentrações de óleo de sementes de melancia (C_{COEP}, g de óleo na emulsão Pickering/100g de solução filmogênica). 117
Tabela 29 – Temperaturas de transição vítrea (T_g), fusão (T_m) e entalpia de fusão (ΔH_g (J/g) dos filmes elaborados à base de AR e diferentes concentrações de óleo de sementes de melancia em forma de emulsão (C_{COEP}, g de óleo/100g de solução filmogênica). 122
Tabela 30 – Luminosidade (L*), croma a*, croma b* e diferença de color dos filmes elaborados à base de amido reticulado de mandioca e diferentes concentrações de óleo na emulsão Pickering (C_{COEP}, g de óleo/100g de solução filmogênica). 125
Tabela 31 – Concentração de fenólicos totais nos filmes produzidos com amido reticulado e diferentes concentrações de óleo na emulsão Pickering (C_{COEP}, g de óleo/100g de solução filmogênica). 126

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 19

2. OBJETIVOS 23

2.1. Geral 23

2.2. Específicos 23

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 25

3.1. Melancia 25

3.1.1. Polpa e casca 25

3.1.2. Sementes 26

3.1.2.1. Características das sementes de melancia 27

3.1.2.2. Composição das sementes de melancia 27

3.1.3. Óleo da semente de melancia 28

3.1.3.1. Compostos bioativos de óleos de melancia 28

3.1.3.2. Propriedades dos óleos de sementes de melancia 30

3.1.3.3. Extração de óleos das sementes de melancia 32

3.2. Extração com líquidos pressurizados (PLE) 34

3.3. Emulsões 37

3.3.1. Mecanismos de desestabilização das emulsões 37

3.3.2. Estabilização de emulsões utilizando partículas 38

3.4. Filmes à base de amido 40

3.4.1. Matrizes biodegradáveis à base de amido e substancias hidrofóbicas . 43

3.4.2. Compostos bioativos incorporados em filmes de amido 46

4. MATERIAIS E MÉTODOS 48

4.1. Obtenção e acondicionamento da matéria-prima 48

4.2. Caracterização da matéria-prima 48

4.2.1. Determinação da composição centesimal 48

4.2.2. Microestrutura das sementes em pó 49

4.3. Extração do óleo da semente 49

4.3.1. Avaliação da cinética da extração do óleo de sementes de melancia ... 50

4.4. Concentração de compostos fenólicos e atividade antioxidante 51

4.4.1. Concentração de compostos fenólicos totais 51

4.4.2. Atividade antioxidante dos óleos de sementes de melancia 52

4.5. Produção de filmes biodegradáveis à base de amido e óleo de sementes de melancia 52

4.5.1. Caracterização dos amidos 53

4.5.1.1. Determinação do grau de substituição 53

4.5.1.2. FTIR dos amidos 54

4.5.1.3. Calorimetria diferencial de varredura (DSC) 54

4.5.1.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 55

4.5.2. Produção dos filmes à base de amidos modificados 55

4.5.2.1. Microscopia eletrônica de varredura 56

4.5.2.2. Microscopia de força atómica 56

4.5.2.3. Determinação do conteúdo de umidade 57

4.5.2.4. Grau de inchamento e matéria total solúvel 57

4.5.2.5. Permeabilidade ao vapor de água 58

4.5.2.6. Determinação do ângulo de contato e molhabilidade 59

4.5.2.7. Propriedades mecânicas 60

4.5.2.8. FTIR 61
4.5.2.9. Difração de raios X 61
4.5.2.10. Propriedades térmicas 61
4.5.2.11. Parâmetros de cor 61
4.6. Produção de emulsões pela técnica de Pickering 62
4.6.1. Preparação das emulsões 62
4.6.2. Microestrutura das emulsões 63
4.6.3. Tamanho de partículas e polidispersidade 63
4.6.4. Estabilidade das emulsões 64
4.7. Elaboração e caracterização das matrizes biodegradáveis a base de amido e emulsões de óleos de melancia 64
4.8. Caracterização dos filmes a base de amido reticulado de mandioca e emulsões de óleos de sementes de melancia 65
4.8.1. Determinação do conteúdo de fenólicos totais 65
4.8.2. Determinação da atividade antioxidante 66
4.9. Análise estatística 67
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 68
5.1. Caracterização da matéria prima 68
5.1.1. Composição centesimal das sementes 68
5.1.2. Microscopia Eletrônica de varredura 69
5.2. Extração do óleo da semente 70
5.2.1. Atividade Antioxidante 72
5.2.2. Cinética de extração 75
5.2.4. Modelagem do processo de extração 76
5.3. Análises do produto desengordurado 78

5.3.1. Características e análises microscópico 78
5.4. Caracterização dos amidos modificados 81
5.4.1. Grau de substituição 81
5.4.2. FTIR 82
5.4.3. Calorimetria diferencial de varredura 83
5.4.4. Microscopia eletrônica de varredura 84
5.5. Propriedades dos filmes à base de amido 86
5.5.1. Morfologia dos filmes 86
5.5.2. Microscopia de força atómica 88
5.5.3. Inchamento e solubilidade 90
5.5.4. Permeabilidade ao vapor de água 91
5.5.5. Ângulo de contato e molhabilidade 92
5.5.6. Propriedades mecânicas 94
5.5.7. FTIR 95
5.5.8. Difração de Raios X 97
5.5.9. Propriedades térmicas dos filmes a base de amido modificado de mandioca 98
5.5.10. Parâmetros de cor 100
5.6. Emulsões Pickering produzidas à base de amido de milho e óleo de sementes de melancia. 101
5.6.1. Microestrutura das emulsões 101
5.6.2. Estabilidade das emulsões 103
5.7. Filmes produzidos com emulsões de sementes de melancia e amido reticulado de mandioca 105
5.7.1. Microscopia eletrônica de varredura 106

5.7.2. Microscopia de força atômica 108

5.7.3. Inchamento e solubilidade dos filmes produzidos com amido de mandioca reticulado e emulsões de óleos de sementes de melancia 111

5.7.4. Permeabilidade ao vapor de água 112

5.7.5. Ângulo de contato e molhabilidade dos filmes produzidos com amido de mandioca reticulado e emulsões de óleos de sementes de melancia 113

5.7.6. Propriedades mecânicas 117

5.7.7. FTIR dos filmes produzidos com amido reticulado de mandioca e óleos de sementes de melancia 119

5.7.8. Difração de Raios X 120

5.7.9. Propriedades térmicas dos filmes elaborados a base de amido reticulado de mandioca e óleos de sementes de melancia. 122

5.7.10. Parâmetros de cor dos filmes produzidos com amido de mandioca reticulado e óleo de sementes de melancia 123

5.7.11. Fenólicos totais e atividade antioxidante 126

6. CONCLUSÕES 128

REFERÊNCIAS 130

1. INTRODUÇÃO

Os amidos são utilizados como uma alternativa viável na elaboração de materiais plásticos, pois possuem baixo custo, provém de fontes renováveis e são biodegradáveis (ZAIN; KAHAR; NORIMAN, 2016). De acordo com Shah et al. (2016) os filmes produzidos à base de amidos não são tóxicos e são semipermeáveis ao dióxido de carbono, umidade e oxigênio. No entanto, apresentam algumas características indesejáveis, como o caráter hidrofílico, alta solubilidade em água, e propriedades mecânicas deficientes (SHAH et al., 2016). Uma alternativa ainda pouco explorada na produção de filmes biodegradáveis é a utilização de amidos modificados (por diversos tratamentos químicos e físicos), que podem melhorar diversas características físicas e funcionais dos materiais produzidos.

A reticulação é uma modificação química que estabiliza as moléculas de amido inserindo ligações intermoleculares utilizando-se reagentes como o tripolifosfato de sódio, metafosfato de sódio, glutaraldeído e ácido bórico (SHAH et al., 2016). Gutiérrez et al. (2015) reportaram que a reticulação de amidos de *Dioscorea trifida* com trimetafosfato de sódio melhorou as propriedades térmicas e estabilidade a meios ácidos de filmes, produzindo-se materiais com boas caraterísticas físico-químicas.

A acetilação é uma modificação química que adiciona grupos mono ésteres de acetila, o que modifica as propriedades físicas e químicas dos amidos (CHANDRA; RUSTGI, 1998). De acordo com López et al. (2013) a incorporação de amido acetilado na formulação de filmes à base de amido nativo provocou a redução da permeabilidade ao vapor de água e aumentou os valores de tensão na ruptura das matrizes.

Embora o amido seja modificado para obterem-se materiais plásticos com características diferenciadas, ainda possuem um caráter hidrofílico intrínseco, sendo

necessária a incorporação de diferentes moléculas com menor afinidade à água. Dentre estes compostos, os lipídeos são comumente utilizados na preparação de filmes, incluindo, ácidos graxos, ceras, resinas e óleos vegetais (BALDWIN et al., 1997).

Dentre os óleos vegetais com potencial de utilização na produção de filmes podem-se mencionar os óleos de oliva, girassol, farelo de arroz, e outras fontes não convencionais como as sementes de mamão e melancia. O óleo de sementes de melancia apresenta excelentes qualidades físico-químicas, pois predominam ácidos graxos de 18 carbonos (JARRET; LEVY, 2012) e compostos fenólicos com atividade antioxidante e antimicrobiana (NYAM et al., 2009a).

De acordo com Jiménez et al. (2013), a incorporação de lipídeos na formulação de filmes de amido, pode melhorar as propriedades de barreira, mecânicas e propriedades óticas desses materiais. No entanto, a incorporação destes compostos nas matrizes não é simples, pois existe certo grau de incompatibilidade entre os hidrocoloides e as moléculas lipídicas (QURAT-UL-AIN et al., 2016), sendo necessária a utilização de diversas técnicas que permitam a incorporação dos compostos hidrofóbicos nas matrizes poliméricas. Dentre as técnicas que tem sido aplicadas podem-se mencionar a laminação (BASIAK; DEBEAUFORT; LENART, 2016) e a técnica de emulsificação (PÉREZ-GAGO; RHIM, 2014).

Embora tenham sido publicados diversos trabalhos envolvendo a incorporação de óleos em matrizes de amido, os sistemas são geralmente instáveis, devido à reduzida compatibilidade entre os compostos. Assim, têm sido utilizados diversos emulsificantes que permitem obter filmes com melhores caraterísticas visuais. Muscat et al. (2013) utilizaram tween 80 na produção de filmes à base de amido de milho e ceras naturais (carnaúba, candelilla e abelha). De acordo com os autores a

incorporação dos lipídeos melhorou o caráter hidrofóbico dos materiais. Entretanto, a incorporação de tween 80 provocou encolhimento dos filmes após a secagem, reduziu a tensão na ruptura e aumentou a permeabilidade ao vapor de água

De um modo geral, a maioria dos estudos envolvendo a produção de filmes à base de amido e lipídeos compreende a incorporação do óleo na matriz e a utilização de surfactantes. No entanto, esta técnica não é eficiente para a obtenção de filmes homogêneos, pois independente da técnica de incorporação das moléculas lipídicas e de surfactantes, os filmes normalmente apresentam algumas características indesejáveis, tais como: separação de fases, redução da resistência mecânica e formação de zonas de descontinuidade na estrutura interna dos materiais. Desta forma, é necessária a utilização de novas alternativas que ajudem obter matrizes com maior estabilidade, homogeneidade e com boas propriedades físico-químicas.

Dentre as alternativas, pode-se mencionar a produção de emulsões estabilizadas para incorporação na solução filmogênica e a utilização de estabilizantes alternativos na produção de emulsões. De acordo com Xiao, Li e Huang (2016) uma das alternativas é a produção de emulsões estabilizadas com partículas sólidas, através da técnica de Pickering. De acordo com Berton-Carabin e Schroën (2015), os mecanismos que utilizam partículas para estabilização da interface óleo-água, são diferentes dos emulsificantes convencionais (surfactantes e biopolímeros), pois neste caso as partículas devem ser parcialmente umedecidas na fase aquosa e oleosa. Assim as partículas formam redes entre as gotículas de óleo dificultando a coalescência e a separação de fases (XIAO; LI; HUANG, 2016).

A estabilização via Pickering é regida pela absorção irreversível da interfase óleo-água, criando um mecanismo físico-mecânico de barreira com alta estabilidade (MAREFATI et al., 2013). Além disso, pode reduzir a ocorrência de fenômenos de

coalescência e floculação, normalmente encontrados em emulsões produzidas com surfactantes convencionais (BERTON-CARABIN; SCHROËN, 2015).

Embora incipientes, alguns trabalhos reportam a utilização da técnica de Pickering na produção de filmes à base de hidrocoloides. Pereda et al. (2014) produziram soluções filmogênicas à base quitosana, óleo de oliva e estabilizadas por nano-cristais de celulose, obtendo filmes homogêneos, com baixa permeabilidade ao vapor de água e com propriedades mecânicas melhoradas em comparação às matrizes produzidas sem a adição das partículas de celulose.

Shi et al. (2016) produziram soluções filmogênicas de quitosana e óleo de milho em água, estabilizadas com nanopartículas de zeína e quitosana. De acordo com os autores foram obtidos filmes com uma distribuição homogênea das gotas de óleo na estrutura do filme e baixa permeabilidade ao vapor de água e oxigênio.

Considerando as propriedades dos amidos modificados e os óleos de sementes de melancia o objetivo desse trabalho foi o desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis à base de amido modificado de mandioca e óleo de sementes de melancia (*Citrullus lanatus*).

.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis à base de amidos de mandioca e óleo de melancia. Os objetivos específicos são:

2.2. Específicos

Otimizar as condições de extração do óleo das sementes de melancia, visando-se a obtenção de óleos com maiores concentrações de compostos fenólicos. Nesta primeira etapa foram realizadas extrações do óleo das sementes de melancia em diferentes condições de temperatura. Os óleos obtidos foram caracterizados em relação ao rendimento, conteúdo de compostos fenólicos e atividade antioxidante. O óleo que apresentou maiores concentrações de fenólicos e atividade antioxidante foi escolhido para a incorporação nos filmes.

Produzir matrizes biodegradáveis a base de diferentes amidos de mandioca (nativo, acetilado, reticulado e duplamente modificado). Nesta etapa foram produzidos filmes a base de diferentes amidos modificados de mandioca, com a finalidade de escolher o amido que leve a formar filmes com maior grau de hidrofobicidade.

Elaborar emulsões Pickering à base de óleo de sementes de melancia e amido em água. Nesta etapa foi avaliado o efeito das concentrações de óleo de sementes de melancia e amido na obtenção de emulsões com maior estabilidade.

Produzir matrizes biodegradáveis a base de amido, aditivadas com emulsões Pickering de óleo de sementes de melancia. Nesta etapa foram produzidos filmes à base de amido aditivadas com óleo das sementes de melancia. Os filmes produzidos

foram caracterizados em relação às propriedades mecânicas, de barreira, microestrutura, solubilidade, hidrofobicidade, e propriedades antioxidantes.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Melancia

A melancia é uma planta perene, longa (mais de 10 metros), com caule herbáceo, folhas esparsas (ásperas e ovais) e flores amarelas (FAO, 2006). A melancia gera uma densidade média de 1400-1800 plantas por hectare, sendo que a colheita inicia-se entre 75 a 90 dias após a semeadura em climas quentes (24-30°C) e iluminados (FAO, 2006). Seus frutos são grandes (com massa entre 1,5 e 20 kg) com forma redonda e alongada, a casca é dura e de cor verde brilhante, sua polpa é vermelha, rosa ou amarela (FAO, 2006).

3.1.1. Polpa e casca

A melancia desempenha um papel importante na alimentação humana, especialmente nas regiões tropicais, onde é consumida *in natura,* sendo também comercializada em forma cortada e embalada, principalmente devido a sua facilidade de consumo (FONSECA; RUSHING, 2006).

A polpa é utilizada na produção de sucos com alto poder hidratante e regenerativo, devido à elevada concentração de compostos funcionais, como a citrulina e o licopeno (TARAZONA-DÍAZ; AGUAYO, 2013). A citrulina participa da síntese de oxido nítrico nos humanos e apresenta atividade antioxidante e vasodilatadora (TARAZONA-DÍAZ; AGUAYO, 2013). O conteúdo de licopeno na melancia é superior de 4868 mg/100 g de fruta in natura, o que representa uma proporção superior ao 40% em relação ao tomate (3025 µg/100 g de tomate); além disso a polpa é uma boa fonte de vitaminas C e A, com a atividade antioxidante necessária para que o corpo humano neutralize radicais livres (QUEK; CHOK; SWEDLUND, 2007).

A polpa de melancia além de conter vitaminas e pigmentos possui aproximadamente 71 tipos de compostos fenólicos com capacidade antioxidante, sendo os mais representativos os ácidos fenólicos, lignanos, cumarinas e stilbenoides (ABU-REIDAH et al., 2013).

Segundo Simpson e Morris (2014), a polpa de melancia também contém polissacarídeos com atividade antidiabética capazes de apresentarem eficiência similar a alguns medicamentos e alimentos formulados, reduzindo o conteúdo de glicose no sangue e aumentando as concentrações de insulina, além de ter um efeito protetivo nas células pancreáticas.

3.1.2. Sementes

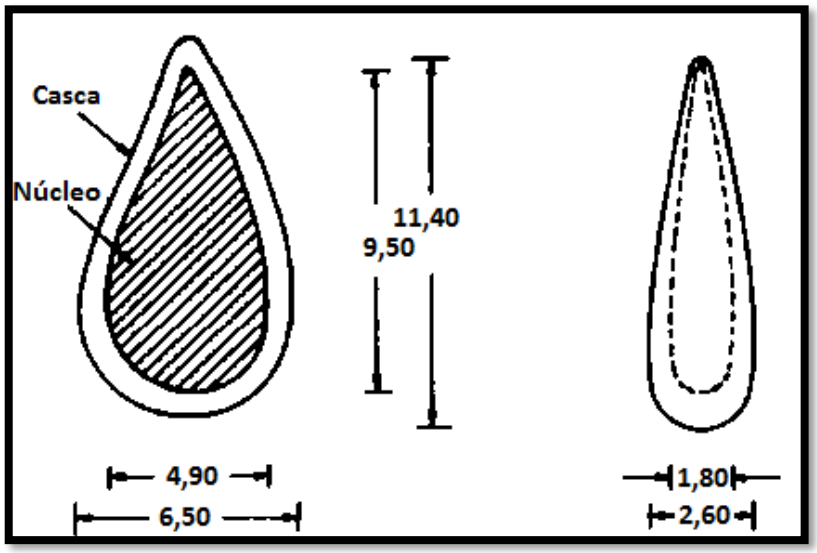
Segundo FAO (2017) no 2013 Brasil apresentou uma produção de melancia de 2.171.448 toneladas métricas por ano (t), sendo o quarto produtor mundial depois da China (72.943.838 t), Irã (3.947.057 t) e Turquia (3,887,324 t). Assim, as sementes representam uma matéria prima com potencial de uso na indústria de alimentos.

As sementes de melancia são utilizadas como ingredientes e aditivos na formulação de alimentos e bebidas na Ásia, devido à presença de óleos e proteínas capazes de fornecer características funcionais diferenciadas (SUTHAR; DAS, 1996). As sementes são consideradas uma iguaria e são consumidas também na forma de farinha, apresentando características similares às nozes quanto ao sabor (PROTA, 2012). Industrialmente é utilizada na extração de óleos, empregados na indústria de alimentos, farmacêutica e cosmética (AL-KHALIFA, 1996).

3.1.2.1. Características das sementes de melancia

A melancia possui cerca de 10 a 12% de sementes em relação à massa (SUTHAR; DAS, 1996). As sementes apresentam forma elipsoidal (Figura 1) com uma cobertura externa composta por celulose e um núcleo rico em óleo, proteínas e amido (SUTHAR; DAS, 1996). O endosperma (núcleo) representa entre 48 e 75% da massa das sementes (ZIYADA; ELHUSSIEN; MEDANI, 2008).

Figura 1 – Exemplo do formato e dimensões (mm) das sementes de melancia e seu endosperma.



Fonte: Suthar e Das (1997)

3.1.2.2. Composição das sementes de melancia

A composição centesimal das sementes apresenta grandes variações sendo influenciada por diversos fatores, tais como origem, condições climáticas, solo e variedade (JORGE; DA SILVA; MALACRIDA, 2015). Na Tabela 1, pode-se observar a composição centesimal de diferentes variedades de sementes de melancia.

Tabela 1 – Composição das sementes de melancia segundo dados bibliográficos.

Característica (%)	Nyam et al. (2009b)[1]	Al-Khalifa (1996)[2]
Umidade	6,0	3,14
Proteína bruta	24,5	24,5
Extrato etéreo	30,5	20,0
Fibra bruta	33,1	5,25
Cinzas	2,6	2,0
Carboidratos totais	3,3	45,10

Nota: [1]Valores determinados incluindo o peso da casca, [2]valores determinados sem o peso da casca.

3.1.3. Óleo da semente de melancia

As sementes de melancia são utilizadas artesanal e industrialmente na obtenção de óleos para consumo humano e produtos cosméticos, devido a suas propriedades funcionais (VERMAAK et al., 2011). De acordo com Rai, Mohanty e Bhargava (2015) o óleo de sementes de melancia apresenta atividade antioxidante e pode gerar diferentes benefícios na saúde como a prevenção de enfermidades crônicas, como a diabetes, doenças cardiovasculares e obesidade.

3.1.3.1. Compostos bioativos de óleos de melancia

A melancia é utilizada como planta medicinal em culturas africanas e asiáticas, devido à presença de vários compostos com atividade fito-química (SIMPSON; MORRIS, 2014). Dentre estas propriedades podem-se mencionar, as atividades diurética, purgativa (GHOSH et al., 2013), no tratamento de infeções urinárias (VARGHESE et al., 2013), gonorreia, leucorreia (LUCKY et al., 2012) e hiperplasia prostática (OLAMIDE; OLAYEMI, 2011). Adicionalmente Ghosh et al. (2013), reportaram que o óleo de sementes de melancia apresenta atividade antimicrobiana contra o crescimento de bactérias como *Escherichia coli, Staphylococcus aureus,*

Pseudomonas aeruginosa, *Enterococcus faecalis* e *B. subtilis*. Na Tabela 2 pode-se observar alguns exemplos das principais atividades funcionais atribuídas ao óleo de sementes de melancia.

Oelschlägel, Menzel e Speer (2012) reportaram que o óleo de sementes de melancia apresentou em sua composição fitoesteróis, como o β-sitoesterol (485,49 mg/100g), campesterol (130,41 mg) e estigmasterol (25,87 mg/100 g). Além disso, contem ácidos fenólicos como o ácido gálico, protocatecuico, *p*- hidroxibenzóico, vanillico, cafeico, siríngico, *p*-cumarico e ácido ferúlico (NYAM et al., 2009a).

Tabela 2 – Exemplos de propriedades funcionais dos óleos de sementes de melancia.

Propriedades funcionais	**Benefícios ou atividade**	**Referencias**
Antioxidante	Atividade antirradical contra DPPH•	Acar et al. (2012)
Antioxidante	Atividade antirradical contra DPPH•, peroxido de hidrogênio e oxido nítrico	Rahman e Manjula (2013)
Antioxidante	Atividade antirradical contra DPPH•	Jorge, Da Silva e Malacrida (2015)
Antioxidante	Atividade antirradical contra DPPH• e baixa atividade citotóxica	Atolani et al. (2012)
Antimicrobiana	Atividade antimicrobiana contra *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterococcus faecalis*	Ghosh et al. (2013)
Anti-úlcera	Inibição de ulceras em (~72%) em ratos	Lucky et al. (2012)
Anti-inflamatório	Diminuição significativa do alongamento da próstata e vesícula seminal em ratos	Olamide e Olayemi (2011)

3.1.3.2. Propriedades dos óleos de sementes de melancia

As propriedades físico-químicas do óleo de sementes de melancia são apresentadas na Tabela 3. De acordo a sua composição, o óleo de sementes de melancia apresenta propriedades similares aos obtidos com oleaginosas como o girassol, linhaça e soja (MOADDABDOOST; SAFE, 2010).

Dentre as propriedades físico-químicas, o índice de refração, relacionado com o peso molecular médio e grau de insaturação dos ácidos graxos, é utilizado na classificação de óleos de identidade desconhecida (NYAM et al., 2009a).

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas do óleo de sementes de melancia.

Propriedades	Mariod et al. (2009)	Moaddabdoost e Safe (2010)	Vermaak et al. (2011)	Falade e Obuseh (2014)
Índice de refração (25°C)	1,43	1,47	1,47	-
Índice de saponificação (mg KOH/g de óleo)	-	200	173,2-204	172
Índice de iodo (g de Iodo/100 g de óleo)	112,7	156	119,8-125	197,1
Índice de acidez (mg KOH/g de óleo)	2,2	2,4	1,1-5,1	1,8
Índice de peróxidos (Meq O_2/kg de óleo)	4,1	3,24	2,30-7,51	8,4
Matéria insaponificável	0,8	3	-	1,2

O índice de refração do óleo de sementes de melancia é similar ao encontrado nos óleos de soja, e outros óleos vegetais, indicando a presença de ácidos graxos insaturados. O índice de iodo varia entre 120 e 150 (Tabela 3), indicando alta quantidade de ácidos graxos insaturados e boas propriedades à absorção ao oxigênio (RAZIQ et al., 2012).

O índice de saponificação (IS) do óleo de sementes de melancia, de acordo com Knothe (2002), representa a massa molar média dos ácidos graxos do óleo, sendo que valores altos indicam uma proporção maior de ácidos graxos de baixo peso molecular. Essien e Eduok (2013) observaram valores de IS = 220 mg KOH/g de óleo, sendo que foram maiores aos reportados para azeites de oliva (IS: 185-196 mg KOH/g de óleo), indicando uma proporção maior de ácidos graxos de baixo peso molecular.

Em relação ao perfil de ácidos graxos (Tabela 4), o óleo de sementes de melancia apresenta elevado teor de ácidos graxos insaturados, sendo que os ácidos oleico e linoleico representam de 62 a 64% dos ácidos graxos do óleo.

Tabela 4 – Composição em ácidos graxos (g/100g de óleo) do óleo de sementes de melancia.

Ácidos graxos	**Al-Khalifa (1996)**	**Nyam et al. (2009b)**	**Moaddabdoost e Safe (2010)**
$C_{16:0}$	11,91	12,4	11,36
$C_{16:1}$	0,24	-	-
$C_{18:0}$	9,2	7,5	7,04
$C_{18:1}$	15,4	17,1	13,25
$C_{18:2}$	62,4	63,1	68,3
$C_{18:3}$	0,1	1,1	-
$C_{20:0}$	0,1	0	-
$C_{20:1}$	-	0,3	-
$C_{22:1}$	0,1	-	-
Saturados	21,3	19,9	18,4
Monoinsaturados	15,74	17,3	-
Poli-insaturados	62,5	64,3	-
Insaturados totais	78,24	81,6	81,55

De acordo com Vermaak et al. (2011) o óleo de sementes de melancia pode ser utilizados na elaboração de saladas, produção de margarinas e na cocção de

alimentos, pois possuem altas concentrações de ácido linoleico que é um nutriente importante na nutrição humana. Além do ácido linoleico, o ácido oleico representa 15% da composição dos ácidos graxos do óleo de sementes de melancia, representando uma boa fonte de ácidos graxos ômega 6 e 9.

De acordo com Moaddabdoost e Safe (2010), dentre os principais ácidos graxos saturados presentes no óleo de sementes de melancia, o palmítico e o esteárico são os majoritários, sendo encontrados em proporções similares no óleo de soja (11 e 4%, respectivamente).

3.1.3.3. Extração de óleos das sementes de melancia

De um modo geral, o óleo de sementes de melancia são extraídos utilizando-se processos mecânicos e extração sólido-liquido tipo Soxhlet com solventes orgânicos, como hexano (RAZIQ et al., 2012), heptano (JARRET; LEVY, 2012), éter de petróleo (BADIFU, 1991; ESSIEN; EDUOK, 2013) e misturas clorofórmio com metanol (AL-KHALIFA, 1996).

As diferentes técnicas de extração variam principalmente em relação às condições de pressão e temperatura. Na Tabela 5 podem-se observar alguns exemplos das metodologias reportadas na literatura.

Ajibola et al. (1990) reportaram que a extração de óleo de sementes de melancia através de pressão hidráulica permitiu obter óleos com boas caraterísticas de qualidade. Os autores reportaram rendimentos de 17%, aplicando pressões de 25 MPa e aquecimento a 100°C.

Tabela 5 – Exemplos de técnicas utilizadas na extração de óleos de sementes de melancia.

Pré-tratamento	Condições de extração	Rendimento (%)	Referências
Secagem (6-15 %H) e moagem (1,10-1,85 mm)	Pressão mecânica 25 MPa, 70-130°C, 5-20 min	17-25	Ajibola et al. (1990)
Sementes descascadas e moídas	Método de Folch a frio, misturas metanol clorofórmio (2:1)	21-24	Al-Khalifa (1996)
Moagem e secagem 105°C, 1,5 h	Soxhlet, 40-60°C, éter de petróleo, 8h	-	Badifu (1991)
Secagem e moagem	Soxhlet, hexano, 6h	28-35	Raziq et al. (2012)
Secagem e moagem	Maceração, agitação, heptano, 24 h	~23	Jarret e Levy (2012)
Secagem (60°C) e moagem	Soxhlet, 40-60°C, éter de petróleo	~57	Essien e Eduok (2013)
Secagem e moagem	Soxhlet, 60-80°C, éter de petróleo, 6 h	~27	Mariod et al. (2009)
Sementes descascadas e moídas	Agitação, hexano, 40-60°C	50	Moaddabdoost e Safe (2010)
Secagem (60°C), 24 h	Pressão mecânica (Expeller).	~22	Conto et al. (2011)
Sementes descascadas e moídas	CO_2 supercrítico, 60°C, 400 bar, 15 g/min, 10% etanol	~52	Rai, Mohanty e Bhargava (2015)

Em relação aos sistemas de extração sólido-líquido, Mariod et al. (2009) obtiveram rendimentos próximos a 25% utilizando-se sementes de diferentes variedades de melancia e utilizando-se como solvente o éter de petróleo e um extrator tipo Soxhlet.

Além disso, recentemente Rai, Mohanty e Bhargava (2015) obtiveram rendimentos de aproximadamente 52% utilizando tecnologia de extração com fluidos supercríticos.

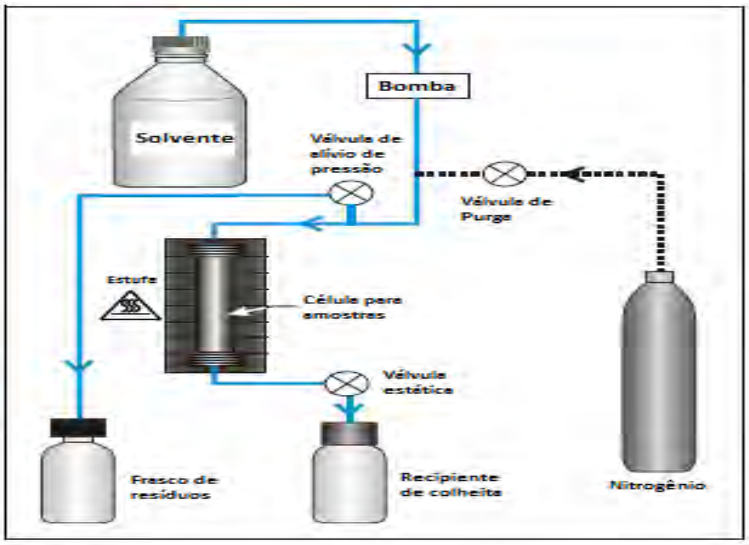
Adicionalmente, Górnaś, Soliven e Segliņa (2015) verificaram que a extração de óleo de sementes de melancia utilizando-se hexano como solvente, sob condições de sonicação, permitiu obter óleos com alto conteúdo de vitamina E (111,01 mg/100g de óleo). Entretanto, os autores não reportaram os rendimentos totais de óleo extraído.

3.2. Extração com líquidos pressurizados (PLE)

A PLE é uma técnica de extração que emergiu como uma alternativa às técnicas de extração convencionais, como a maceração e percolação, oferecendo algumas vantagens em relação ao tempo de extração, rendimento e consumo de solvente (KAUFMANN; CHRISTEN, 2002). A PLE utiliza solventes orgânicos a elevadas pressões e temperaturas para aumentar a eficiência do processo, reduzindo a viscosidade e aumentando a difusividade do solvente, o que produz uma redução do tempo de extração e a degradação térmica (KAUFMANN; CHRISTEN, 2002; OLIVEIRA et al., 2014).

Na Figura 2 pode-se observar um esquema do processo de extração com líquidos pressurizados. De acordo com Kaufmann e Christen (2002) a PLE é uma técnica de extração sólido-líquido onde as amostras são colocadas em uma célula de aço inox, que posteriormente é preenchida com um solvente e aquecida em uma faixa de temperatura de 50 a 200°C. O processo de aquecimento gera a expansão do solvente provocando um aumento da pressão (500-3000 psi). Assim, visando-se prevenir o aumento excessivo da pressão na célula, uma válvula de pulsos estáticos é instalada, mantendo a pressão constante (KAUFMANN; CHRISTEN, 2002).

Figura 2 – Processo de extração utilizando-se líquidos pressurizados.



Fonte: Scientific (2011)

Conforme Richter e Raynie (2012) o tempo total de extração é geralmente inferior a 15 min e o volume de solvente utilizado 1,5 vezes o volume da célula de extração, sendo os extratos liberados nos frascos de colheita. Após o processo de extração todo o solvente é recuperado através de uma passagem de um gás comprimido (RICHTER; RAYNIE, 2012).

A extração com líquidos pressurizados (PLE) tem sido utilizada na obtenção de óleos vegetais com diferentes rendimentos e características diferenciadas em comparação aos óleos obtidos com técnicas convencionais. A PLE apresenta alta versatilidade e oferece a possibilidade de utilizar solventes polares para a extração de compostos com caraterísticas hidrofóbicas (tais como lipídeos, pigmentos e vitaminas) (CARABIAS-MARTÍNEZ et al., 2005).

Pronyk e Mazza (2009) reportaram que os líquidos pressurizados apresentam alta versatilidade, pois as propriedades dos solventes como a densidade, difusividade e constante dielétrica podem ser controladas variando-se a pressão e a temperatura de extração, assim, pode-se controlar a seletividade e o poder de solvatação dos

solventes. Na Tabela 6 pode-se observar alguns exemplos de pesquisas, nos quais esta técnica foi utilizada para a obtenção de óleos vegetais.

Tabela 6 – Exemplos de óleos vegetais produzidos utilizando-se o processo de extração com líquidos pressurizados.

Matriz	**Pré-tratamento**	**Condições de extração**	**Rendimento (%)**	**Referencia**
Gérmen de trigo	Sem preparo	n-hexano, P* = 10 MPa, 135°C, 1 ciclo de 5 min	~11,5	Dunford e Zhang (2003)
Semente de linhaça	Moagem (d = 474 um)	n-hexano, P = 10,34 kPa, 100°C, 1 ciclo de 5min	41,90	Khattab e Zeitoun (2013).
Sementes de uva	Secagem 100°C, moagem (d = 140 um)	Diclorometano, P = 1500 psi, 100°C, 3 ciclos de 30 min	~13	Freitas et al. (2013).
Amaranthus spp	Moagem (d = 230-1000 um)	Hexano, P =10 MPa, 30-110°C, 3 ciclos de 5-15 min	12-14	Kraujalis et al. (2013)
Amygdalus scoparia	Sem pré-tratamento	Hexano, P = 10 MPa, 50-150°C, 1 ciclo de 5-15 min	41-45	Balvardi et al., (2015)
Canola	Moagem (d = <2000 um)	Hexano, P = 1500 psi, 80-120°C, 1 ciclo de 40-90 min	21-43	Iohani, Fallahi e Muthukumarappan (2015)
Sorgo	Moagem (d = 87 um)	Cloreto de metileno, P = 1000 psi, 50°C, 3 ciclos de 10 min	3-4	Moreau et al. (2016)
Milho	Moagem (d = 87 um)	Cloreto de metileno, P = 1000 psi, 50°C, 3 ciclos de 10 min	~8	Moreau et al. (2016)

Nota: d = diâmetro, P = Pressão.

3.3. Emulsões

As emulsões são preparações farmacêuticas, cosméticas ou alimentícias, descritas como sistemas heterogêneos, termodinamicamente instáveis, constituídos por uma fase dispersa e por uma fase contínua, por exemplo óleo em água (BERTON-CARABIN; SCHROËN, 2015).

De acordo com Xiao, Li e Huang (2016) a estabilização das emulsões pode ser realizada por surfactantes de baixo peso molecular ou através de macromoléculas anfifílicas (algumas proteínas e polissacarídeos). De acordo com Berton-Carabin e Schroën (2015), existem dois mecanismos de estabilização de emulsões: o primeiro está relacionado com agentes que aumentam a viscosidade da fase continua da emulsão, diminuindo o cremeamento das gotas e a velocidade de coalescência e floculação e o segundo mecanismo está relacionado com moléculas anfifílicas que apresentam afinidade com ambas duas fases (polares e apolares).

3.3.1. Mecanismos de desestabilização das emulsões

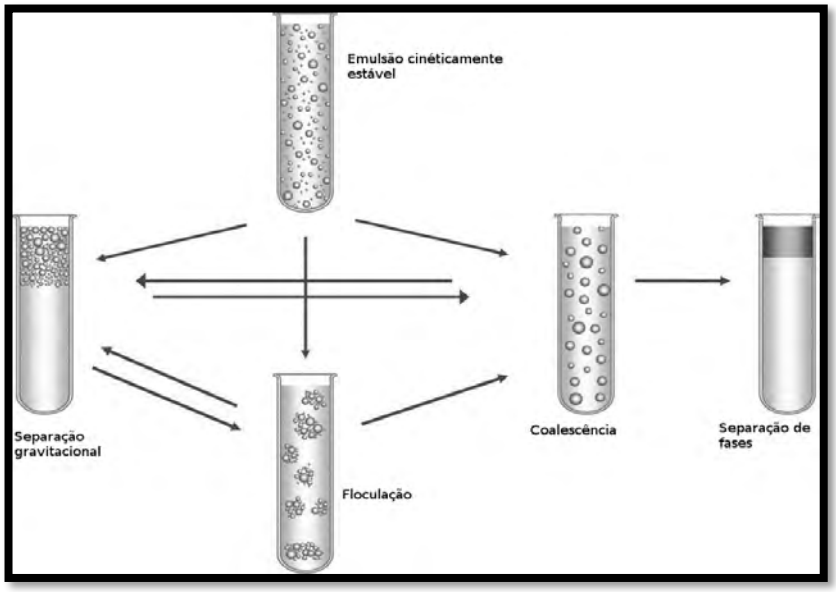
Segundo McClements (2015) a estabilidade de uma emulsão é definida como a habilidade de resistir alterações nas propriedades físico-químicas durante o armazenamento. As emulsões podem ser desestabilizadas por uma variedade de mecanismos físico-químicos, que incluem separação gravitacional (cremeamento/sedimentação), floculação, coalescência e envelhecimento de Ostwald (Figura 3).

A separação gravitacional é um processo que se caracteriza pela migração das gotículas da fase dispersa para a parte superior da emulsão (cremeamento), pois estas apresentam menor densidade que a fase continua. Adicionalmente, pode

acontecer sedimentação, ou seja, precipitações das partículas, na parte inferior do meio (MCCLEMENTS, 2007).

A floculação é o processo onde duas ou mais gotículas se aglomeram, mas conservando sua integridade individual (MCCLEMENTS, 2015). A coalescência é um processo onde duas ou mais gotículas se aglomeram para formar uma gota de tamanho maior (MCCLEMENTS, 2007). Finalmente a estabilidade das emulsões pode ser afetada pelo processo de envelhecimento de Ostwald, onde gotas maiores aumentam seu tamanho em detrimento de gotículas menores, devido ao transporte de massa do material da fase dispersa através da fase continua (MCCLEMENTS, 2007).

Figura 3 – Mecanismos de desestabilização das emulsões.



Fonte: Mcclements (2015).

3.3.2. Estabilização de emulsões utilizando partículas

As emulsões estabilizadas com partículas, algumas vezes denominadas emulsões Pickering, consistem de gotas da fase dispersa cobertas por uma camada de partículas sólidas (Figura 4). Segundo Chevalier e Bolzinger (2013) as emulsões

Pickering retêm as propriedades básicas das emulsões clássicas estabilizadas por surfactantes, no entanto, apresentam maior resistência à coalescência. Conforme Xiao, Li e Huang (2016) os requerimentos necessários para que uma partícula forme emulsões, podem ser resumidos como segue:

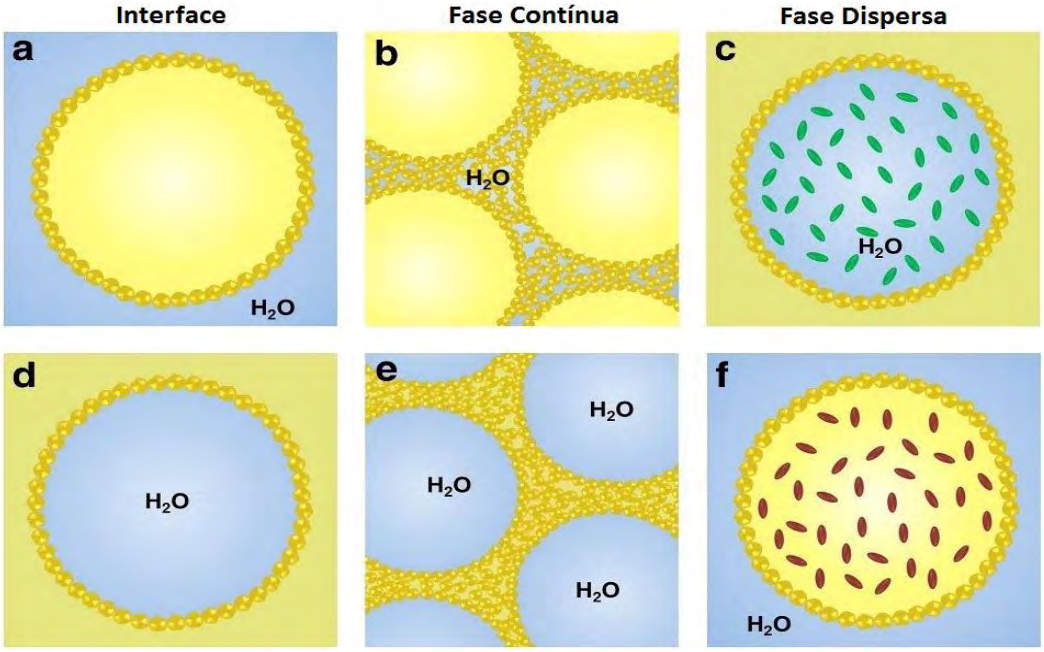
a) As partículas devem ser parcialmente umectadas pela fase continua e dispersa, no entanto, não deve ser solúvel em qualquer uma das fases.

b) As partículas devem preservar a capacidade de umedecimento adequada para obter eficiência na absorção da interfase.

c) O tamanho das partículas deve ser substancialmente menor do que o tamanho das gotas da emulsão.

De acordo com Berton-Carabin e Schroën (2015) dentre as partículas utilizadas para estabilizar emulsões destacam-se as partículas inorgânicas (como os derivados de sílica), carboidratos, proteínas e lipídeos.

Figura 4 – Localização das partículas em emulsões tipo Pickering. (a, d) na interface; (b, e) na fase contínua e (c, f) na fase dispersa.



Fonte: Lam, Velikov e Velev (2014).

As partículas derivadas de amido modificado representam a maior categoria de partículas com maior potencial de uso na indústria de alimentos. Os amidos de várias origens biológicas são geralmente modificados por reações de derivatização com anidrido octenil succínico (OSA) (DOKIĆ; KRSTONOŠIĆ; NIKOLIĆ, 2012). Outras partículas incluem celulose micro cristalina, quitina, alginato e fibras (LAM; VELIKOV; VELEV, 2014).

Por outro lado, diferentes classes de proteínas têm sido utilizadas satisfatoriamente na estabilização de emulsões tipo Pickering. As proteínas podem ser obtidas de diferentes fontes (principalmente proteínas de origem vegetal e proteínas lácteas), sendo as proteínas hidrofóbicas como a zeína e frações de proteínas de soja as mais utilizadas (LAM; VELIKOV; VELEV, 2014).

De acordo com Berton-Carabin e Schroën (2015), também são utilizadas moléculas lipídicas ou lipofílicas (fitoesterois, flavonoides e lactitato). A dispersão destes compostos como partículas em meios aquosos pode ser obtida através de agitação mecânica, que pode ser combinada com altas temperaturas.

3.4. Filmes à base de amido

Os amidos são polímeros produzidos naturalmente por plantas na forma de grânulos e representam a reserva energética dos vegetais, estando presentes em maiores concentrações em raízes, tubérculos e cereais (BEMILLER; WHISTLER, 2009). Os grânulos de amido variam em relação à composição e forma (dependendo da fonte), mas em geral são compostos por um polímero linear chamado amilose (na maioria dos casos aproximadamente 20% do granulo), unido a outro polímero ramificado denominado amilopectina (JANSSEN; MOSCICKI, 2009). O amido é amplamente utilizado para aumentar a viscosidade e melhorar a estabilidade de

emulsões, na elaboração de produtos cárneos, panificação e na produção de materiais biopoliméricos (HE; LIU; THOMPSON, 2013).

O amido é uma molécula capaz de formar materiais biodegradáveis de baixo custo (GARCIA; MARTINO; ZARITZKY, 2000). De acordo com Stading, Rindlav-Westling e Gatenholm (2001) a produção de filmes envolve a gelatinização das moléculas de amido e a incorporação de plastificantes (glicerol, sorbitol ou poli etilem glicol) para conferir mobilidade à matriz polimérica. Os plastificantes, são capazes de reduzir as forças intermoleculares entre cadeias poliméricas conferindo flexibilidade em função do aumento do volume livre (MATHEW; DUFRESNE, 2002; LAOHAKUNJIT; NOOMHORM, 2004).

O amido é um polímero natural que possui ampla versatilidade podendo ser modificado por meio de tratamentos físicos e químicos ou uma combinação destes (IMAM; GORDON, 1995; BRIASSOULIS, 2004). As modificações químicas envolvem a introdução de grupos funcionais na molécula através de reações de derivatização (esterifação, eterificação e reticulação), ou reações de decomposição (hidrólises ácida ou enzimática e oxidação) (LÓPEZ; GARCÍA; ZARITZKY, 2008). Na Tabela 7 pode-se observar alguns exemplos de amidos modificados na produção de materiais poliméricos com diferentes caraterísticas.

De acordo com Singh, Kaur e Mccarthy (2007), os amidos modificados por derivatização são obtidos por eterificação ou esterificação com reagentes como o oxido de propileno e o anidrido acético. De acordo com os autores, esta modificação confere ao amido alta claridade e viscosidade e baixa tendência à retrogradação.

Dentre os amidos derivatizados, podem-se mencionar aos acetilados; preparados por reação aquosa entre o amido e anidrido acético (BEMILLER; WHISTLER, 2009).A acetilação é uma modificação química que adiciona grupos ésteres de acetila ao

amido pela reação com anidro acético o acetato de vinilo (MASON, 2009). A introdução destes grupos funcionais provoca alterações nas propriedades físicas e químicas, como a redução da temperatura de gelatinização, aumento do grau claridade em pastas e aumento da resistência à retrogradação (SUN; ZHANG; MA, 2016).

De acordo com Fringant, Desbrières e Rinaudo (1996) a acetilação de amidos de trigo forma filmes altamente homogêneos, com alta estabilidade térmica e com capacidade de reagir com compostos hidrofóbicos. Sendo também reportado que o processo melhora as propriedades mecânicas e a hidrofobicidade (CHANDRA; RUSTGI, 1998).

Além da acetilação, são utilizadas outras técnicas de modificação para melhorar as características físico-químicas do amido. A reticulação, é uma modificação realizada através da reação entre o amido com reagentes químicos (oxicloreto de sódio, trimetafosfato de sódio e ácidos, adipico e epicloridrico), resultando na formação de ligações intermoleculares no amido (LÓPEZ; GARCÍA; ZARITZKY, 2008). Assim, os amidos reticulados, apresentam modificações da cristalinidade do granulo o que pode melhorar sua resistência a tratamentos térmicos e condições de alta acidez (SINGH; KAUR; MCCARTHY, 2007).

A reticulação dos amidos reforça as ligações que agem como ligações nas moléculas, modificando as propriedades de pasta, de inchamento dos grânulos e assim alterando a textura e reologia (KIM et al., 1994).

Gutiérrez et al. (2015) reportaram que a modificação de amido de mandioca por reticulação reforça a estrutura do amido, resultando em filmes com maior tensão à ruptura e maior elasticidade comparado com os filmes produzidos com amidos nativos. Além disso, He, Liu e Thompson (2013) reportaram que filmes produzidos com amido

de batata modificados por reticulação apresentam maior hidrofobicidade comparados com aqueles produzidos com amidos nativos. No entanto, Woggum, Sirivongpaisal e Wittaya (2014) reportaram reduzida flexibilidade e baixa transparência em filmes elaborados com amidos de arroz reticulados.

Tabela 7 – Exemplos de amidos modificados utilizados na produção de filmes biodegradáveis.

Fonte	Tipo de modificação	Agente	Efeito nas propriedades	Referências
Mandioca	Reticulação	Ácido cítrico	Redução da permeabilidade ao vapor de água	Seligra et al. (2016)
Mandioca e Inhame	Reticulação	Trimetafosfato de sódio	Aumento da elongação e permeabilidade ao vapor de água	Gutiérrez et al. (2015)
Batata	Reticulação	Luz UV	Aumento da hidrofilicidade dos filmes	He, Liu e Thompson, (2013)
Milho	Acetilação	Álcool poli-vinilico	Aumento da molhabilidade dos filmes e redução da tensão à ruptura	Isotton et al. (2015)
Arroz	Acetilação	Ácido acético anidro	Redução da tensão à ruptura e aumento da elongação	Colussi et al. (2016)
Sorgo	Acidificação e oxidação	Ácido lático e cloro ativo	Aumento da tensão à ruptura e da permeabilidade ao vapor de água	Biduski et al. (2017)

3.4.1. Matrizes biodegradáveis à base de amido e substancias hidrofóbicas

Devido à alta hidrofilicidade dos polímeros utilizados na produção de filmes, compostos hidrofóbicos são incorporados visando a redução da solubilidade e

permeabilidade ao vapor de água. No entanto, a incorporação de compostos hidrofóbicos na matriz representa um desafio devido à pouca compatibilidade das moléculas utilizadas na produção de filmes com estes compostos. As técnicas de incorporação de moléculas apolares em matrizes a base de hidrocoloides incluem a formação de emulsões com incorporação de agentes tensoativos que resultam na formação de soluções com relativa estabilidade entre a fase apolar (geralmente lipídeos) e os hidrocoloides (GALUS; KADZIŃSKA, 2015a).

Jiménez et al. (2012) verificaram que a incorporação de lipídios em filmes à base de amido pode modificar efetivamente as propriedades dos mesmos, reduzindo a permeabilidade ao vapor de água. De acordo com Garcia, Martino e Zaritzky (2000), a incorporação de óleos de girassol em altas concentrações em filmes de amido de milho afetou negativamente as propriedades de barreira ao vapor de água, sendo a migração destes compostos na superfície do filme.

Na Tabela 8, pode-se observar alguns exemplos de incorporação de compostos hidrofóbicos em filmes à base de amido. De acordo com Pérez-Gago e Rhim (2013), os filmes compostos por hidrocoloides e compostos hidrofóbicos podem ser produzidos em forma de bicamadas ou em forma de emulsões. Nos filmes bicamada, uma camada de compostos hidrofóbicos é colocada na superfície dos filmes já formados com proteínas ou carboidratos. Enquanto aos filmes produzidos em forma de emulsão, a fase lipídica é dispersa e encapsulada na matriz de hidrocoloides (PÉREZ-GAGO; RHIM, 2014).

Os monoacil glicéridos tem sido usados na formulação de filmes à base de amidos para reduzir a permeabilidade ao vapor de água, mas apresentam a desvantagem de afetar a espessura do material (PETERSSON; STADING, 2005). Adicionalmente, a

incorporação deste tipo de substancias pode afetar negativamente a transparência, força de tensão e a estabilidade térmica (SAIAH et al., 2009).

Tabela 8 – Exemplos de filmes biodegradáveis a base de amido com incorporação de compostos hidrofóbicos.

Amido	Composto hidrofóbico	Forma de aplicação	Efeito	Referencia
Batata	Acetem	Emulsão	Redução da permeabilidade ao vapor de água e da tensão dos filmes.	Petersson e Stading (2005)
Ervilha	Cera de abelha	Emulsão	Redução da permeabilidade ao vapor de água, a tensão e elongação	Han et al. (2006)
Acetilado de mandioca	Óleos de buriti, macaúba e pequi	Emulsão	Forneceram efeito plastificante e estabilidade térmica aos filmes produzidos	Schlemmer e Sales (2009)
Mandioca	Ácido esteárico	Emulsão	Diminuição da solubilidade e permeabilidade ao vapor de água. Aumento da força de tensão dos filmes	Schmidt-Hansberg et al. (2011)
Milho	Ácidos oleico, palmítico e esteárico	Emulsão	Afetou a formação de zonas cristalinas na microestrutura, mas não teve efeito significativo sobre a hidrofobicidade	Jiménez et al. (2013)
Mandioca	Ácido esteárico/ cera de carnaúba	Emulsão	Diminuição da solubilidade e permeabilidade ao vapor de água dos filmes	Chiumarelli e Hubinger (2014)
Milho com alto conteúdo de amilose	Ceras de abelha, carnaúba e candelilla	Emulsão	Aumento da hidrofobicidade da superfície dos filmes	Muscat et al. (2014)
Arroz	Fosfolipídios	Emulsão	Reorientação dos grupos polares na superfície do filme, aumento da hidrofilicidade	Wiacek e Dul (2015)
Milho	Óleo de girassol	Nano-laminação	Melhora nas propriedades de barreira ao vapor de água, melhora na tensão na ruptura	Slavutsky e Bertuzzi (2015)
Trigo	Óleo de linhaça	Laminação (amido-óleo-amido)	Redução da permeabilidade ao vapor de água e oxigênio dos filmes e aumento da hidrofobicidade da superfície	Basiak, Debeaufort e Lenart, (2016)
Mandioca	Óleo de abacate	Emulsão	Redução da matéria total solúvel e a permeabilidade ao vapor de água	Dalle Mulle Santos et al (2016)

A incorporação de compostos hidrofóbicos em filmes a base de amido também pode fornecer um efeito plastificante, além de produzir filmes com alta homogeneidade (SCHLEMMER; SALES, 2009). Schmidt et al. (2013), estudaram a incorporação de ácido esteárico em filmes de amido e glicerol, verificaram que a incorporação do ácido graxo reduziu a permeabilidade ao vapor de água e a solubilidade. De maneira similar, a incorporação de triglicerídeos em blendas compostas por amido e polímeros sintéticos (butileno adipato co-teftalato), provocou a redução da permeabilidade ao vapor de água (BRANDELERO; GROSSMANN; YAMASHITA, 2013).

3.4.2. Compostos bioativos incorporados em filmes de amido

Trabalhos recentes envolvem a incorporação de agentes antimicrobianos e antioxidantes em filmes à base de amido. Na Tabela 9 pode-se observar alguns exemplos destes estudos que incorporam compostos ativos em matrizes de amido.

De forma geral, a incorporação de óleos essenciais confere atividade antimicrobiana e melhora as propriedades mecânicas. Ghasemlou et al. (2013), reportaram que filmes à base de amido com a adição de óleos de *Zataria multiflora Boiss* ou *Menta pulegium* apresentaram atividade antimicrobiana contra *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*.

A incorporação de substâncias ativas além de ter efeito antimicrobiano, pode conferir aos filmes atividade antioxidante, sendo uma alternativa para preservar compostos de importância nutricional presentes nos alimentos (vitaminas, ácidos graxos e lipídeos) (SILVA-WEISS et al., 2013).

Tabela 9 – Exemplos de filmes de filmes à base de amido e compostos ativos.

Amido	Plastificante	Composto ativo	Efeito	Referencia
Mandioca	Glicerol	Extrato de alecrim	Atividade antioxidante e estabilidade de compostos polifenóis, barreira à luz UV	Halal et al. (2016)
Mandioca	Glicerol	Capsulas de Bixina	Atividade antioxidante em óleo de girassol embalado com o filme	Pagno et al. (2016)
Milho	Sorbitol	Nisina, ácido lático, arginato láurico	Atividade antimicrobiana contra *Brochonthrix thermoplacta*, *Listeria monocytogenes e Micrococcus aureus*	Sánchez-Ortega et al. (2016)
Milho	Glicerol	Lisozima isolado de proteína de ervilha	Atividade antimicrobiana contra *Listeria monocytogenes*	Fabra, Sánchez-González e Chiralt (2014)
Arroz	Glicerol	Óleo de coco e extrato de folhas de chá	Atividade antioxidante, barreira a microrganismos e aumento de vida prateleira em tomates	Das, Dutta e Mahanta (2013)
Mandioca	Glicerol	Cinamaldehido	Atividade inibitória sobre o crescimento de *P. commune*	De Souza et al. (2013)
Milho	Glicerol e sorbitol	*Zataria multiflora Boiss* ou *Menta pulegium*	Atividade antimicrobiana contra *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*	Ghasemlou et al. (2013)
Mandioca + HPMC	Glicerol	Nisina e sorbato de potássio	Atividade antimicrobiana contra *Listeria innocua* e *Zygosaccharomyces bailii.*	Basch et al. (2012)
Batata doce	Propilem-glicol	Aceite essencial de orégano	Atividade *antimicrobiana Salmonella Enteritidis, Escherichia coli O157:H7, e Listeria monocytogenes*	Ehivet et al. (2011)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Obtenção e acondicionamento da matéria-prima

Melancias da variedade *Rubi* foi adquirida no mercado local na cidade de Pirassununga. As melancias foram selecionadas de acordo às caraterísticas visuais (tamanho, cor uniforme e ausência de danos mecânicos). As sementes de melancia foram extraídas manualmente, selecionadas em relação ao tamanho e cor, e posteriormente acondicionadas até drenar o excesso de umidade, conforme à metodologia proposta por Wani et al. (2013). As sementes foram submetidas à secagem a 60 °C por 24 horas em uma estufa de circulação forçada (Marconi, MA 037, São Paulo, Brasil), conforme à metodologia de Das, Das e Suthar (2002). Posteriormente as sementes secas foram moídas e a granulometria foi padronizada (0,817 mm). Por fim foram embaladas e armazenadas sob refrigeração a 5 °C (DAS; DAS; SUTHAR, 2002).

4.2. Caracterização da matéria-prima

4.2.1. Determinação da composição centesimal

O pó de sementes de melancia foi caracterizado em relação ao conteúdo de umidade (AOAC, 1998a), nitrogênio total (AOAC, 1998b), conteúdo de gordura (AOAC, 1998c), fibra bruta (AOAC, 1998d) e cinzas (AOAC, 1998e).

4.2.2. Microestrutura das sementes em pó

A microestrutura dos grânulos do pó de semente de melancia foi analisada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura Tabletop Hitachi TM3030 (Hitachi Hight-Technology Corporation, Instruments Co., Ltd, Tokyo, Japan) a 5 kV.

4.3. Extração do óleo da semente

Visando-se otimizar as condições de extração, foi realizado um estudo cinético, onde foram avaliados os efeitos da temperatura e da dimensão do leito de extração (L) sobre o rendimento total do óleo extraído das sementes. As temperaturas estudadas foram 40, 60 e 80°C. Diferentes células de extração foram utilizadas, sendo o diâmetro a 2,8 cm para todas a células e os comprimentos variados (L_1 = 5,2; L_2 = 9,8 e L_3 = 15,8 cm).

As extrações foram realizadas utilizando-se um sistema de extração acelerada com solvente, ASE 150 (Dionex Corporation, Sunnyvale, CA, USA), (Figura 5), mantendo a razão massa/solvente constante (0,30g/mL). Foram utilizados oito ciclos de extração com renovação total de solvente, variando-se os tempos de extração (3, 6, 12, 18, 24, 30, 36 e 42 min). Neste estudo o etanol foi selecionado como solvente por ser GRAS (Generally Recognized as Safe).

Inicialmente, a célula foi preenchida com a amostra moída, logo o solvente adicionado na célula de extração e a temperatura ajustada, seguindo as condições do experimento. A pressão do sistema foi controlada a 1500 psi, o nitrogênio foi utilizado como gás de arrastre na fase de descarga da célula.

Visando evitar a presença de extrato remanescente na célula, após cada extração, a célula foi drenada completamente para a realização do próximo ciclo. Para finalizar o processo de extração, o solvente foi evaporado utilizando-se um evaporador IKA RV

05 (IKA-Werke; Staufen, Germany) a 40°C. Posteriormente, o rendimento foi determinado como sendo a relação entre a massa de extrato obtido pela massa de sementes acondicionadas no extrator de leito fixo.

Figura 5 – Sistema de extração acelerada com solvente (ASE 150).

Fonte: Própria autoria.

4.3.1. Avaliação da cinética da extração do óleo de sementes de melancia

A cinética de extração foi avaliada utilizando-se o modelo de Peleg (Eq. 1), conforme descrito por Bucić-Kojić et al. (2007).

$$C_t = \frac{t}{K_1 + K_2 t} \tag{1}$$

Onde: C_t é a concentração de óleo em um tempo "t", "K_1" é a razão constante de Peleg (min 100 g de sementes/g de óleo) e "K_2" é a constante de capacidade de Peleg (100 g de sementes/g de óleo).

A constante "K_1" está relacionada com a taxa de extração B_0 ao início da extração (g de óleo/100g min), no $(t = 0)$ como é mostrado na Eq. (2).

$$B_0 = \frac{1}{K_1} \quad (2)$$

A constante de capacidade de Peleg K_2 está relacionada com o rendimento máximo de extração "C_{sp}" (g de óleo/100g de sementes), definido na Eq. (3).

$$C_{sp} = \frac{1}{K_2} \quad (3)$$

4.4. Concentração de compostos fenólicos e atividade antioxidante

Em cada ciclo de extração foi determinado o conteúdo de fenólicos totais e atividade antioxidante, visando comparar o efeito das condições de extração na obtenção de compostos bioativos. As análises foram realizadas nos extratos obtidos depois de 0, 3, 6, 12, 18, 24, 30, 36 e 42 minutos de extração.

4.4.1. Concentração de compostos fenólicos totais

A concentração de compostos fenólicos totais foi determinada de acordo com Singleton; Orthofer; Lamuela-Raventós (1998), utilizando-se o reagente de Folin Ciocalteau. Uma alíquota de amostra de óleo (100 µL) foi dispersa em água destilada (2 mL) em seguida o reagente de Folin-Ciocalteau (1 mL) foi adicionado. A dispersão foi mantida em repouso por 3 min, em seguida foi incorporado carbonato de sódio (20%, 2 mL). A solução resultante foi homogeneizada utilizando-se um vortex (IKA Vortex 1, IKA-Werke Gmbh & Co.KG, Germany). As soluções obtidas foram armazenadas na ausência de luz à temperatura ambiente por 1 h, em seguida a absorbância foi determinada utilizando-se um espectrofotômetro (Biospectro, SP-22, São Paulo, Brasil) a 760 nm. O ácido gálico foi utilizado como padrão externo. Foi preparada uma curva de calibração com concentrações de ácido gálico entre 0 e 80 mg/L, sendo os resultados expressos em miligramas equivalentes de ácido gálico

(GAE) por grama de sementes. A determinação da concentração de compostos fenólicos totais foi realizada em triplicata.

4.4.2. Atividade antioxidante dos óleos de sementes de melancia

A atividade antioxidante foi determinada de acordo com Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995), utilizando-se o reagente -2,2-difenil-1-picril-hidrazila (DPPH•). Alíquotas dos óleos extraídos (1mL) foram adicionadas às soluções de DDPH• (3,0 mL, 40mg de DDPH•/L de etanol). Para cada óleo obtido, foram testadas diferentes concentrações (expressas em mg de extrato/L de solução). Uma alíquota dos extratos (1 mL) foi adicionada a 3,0 mL de uma solução etanolica de DPPH• (40 mg/L, diluída em etanol). A redução da absorbância foi determinada a 517 nm após o período de 90 min. O DDPH• (diluído em etanol) foi utilizado como padrão externo, sendo preparada uma curva de calibração com soluções na faixa de concentração entre 8 e 31 ppm. A atividade antirradical foi definida como a quantidade de extrato necessária para reduzir a concentração de DDPH• em um 50% (IC_{50}, mg/L). As analises foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro (Biospectro, SP-22, São Paulo, Brasil).

4.5. Produção de filmes biodegradáveis à base de amido e óleo de sementes de melancia

Os amidos de mandioca utilizados foram doados pela Cargill Agrícola S.A (São Paulo, Brasil) e pela Gemacom Tech (São Paulo, Brasil). Na Tabela 10 podem-se observar os amidos que foram utilizados na produção dos filmes.

Tabela 10 – Amidos de mandioca utilizados no desenvolvimento de filmes biodegradáveis.

Amido	Tipo de modificação	Fabricante
Amilogill 1500	Não modificado (ANM)	Cargill Agrícola S.A.
T13/271	Amido acetilado (AA)	Tate and Lyle
Amidomax 4500	Amido acetilado e reticulado (AAR)	Cargill Agrícola S.A.
T13/270	Amido reticulado (AR)	Tate and Lyle

4.5.1. Caracterização dos amidos

Foram realizadas caracterizações nas matérias primas utilizadas na elaboração dos filmes (Tabela 10), visando-se avaliar as características estruturais e propriedades térmicas (temperatura de gelatinização).

4.5.1.1. Determinação do grau de substituição

A determinação do grau de substituição foi realizada segundo a metodologia proposta por Sánchez-Rivera et al. (2013). Amostras dos amidos (1 g) foram dispersas em 50 mL de uma solução aquosa de etanol (75%). A dispersão foi mantida sob agitação magnética (agitador IKA-Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Germany) por 30 min a 50°C. Após este período a solução foi resfriada a temperatura ambiente até 25°C e em seguida foi adicionado hidróxido de potássio (0,5 M, 40 mL). Finalmente o excesso de NaOH foi titulado com HCL (0,5 M), utilizando-se fenolftaleína como indicador. Como branco foi utilizado amido de mandioca não modificação. A porcentagem de acetila foi calculada seguindo a Eq. (4) (SÁNCHEZ-RIVERA et al., 2013).

$$Ac(\%) = \frac{(V_{branco} - V_{amostra})M_{HCl}0,043}{m} 100 \qquad (4)$$

O grau de substituição foi calculado conforme à Eq. (5).

$$DS = \frac{162\,A_c}{4300 - 42\,A_c} \qquad (5)$$

Onde: V_{Branco} é o volume de HCl utilizado na titulação com a amostra de amido nativo; $V_{amostra}$ é o volume de HCl utilizados na titulação do AA, AAR e AR e A_c a porcentagem de acetila; M_{HCl} a molaridade do HCL, m é a massa de amostra e DS o grau de substituição.

4.5.1.2. FTIR dos amidos

A avaliação das ligações entre os grupos funcionais na molécula de amido foi realizada utilizando-se a técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. Foi utilizada a metodologia reportada por Diop et al. (2011) utilizando-se um espectrômetro Spectrum One (Perkin-Elmer Co., Norwalk, CT, USA). Os espectros dos amidos foram avaliados no comprimento de onda de 600 – 4000 cm^{-1}. Foram realizadas 25 varreduras por cada amostra.

4.5.1.3. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As análises de DSC foram realizadas de acordo com a metodologia proposta por Zhang et al. (2011) utilizando-se um DSC TA 2010 controlado pelo sistema TA 4000 (TA instruments, New Castle, DE, EUA). Foram preparadas dispersões de aproximadamente 10 mg de amostra em água destilada (umidade da dispersão de aproximadamente 70%). As dispersões foram acondicionadas em capsulas de alumínio (Perkin Elmer). As amostras foram aquecidas na faixa de 30 a 150°C utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min. A partir dos termogramas obtidos foi determinada a temperatura de gelatinização.

4.5.1.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microestrutura dos grânulos de amido foi analisada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura Tabletop Hitachi TM3030 (Hitachi Hight-Technology Corporation, Instruments Co., Ltd, Tokyo, Japan) a 5 kV, de acordo com a metodologia proposta por Han et al. (2013).

4.5.2. Produção dos filmes à base de amidos modificados

Os amidos de mandioca foram utilizados na elaboração de filmes biodegradáveis visando-se definir qual dos amidos apresenta melhores características em relação à capacidade de formação de filmes, propriedades mecânicas e hidrofobicidade.

Os filmes foram produzidos utilizando-se a técnica de casting. As concentrações de amido e plastificante (sorbitol) foram mantidas constantes em 4 g/100 g de solução filmogênica e 30 g/100 g de amido, respectivamente. A produção da solução filmogênica foi realizada de acordo com as seguintes etapas: solubilização do sorbitol em água destilada a temperatura ambiente, dispersão do amido nesta solução contendo plastificante, agitação magnética da dispersão usando um agitador C-MAG HS7 IKAMAG® (IKA-Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Germany) por 30 min à temperatura ambiente e aquecimento da dispersão de amido a 90°C (10 min) sob agitação magnética (IKA® C-MAG HS 7, Staufen, Germany). As soluções filmogênicas foram dispersas em placas de acrílico (12 × 12 cm) sendo a secagem (30°C por 24 h) realizada em estufa de circulação forçada (Marconi, MA 037, São Paulo, Brasil).

Para o controle da espessura dos filmes, a massa de solução filmogênica em relação a área da placa foi controlada. A espessura dos filmes, em posições aleatórias

(10 medidas) foi determinada utilizando-se um micrometro digital Mitutoyo (Mitutoyo micrometer, Tokyo, Japan).

Anteriormente às caracterizações, os filmes foram acondicionados por cinco dias em umidade relativa controlada de 58% (dessecadores contendo solução salina saturada de brometo de sódio) à temperatura de 25 ± 2°C.

4.5.2.1. Microscopia eletrônica de varredura

A estrutura da superfície e interna dos filmes produzidos foram avaliadas utilizando-se um microscópio de varredura eletrônica Tabletop Hitachi TM3030 (Hitachi Hight-Technology Corporation, Instruments Co., Ltd, Tokyo, Japan) a 5 kV. As amostras foram preparadas de acordo com o proposto por Andreuccetti, Carvalho e Grosso (2009). Os filmes foram acondicionados a 25 ± 2°C em dessecadores contendo sílica gel por um período de sete dias, após este periodo os filmes foram fraturados em nitrogênio líquido e as imagens das superfícies e estruturas internas foram obtidas.

4.5.2.2. Microscopia de força atómica

A superfície dos filmes foi estudada utilizando-se um microscópio de força atómica (AFM, Solver Next, NT-MDT, Russia). Amostras dos filmes (1 × 1 cm) foram fixadas no suporte, sendo obtidas três imagens tridimensionais da superfície de cada formulação (área 2500 μm^2). O tratamento das imagens foi realizado utilizando-se o programa Image Analysis 3.1.0.0. Os parâmetros estadísticos que descrevem a rugosidade da superfície dos filmes foram determinados de acordo com o método ASME B46.1 (ASME, 2009) utilizando o software Nova Px 3.2.0 conforme a Eq. (6 e 7).

$$R_a = \frac{1}{N}\sum_{J=1}^{N}|z_j| \quad (6)$$

$$R_q = \sqrt{(\sum_{J=1}^{N} z_J^2 / N)} \quad (7)$$

Onde: R_a é rugosidade média (média aritmética dos valores absolutos dos desvios da altura, em relação à média da superfície), R_q é a rugosidades média quadrática, N é o número de picos e z_J^2 é a altura dos picos à segunda potência, na área analisada.

4.5.2.3. Determinação do conteúdo de umidade

O conteúdo de umidade foi determinado após o acondicionamento dos filmes na umidade de 58% (soluções saturadas de NaBr), de acordo com Fabra et al. (2012). Amostras dos filmes (1g) foram acondicionadas em pesa-filtros e submetidas à secagem na temperatura de 60 ± 1°C (estufa de ventilação forçada Marconi – modelo MA 035, São Paulo Brasil) até massa constante e o conteúdo de umidade (g/100g de filme) foi determinado utilizando-se a Eq. (8):

$$\text{Conteúdo de umidade} = \frac{M_{inicial} - M_{final}}{M_{inicial}} 100 \quad (8)$$

Onde: $M_{inicial}$ e M_{final} são massa inicial (g) e final dos filmes (g), antes e depois do processo de secagem, respectivamente.

4.5.2.4. Grau de inchamento e matéria total solúvel

O grau de inchamento e a solubilidade dos filmes foi determinada de acordo à metodologia proposta por Yoon (2014). Discos do filme (2 cm de diâmetro) foram pesados e imersos em 50 mL de água destilada a 25 ± 2°C por 24 h. Após este período,

o excesso de água dos filmes foi removido e a massa determinada. O grau de inchamento foi calculado de acordo com a Eq. (9):

$$GI = \frac{M_f - M_i}{M_i} \quad (9)$$

Onde: GI é o grau de inchamento (g/g de filme), M_i = massa de filme anterior a imersão em água destilada (g) e M_f = massa do filme após 24 horas de imersão em água destilada (g)

A determinação da solubilidade foi realizada de acordo com o proposto por Yoon (2014). As amostras após 24 horas de imersão em água foram submetidas a secagem a 60°C utilizando-se uma estufa de ventilação forçada (Marconi – modelo MA 035, São Paulo Brasil). A matéria total solúvel foi determinada utilizando-se a Eq. (10):

$$S = \frac{M_i - M_s}{M_s} \quad (10)$$

Onde: M_i é a massa inicial do filme (g) antes da imersão e M_s é a massa dos filmes (g) após a secagem.

4.5.2.5. Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi determinada com gradiente de umidade relativa de 75%, de acordo com o método ASTM 96 (ASTM, 2013). Amostras dos filmes foram cortadas na forma de discos e fixadas nas células de permeabilidade. O sistema (célula + filme) foi acondicionado em um dessecador com umidade controlada (75%, solução salina saturada de cloreto de sódio) e armazenados em uma BOD (Marconi ® - Model MA415) na temperatura de 25 ± 2°C. O ganho de massa do sistema foi determinada utilizando-se uma balança semi-analítica (Adventurer Pro AV 4101; O-Haus Corp., Pine Brook, NJ; precisão de 0,001 g) por cinco dias, em

intervalos de 24h. A permeabilidade ao vapor de agua foi determinada utilizando-se a Eq. (11).

$$PVA = \frac{Wx}{tAP_0(RH_1 - RH_2)} \quad (11)$$

Onde: PVA = permeabilidade ao vapor de água (g mm/h m2 kPa); W/t = coeficiente angular da reta de ganho de massa do sistema em função do tempo (g/h); x = espessura do filme (mm); A = área da superfície exposta do filme (32,15 cm^2); P_0 = pressão de vapor da água pura a 25°C (P_0 = 3,169 kPa, Poling et al. (2008)); $(RH_1 - RH_2)$ = 75% (gradiente de umidade relativa utilizado nos experimentos) a 25°C.

4.5.2.6. Determinação do ângulo de contato e molhabilidade

A determinação do ângulo de contato e molhabilidade da superfície dos filmes foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Karbowiak, Debeaufort e Voilley (2006) utilizando-se um tensiômetro ótico Attension Theta Lite (Biolin Scientific AB, Sweden). Anteriormente às análises, os filmes foram acondicionados por 5 dias em dessecadores com umidade relativa controlada a 58% (solução salina saturada de brometo de sódio). Para a determinação do ângulo de contato (θ) o filme foi fixado na base do equipamento e uma gota (5 µL aproximadamente) de água deionizada foi depositada na superfície do filme. O ângulo de contato foi determinado utilizando-se o software do equipamento e calculado. O ângulo de contato (θ) foi determinado em função do tempo (t)

A molhabilidade foi avaliada por um período 300 s. Todos os filmes foram armazenados em um dessecador contendo solução salina de brometo de sódio (UR = 58 %) na temperatura de 25 ± 2°C previamente às analises × 5 dias. O efeito da evaporação, foi avaliado de acordo ao reportado por Kurek et al. (2014) utilizando-se

uma placa de alumínio, que é considerada totalmente impermeável ao vapor de água e a soluções aquosas.

A cinética do ângulo de contato foi avaliada utilizando-se um modelo experimental de decaimento exponencial de três parâmetros (Eq. 12) proposto por Farris et al. (2011).

$$\theta(t) = \theta_0 \exp(-kt^n) \quad (12)$$

Segundo Farris et al. (2011) a constante "k" está relacionada com a velocidade de variação de θ, o exponente "n" com o fenômeno envolvido durante o processo cinético (absorção ou espalhamento) e θ_0, é o ângulo de contato inicial.

4.5.2.7. Propriedades mecânicas

A tensão na ruptura (TR), elongação na ruptura (E) e o modulo elástico (ME) foram determinadas de acordo com a metodologia ASTM D882-02 (ASTM, 2009). Para a realização do teste de tensão, foi utilizado um texturômetro (modelo TA-TX plus, Stable Micro System, Surrey, Endgland). Amostras dos filmes foram cortadas (12 × 2,5 cm) e acondicionadas a 58% de umidade relativa (dessecadores contendo solução salina de brometo de sódio, 25 ± 2ºC) por 5 dias. Para a realização do teste, as amostras foram fixadas no probe "tensile grips" com uma separação de 100 mm. Todos os testes foram realizados utilizando-se e a velocidade de 1,0 mm/s. A TR e a E foram determinados utilizando-se o software do equipamento, através da curva de tensão *versus* elongação e o ME foi determinado como sendo o coeficiente angular da parte linear da curva de tensão *versus* elongação.

4.5.2.8. FTIR

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos após vinte e cinco varreduras na faixa de 600 e 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1}. Foi utilizado um espectrômetro Spectrum One (Perkin-Elmer Co., Norwalk, CT, USA) equipado com o acessório de reflexão total atenuada (ATR).

4.5.2.9. Difração de raios X

Os difratogramas dos filmes foram obtidos utilizando-se o Difratômetro Rigaku Miniflex 600 (Rigaku Co., Tokyo, Japan) operando a 30Kv e 20 mA. O ângulo de incidência (2θ) variou na faixa de 2 a 60°, sendo a taxa de varredura igual a 5°/min.

4.5.2.10. Propriedades térmicas

As temperaturas de fusão e transição vítrea dos filmes à base de amido foram determinadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) utilizando-se um DSC TA 2010 controlado por um modulo TA 5000 (TA Instruments, New Castle, DE, USA) de acordo com Sobral et al. (2001). Amostras dos filmes (10 ± 0,05 mg) foram armazenadas em um dessecador contendo solução salina saturada de brometo de sódio (58% de umidade relativa) a 25 ± 2°C por um período de 7 dias, após este período as células de alumínio foram hermeticamente seladas. As análises foram realizadas na faixa de temperatura de -150 a 150°C, foram realizadas duas varreduras e a taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/mim.

4.5.2.11. Parâmetros de cor

Os parâmetros de luminosidade (L*), croma a* e croma b* foram determinados utilizando-se um colorimetro HunterLab (Miniscan XE plus, Reston, USA) de acordo

com Gennadios et al. (1996). O colorimetro foi calibrado utilizando-se placas padrões preta e branca. Para a determinação de L*, a* e b* os filmes foram sobrepostos sobre uma placa branca (L* = 93,9; a* = -0,8 e b* =1,2). A diferença total de cor foi determinada de acordo a Eq. 13.

$$\Delta E = \sqrt{\left(L_p * - L *\right)^2 + (a_p * - \mathrm{a}*)^2 + (b_p * - b*)^2} \quad (13)$$

Onde: $L_p *$, $a_p *$, $a_p *$ são os valores de luminosidade, croma a* e croma b* dos filmes de amido, respectivamente e L*, a* e b* os valores de luminosidade, croma a* e croma b* do padrão, respectivamente.

4.6. Produção de emulsões pela técnica de Pickering

Emulsões à base de óleo de sementes de melancia extraído a 60°C x 24 min (conforme ao proposto na seção 4.3), foram produzidas utilizando-se a técnica de Pickering. Foram preparadas soluções a base de amido de milho modificado com octenil succinato (OSA EP 1002, Cargill, São Paulo, Brasil), de acordo à metodologia reportada por Dokić, Krstonošić e Nikolić (2012).

4.6.1. Preparação das emulsões

Foram preparadas emulsões contendo diferentes concentrações de amido OSA (4, 8 e 12 g/100g de emulsão) e óleo de sementes de melancia (5, 10 e 15 g/100g de emulsão). A quantidade de óleo calculada para cada emulsão foi adicionada à fase contínua e em seguida homogeneizada a 9500 rpm × 20 min (temperatura 25°C). Antes das análises as emulsões foram mantidas em repouso a temperatura ambiente por 24 h.

4.6.2. Microestrutura das emulsões

A microestrutura das emulsões foi avaliada de acordo com a metodologia proposta por Chung, Degner e McClements (2012) utilizando-se um microscópio ótico (BEL Equipamentos Analítico, Piracicaba, SP, Brasil). Uma alíquota de emulsão foi depositada sobre uma lâmina de microscópio. As imagens da microestrutura foram analisadas utilizando-se um software de análises de imagens (ImageJ®, National Institutes of Health (NIH), USA). O aumento utilizado foi de 1000 vezes.

4.6.3. Tamanho de partículas e polidispersidade

O tamanho de partículas foi analisado utilizando-se um software de análises de imagens (ImageJ®, National Institutes of Health (NIH), USA). Posteriormente, com os dados obtidos, foi calculada a polidispersidade, média superficial (d_{32}) e a média volumétrica (d_{43}) dos diâmetros conforme às Eq. (14, 15 e 16).

$$d_{32} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \tag{14}$$

$$d_{43} = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \tag{15}$$

$$PDI = \frac{d_{43}}{\sum di / n} \tag{16}$$

Onde: n é o número de gotas em cada classe de tamanho, d_i é o diâmetro de gota (µm), d_{32} é a média superficial dos diâmetros (µm), d_{43} a média volumétrica dos diâmetros (µm) e PDI o índice de polidispersidade.

4.6.4. Estabilidade das emulsões

A estabilidade das emulsões foi determinada utilizando-se um analisador de dispersão de luz (LUMiSizer®, Berlin, Germany). Este equipamento está baseado em uma centrifuga com temperatura controlada que mede a intensidade de transmissão de luz em função do tempo e posição em uma célula com uma longitude determinada (CHIU et al., 2011). Os experimentos foram realizados utilizando-se uma velocidade de rotação de 3000 rpm a 25°C. A cinética dos perfis de transmissão foram analisadas a 880 nm em intervalos de 10 s.

4.7. Elaboração e caracterização das matrizes biodegradáveis a base de amido e emulsões de óleos de melancia

Os filmes foram preparados pela técnica de *casting,* utilizando-se amido de mandioca reticulado (AR) e emulsão Pickering de óleos de melancia (15% de óleo, 12% de amido). Inicialmente o plastificante (sorbitol) foi solubilizado em água destilada (30 g/100 g de macromolécula), em seguida o amido (4 g/100 g de solução) foi disperso nesta solução. A dispersão de amido foi mantida sob agitação por 30 min à temperatura ambiente e em seguida aquecida a 90°C (10 min) sob agitação magnética (IKA® C-MAG HS 7, Staufen, Germany), para garantir a completa gelatinização do amido.

Após o processo de gelatinização a solução foi resfriada (temperatura ambiente) até atingir uma temperatura de 60°C. Às soluções foram incorporadas diferentes concentrações das emulsões de óleos de melancia obtidas pela técnica de Pickering (0,66; 1,33; 2; 2,67 e 3,33 g de emulsão/100 g de solução filmogênica, correspondentes a 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 g de óleo na emulsão Pickering/100 g de solução filmogênica). As soluções foram homogeneizadas a 5000 rpm (5 min)

utilizando-se um UltraTurrax (IKA, T25, Werke, Germany) e resfriadas (temperatura ambiente) até 50°C. Posteriormente as soluções foram dispersas em placas de acrílico (12 × 12 cm) e a secagem (30°C por 24 h) foi realizada em estufa de circulação forçada (Marconi, MA 037, São Paulo, Brasil).

A espessura dos filmes foi mantida constante controlando-se a relação de massa da solução filmogênica/área da placa.

4.8. Caracterização dos filmes a base de amido reticulado de mandioca e emulsões de óleos de sementes de melancia

As análises dos filmes foram realizadas após acondicionamento das amostras em dessecadores contendo uma solução salina saturada de NaBr (umidade relativa de 58%) à temperatura de 25 ± 2°C, por um período de 5 dias. Após o período de acondicionamento os filmes foram caracterizados utilizando as metodologias descritas na seção 4.5.2.

4.8.1. Determinação do conteúdo de fenólicos totais

A concentração de fenólicos totais foi determinada de acordo à metodologia descrita por Kowalczyk e Biendl (2016). Amostras dos filmes foram cortadas (diâmetro de 10 mm, aproximadamente 0,10 g) e dispersas em água destilada (1 mL) de água destilada a 25°C. Em seguida a dispersão foi centrifugada (4000 rpm, 10 min) a 25 ± 2°C. O conteúdo de fenólicos totais foi determinado conforme à metodologia de Singleton, Orthofer e Lamuela-Raventós (1998). Alíquotas do sobrenadante (0,5 mL) foram adicionadas a 2 mL do reagente de Folin-Ciocalteau diluído em água (1:5 H_2O), sendo a solução foi mantida em repouso por 3 min, após os quais foi adicionado 2,5 mL de Na_2CO_3 (20%, m/v). A solução foi homogeneizada utilizando-se um vortex (IKA

Vortex 1, IKA-Werke Gmbh&Co.KG, Germany e mantida na ausência de luz por 2 h. A absorbância das soluções foi determinada a 760 nm utilizando-se um espectrofotômetro (Biospectro, SP-22, São Paulo, Brasil). O ácido gálico foi utilizado como padrão externo, sendo a curva de calibração preparada na faixa de concentração entre 0 e 80 mg/L. O conteúdo de fenólicos totais foi calculado como mg de equivalente ácido gálico/g de filme seco.

4.8.2. Determinação da atividade antioxidante

A atividade antioxidante foi calculada de acordo à metodologia proposta por Kowalczyk e Biendl (2016). Amostras dos filmes (0,1 g) foram dispersas em 5 mL de agua destilada, sendo a dispersão mantida em repouso por 30 min, em seguida centrifugada a 6000 rpm utilizando-se uma centrifuga (Eppendorf Centrifuge 5415C, Vaudaux, Schönenbuch, Switzerland) a 25°C por 10 min. A atividade antioxidante foi determinada utilizando-se o 2,2-difenil-1-picril-hidrazila Alíquotas da solução obtida (1 mL) foram adicionados a 3 mL de solução de DPPH• (0,1 mM em solução de metanol). A solução foi incubada por 60 min na ausência de luz à temperatura ambiente. A absorbância da solução resultante foi determinada a 517 nm, utilizando-se um espectrofotômetro (Biospectro, SP-22, São Paulo, Brasil). Posteriormente, a porcentagem de sequestro do radical livre foi calculada de acordo com a Eq. (17). Todos experimentos foram conduzidos em triplicata.

$$AA(\%) = 100\left(\frac{1 - A_{amostra}}{A_{DPPH}}\right) \quad (17)$$

Onde: AA é a atividade antioxidante, $A_{amostra}$ é a absorbância da solução de DPPH• contendo a alíquota de amostra e A_{DPPH} a absorbância da solução de DPPH•.

4.9. Análise estatística

Todas as análises deste estudo foram realizadas ao menos em triplicata. Os dados foram avaliados estatisticamente utilizando a análise de variância (ANOVA) em caso de diferenças significativas foi realizado o teste de Tukey ($p < 0,05$), utilizando-se o software InfoStat (versão 5.13.1). Para as modelagens de extração e cinética do ângulo de contato foi utilizado o programa Statgraphics Centurion XVI (versão 16.1.11).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização da matéria prima

5.1.1. Composição centesimal das sementes

Na tabela 11 pode-se observar a composição centesimal das sementes de melancia utilizadas neste estudo.

Tabela 11 – Composição centesimal das sementes de melancia variedade Rubi utilizadas na extração de óleo.

Componentes (g/100 g de sementes secas)	Melancia Rubi	Mariod et al. (2009)*	Das, Das e Suthar (2002)*
Conteúdo de umidade	0,94 ± 0,12	4,17	2,16
Proteína bruta	21,3 ± 0,06	16,38	20,82
Lipídeos	28,37 ± 0,24	28,18	28,96
Fibra bruta	24,47 ± 0,37	32,59	34,77
Cinzas	2,56 ± 0,010	4,80	2,43
Carboidratos totais	23,31 ± 0,21	17,69	13,00

*Dados bibliográficos

O conteúdo de proteínas foi superior ao reportado por Mariod et al. (2009) como pode-se observar na Tabela 11, sendo estas diferenças, atribuídas à variedade de melancia utilizada neste estudo. De acordo com Das, Das e Suthar (2002a), as sementes de melancia são uma boa fonte de proteínas, podendo ser utilizado na formulação de alimentos para animais e humanos. O conteúdo de minerais foi inferior ao reportado por Raziq et al. (2012), no entanto, superior ao reportado por Das, Das e Suthar (2002a), 3 e 2,43% em base seca, respectivamente. O conteúdo de fibra

bruta foi inferior ao reportado por Nyam et al. (2009a) (34,8 %). O conteúdo de carboidratos toais foi menor ao reportado por (Wani et al. (2013b) (26,31 %).

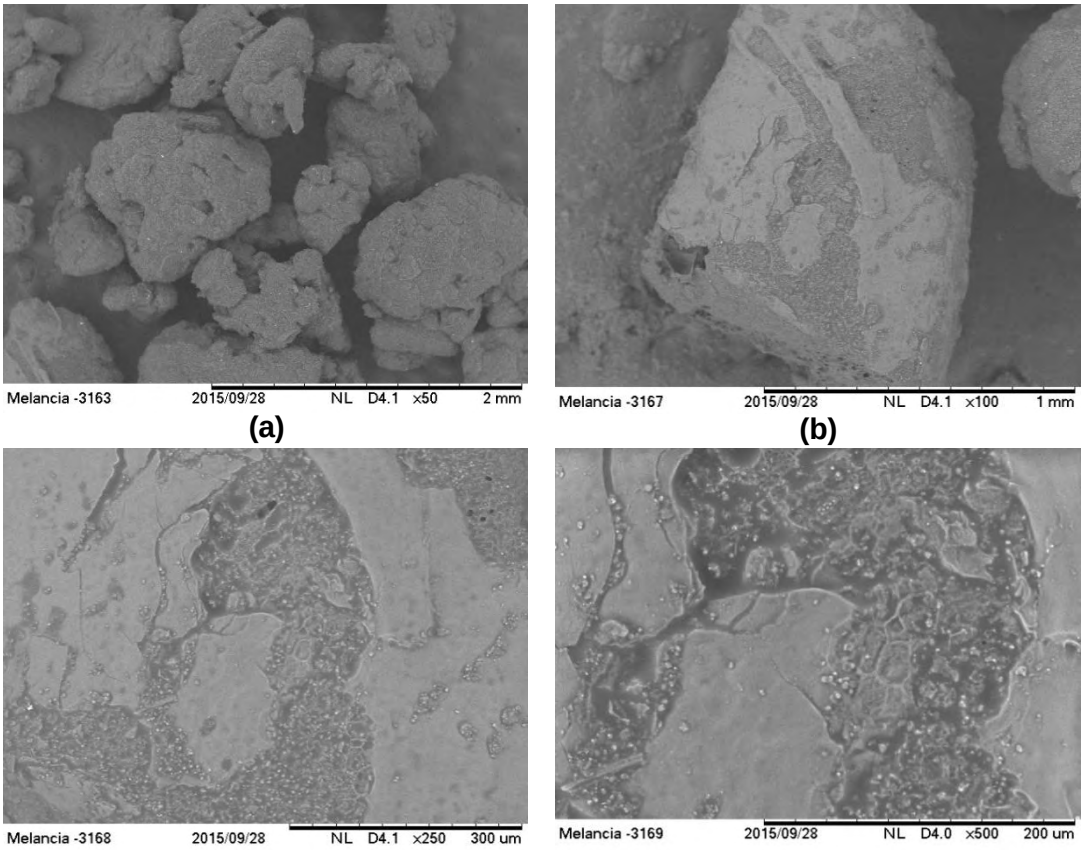
Em relação ao conteúdo de lipídeos totais, pode-se observar valores altos em comparação à soja (18-21%) (DIJKSTRA, 2016), o que representa uma boa fonte de óleos com potencial agroindustrial. Estes valores foram similares os reportados por Das, Das e Suthar (2002b) e Mariod et al. (2009) (Tabela 11), no entanto menores aos reportados por Raziq et al. (2012) e Nyam et al. (2009b) (30,08 e 30,5 %, respectivamente), podendo estas diferenças estarem associadas à variedade de melancia, zona de cultivo e condições de processamento.

5.1.2. Microscopia Eletrônica de varredura

A superfície das partículas do pó de sementes de melancia foi analisada utilizando-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 6 pode-se observar que as sementes, após a trituração, apresentaram superfície compacta (Figuras 6a, b, c, d). As partículas não apresentaram uma forma regular, sendo uma característica a considerar para realizar estudos posteriores de extração.

Estrutura similar também foi observada por Rai, Mohanty e Bhargava (2015), para sementes de melancia trituradas, indicando que camadas de óleo se encontravam uniformemente distribuídas nas partículas, mas sem uma adesão forte com os outros componentes, indicando que deve ser aplicada uma alta pressão para quebrar a camada do material de semente para realizar uma extração eficiente do óleo.

Figura 6 – Superfície das partículas de sementes de melancia trituradas antes do processo de extração utilizando-se diferentes aumentos: (a) 50X, (b) 100X, (c) 250X e (d) 500X.



Fonte: Própria autoria

5.2. Extração do óleo da semente

Foi avaliado o efeito das condições de processo (temperatura e comprimento do leito) no rendimento de extração de óleos de sementes de melancia, conteúdo de compostos fenólicos e atividade antioxidante.

Verificou-se que o rendimento de extração (Tabela 12) não foi significativamente afetado pela variação do comprimento dos extratores de leito fixo, considerando-se a mesma temperatura de extração. Por outro lado, o aumento da temperatura, independente do comprimento do leito fixo utilizado, provocou aumento do rendimento de extração do óleo.

Os valores dos rendimentos obtidos são similares aos reportados em diferentes pesquisas. Conto et al. (2011) reportou valores de 32,16% em melancia da variedade Top Gun, obtidos pelo processo de extração tipo Soxhlet e utilizando-se hexano como solvente. Além disso, também tem sido reportado valores de aproximadamente 52% em óleos extraídos por Soxhlet (ACAR et al., 2012) e fluidos supercríticos (RAI; MOHANTY; BHARGAVA, 2015).

Tabela 12 – Rendimentos de extração ($R_{extração}$, g de óleo/100 g de sementes) e concentração de compostos fenólicos totais ($C_{Fenólicos}$, mg equivalentes de ácido gálico/g de sementes) nos óleos de sementes de melancia em função do comprimento do leito fixo (L, cm).

Temperatura (°C)	L	$R_{extração}$	$C_{Fenólicos}$
40	L_1	$25,79 \pm 0.92^{a}$	$3,84 \pm 0.06^{g}$
	L_2	$24,69 \pm 0.51^{a}$	$3,13 \pm 0.06^{c,d,e}$
	L_3	$26,62 \pm 1.14^{a,b}$	$3,39 \pm 0.07^{f}$
60	L_1	$28,67 \pm 1.41^{b,c}$	$3,02 \pm 0.04^{c,d}$
	L_2	$30,25 \pm 0.65^{c}$	$3,23 \pm 0.01^{e,f}$
	L_3	$31,06 \pm 0.62^{c}$	$2,96 \pm 0.07^{b,c}$
80	L_1	$36,84 \pm 1,41^{d}$	$2,81 \pm 0.04^{b}$
	L_2	$36,96 \pm 0,80^{d}$	$2,44 \pm 0.04^{a}$
	L_3	$37,21 \pm 0,36^{d}$	$3,21 \pm 0.14^{d,e,f}$

L_1 = 5,2 cm; L_2 = 9,8 cm; L_3 = 15,8 cm.

Nota: todos os leitos utilizados apresentavam o mesmo diâmetro (2,8 cm)

De acordo com os resultados, a variação do comprimento do leito não afetou significativamente a concentração de compostos fenólicos totais. De maneira geral, verificou-se que a concentração de compostos fenólicos totais foi superior para as temperaturas de extração inferiores a 80°C. Estes resultados podem estar relacionados à degradação térmica dos compostos fenólicos. Ross, Hoye e

Fernandez-Plotka (2011) estudaram o efeito da temperatura de aquecimento sobre o conteúdo de polifenóis e atividade antioxidante de farinhas de sementes de uva e determinaram que a degradação dos compostos bioativos foi maior, conforme aumentava a temperatura de aquecimento. De acordo com os autores um aumento do tempo de tratamento térmico sob altas temperaturas produz inativação dos compostos com atividade antioxidante.

Em contrapartida, os valores de compostos fenólicos observados, utilizando-se a técnica de PLE foram superiores aos valores observados na literatura. Badifu (2001) reportou que tratamentos térmicos acima de 100°C reduziram em um 50% o conteúdo de fenólicos totais (1mg/g de sementes). Adicionalmente, Acar et al. (2012) reportaram para diferentes variedades de melancia, concentrações de compostos fenolicos entre 0,13 e 0,30 mg GAE/g de sementes.

5.2.1. Atividade Antioxidante

O efeito do tempo de extração na atividade antioxidante dos óleos de sementes de melancia pode ser observado na Figura 7. As análises demostraram que as condições do leito de extração não afetaram a atividade antioxidante dos óleos obtidos. No entanto, a temperatura de extração e os tempos de extração tiveram efeito significativo na atividade antioxidante dos compostos presentes nos extratos. Os óleos obtidos a 60°C apresentaram uma atividade antioxidante superior que os obtidos a temperaturas de 40 e 80°C.

Os óleos obtidos a 40°C apresentaram maior atividade antioxidante que os obtidos a 80°C. Este comportamento está relacionado com a temperatura de extração, pois baixas temperaturas provocam a extração de concentrações reduzidas de compostos bioativos presentes nas sementes de melancia. De acordo com Mustafa e Turner

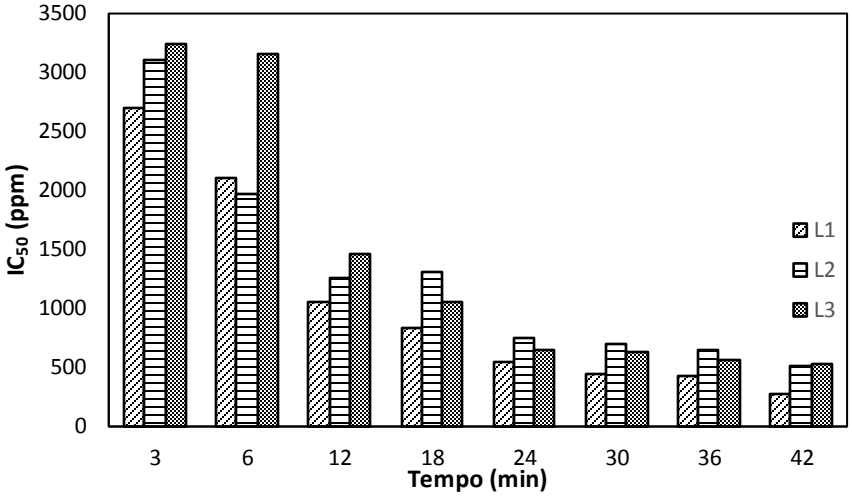
(2011), temperaturas elevadas reduzem a viscosidade e aumentam a difusividade dos solvente através da matriz, facilitando a extração (efeito não observado a 40 °C).

Para temperaturas altas, embora a difusividade seja maior, tratamentos térmicos superiores a 80 °C podem ocasionar degradação dos compostos com capacidade antioxidante (ROSS; HOYE; FERNANDEZ-PLOTKA, 2011).

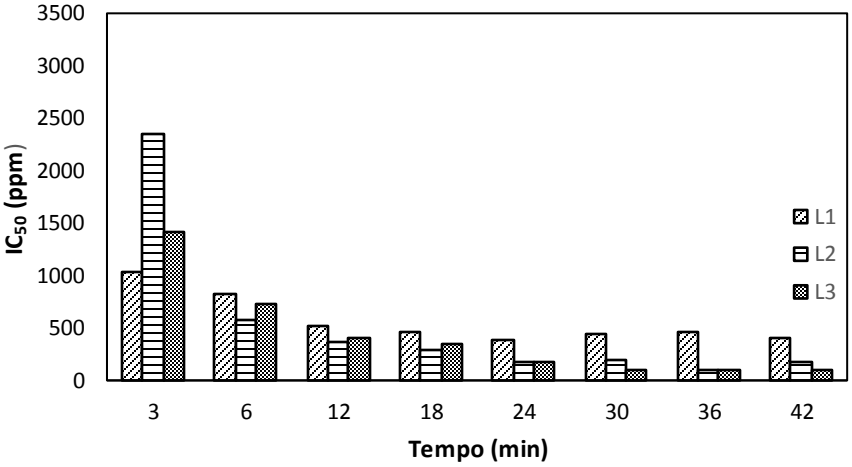
A atividade antioxidante de óleos obtidos após a submissão do pó a extrações sucessivas em etanol pressurizado aumentou consideravelmente a partir de 24 e 18 min de extração para temperaturas de 40 e 60°C respectivamente (equivalente ao 4º e 5º ciclos de extração). No entanto, esta atividade foi aumentando até atingir os 42 min de extração para temperaturas de 40 e 60°C. Entretanto, para 80°C a máxima atividade antioxidante ocorreu após de 12 min de extração (3º ciclo), após este tempo foi observada redução da atividade antioxidante em função do tempo de exposição ao calor.

Na PLE, a utilização de ciclos estáticos foi realizada para introduzir solvente quando a solubilidade dos compostos alvo é limitada e para facilitar a penetração do solvente na matriz (RICHTER; RAYNIE, 2012). Desta forma, neste estudo pode-se considerar que a aplicação de diferentes ciclos estáticos melhorou a capacidade de extração de compostos inibidores da atividade antioxidante. De acordo com Carabias-Martínez et al. (2005) este efeito pode estar relacionado com a redução de compostos hidrofobicos eliminados nos primeiros ciclos de extração.

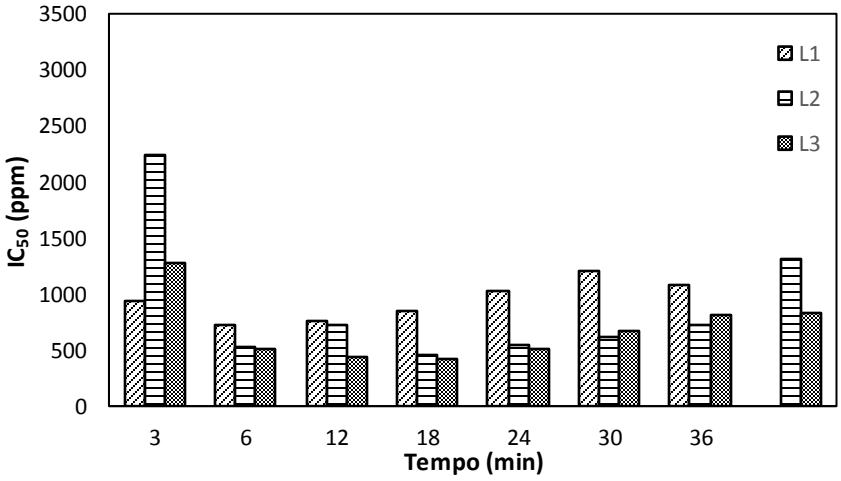
Figura 7 – Atividade antioxidante (IC_{50}) dos óleos de melancia extraídos sob diferentes condições temperatura e comprimento de leito. (a) T = 40°C, (b) T = 60°C, (c) T = 80°C. L_1 = 5,2 cm; L_2 = 9,8 cm; L_3 = 15,8 cm.



(a)



(b)



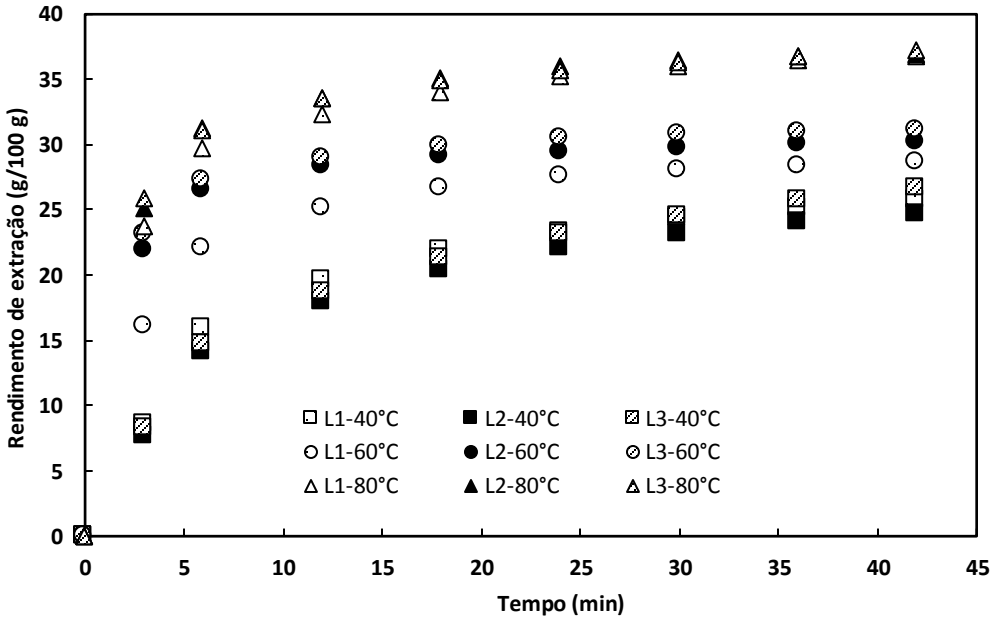
(c)

Fonte: Própria autoria

5.2.2. Cinética de extração

Na Figura 8 pode-se observar os rendimentos de extração de óleo para as diferentes células com comprimentos diferentes (L_1 = 5,2 cm; L_2 = 9,8 cm; L_3 = 15,8 cm.) nas temperaturas de 40, 60 e 80°C. Todos os experimentos indicaram que os rendimentos de extração foram significativamente dependentes do tempo para todas as células de extração. Observou-se claramente que a velocidade de extração foi superior nos primeiros 6 min, e reduzindo-se até que o equilíbrio fosse atingido (após 18 min). Este comportamento pode estar associado ao gradiente de concentração produzido na etapa inicial da extração, quando o solvente extrai os componentes na superfície da matriz e começa a penetrar no interior do sólido (POOJARY; PASSAMONTI, 2015).

Figura 8 – Rendimentos de extração para as temperaturas de extração (40, 60 e e diferentes comprimentos do leito (L_1 = 5,2 cm, L_2 = 9,8 cm, L_3 = 15,8 cm).



Fonte: Própria autoria

So e Macdonald (1986) reportaram na extração de óleo de canola com hexano, um rápido aumento do rendimento na etapa inicial do processo, sendo este atribuído à lavagem de soluto presente nas partículas fraturadas e à extração rápida dos componentes localizados na superfície externa. Após esse período, ocorre uma diminuição da velocidade de extração, sendo esta etapa controlada pelos mecanismos de difusão do óleo dentro das partículas sólidas (SO; MACDONALD, 1986).

5.2.4. Modelagem do processo de extração

O ajuste do comportamento de extração de óleos de sementes de melancia pela metodologia PLE utilizando-se o modelo de Peleg mostrou um bom ajuste aos dados experimentais. Os parâmetros obtidos do modelo (K_1, K_2, B_0 e C_{sp}), coeficiente de correlação e RMSD são mostrados na Tabela 13. Os coeficientes de correlação foram altos em todos os experimentos (R^2_{adj} > 0,964), o que implica um bom ajuste do modelo aos dados experimentais. Os valores de K_1 representam a velocidade do processo e os valores de K_2 estão relacionados ao rendimento máximo de extração (BUCIĆ-KOJIĆ et al., 2007). Os valores de C_{sp} e B_0 obtidos pelo modelo de Peleg foram dependentes da temperatura, mas não puderam ser linearmente relacionados com esta. A temperatura de extração afetou tanto o parâmetro K_1 quanto o K_2. Os parâmetros K_1 e K_2 diminuíram com o aumento da temperatura, indicando que a velocidade de extração e o rendimento são superiores conforme a temperatura foi aumentando.

Tabela 13 – Constante de Peleg (K_1), constate de capacidade de Peleg (K_2), taxa de extração (B_0) e rendimento de (C_{sp}) obtidos da modelagem da cinética de extração de óleos de sementes de melancia.

T	L	K_1 (min 100g/g)	K_2 (100g/g)	B_0 (g/100g min)	C_{sp} (g/100g)	R^2adj	RMSD
40°C	L_1	0,223	0,034	5,001	29,851	0,964	1,568
	L_2	0,256	0,034	3,909	29,268	0,995	0,527
	L_3	0,257	0,032	3,954	31,348	0,981	1,127
60°C	L_1	0,079	0,033	12,823	30,272	0,989	5,294
	L_2	0,038	0,032	26,700	30,991	0,996	0,586
	L_3	0,035	0,031	28,657	31,881	0,996	0,588
80°C	L_1	0,035	0,026	28,518	38,095	0,992	0,771
	L_2	0,041	0,026	24,513	38,314	0,997	0,579
	L_3	0,042	0,026	23,895	38,412	0,999	0,338

L_1 = 5,2 cm; L_2 = 9,8 cm; L_3 = 15,8 cm. R^2 = coeficiente de correlação. RMSD: quadrado médio do desvio padrão.
Nota: todos os leitos utilizados apresentavam o mesmo diâmetro (2,8 cm)

Na bibliografia existem poucas referencias relacionadas à utilização do modelo de Peleg para descrição do comportamento de extração de óleos de sementes, mas os resultados obtidos mostram que a PLE aumenta com rapidez a eficiência do processo em comparação às metodologias convencionais. Amarante et al. (2014), estudaram o processo de extração de óleo de castor utilizando uma metodologia de extração sólido-liquido com agitação à pressão atmosférica e reportaram valores de K_1 entre 1,7921 a 0,8062 para temperaturas de extração entre 20 e 55°C o que equivale à velocidade de extração entre 0,55 e 1,24 g/100g min.

Em relação ao tamanho da célula de extração, se pode observar variações nos parâmetros K_1 e K_2. A constante de Peleg (K_1) aumentou ligeiramente com o tamanho da célula de extração para as temperaturas de 40 e 80°C, mas não foi

encontrado o mesmo efeito para 60°C. O valor da constante de capacidade de Peleg (K_2) reduziu ligeiramente com o aumento no tamanho da célula de extração.

5.3. Análises do produto desengordurado

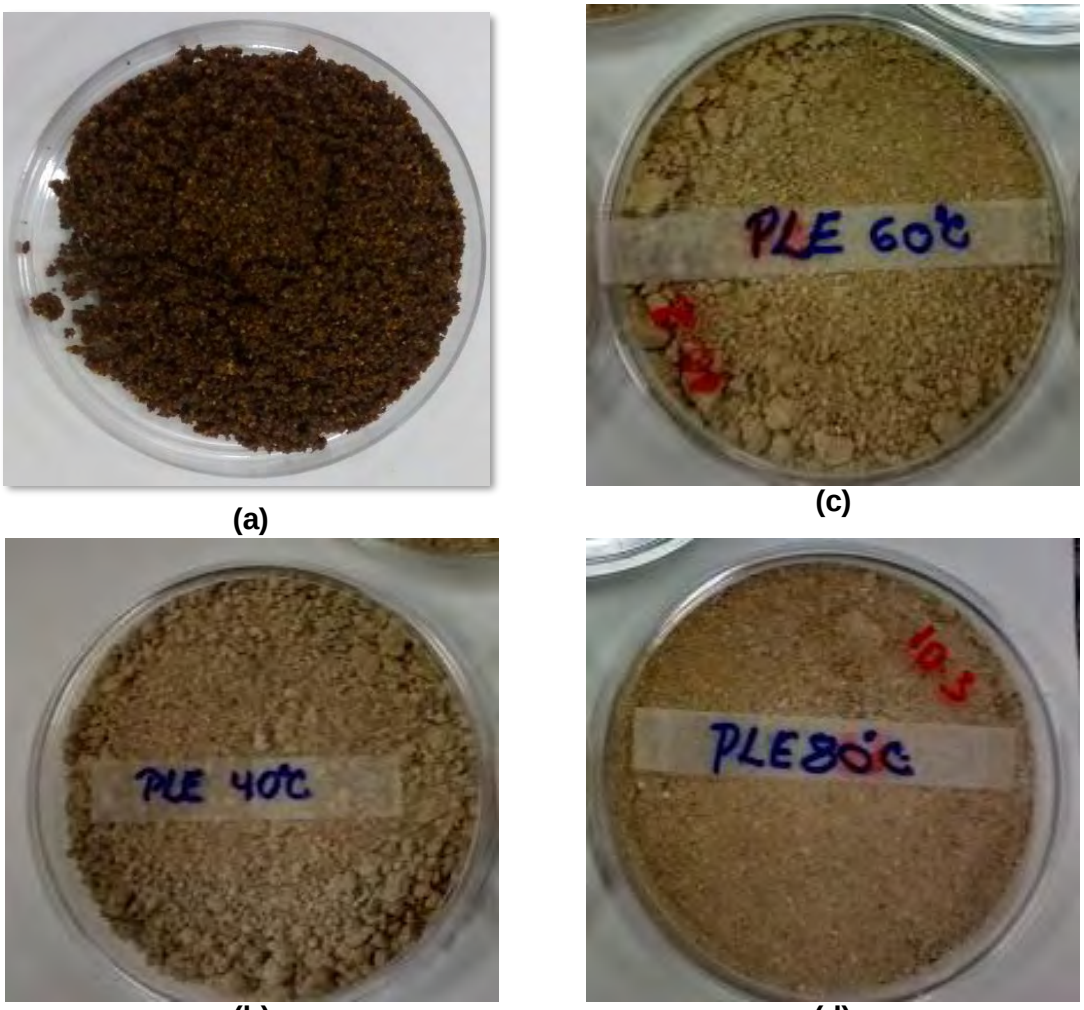
5.3.1. Características e análises microscópico

Em relação ao aspecto visual verificou-se (Figura 9) que o processo de extração com líquidos pressurizados afetou a coloração e a textura do pó de sementes de melancia utilizados para a extração. Verificou-se que os compostos responsáveis da coloração marrom escura (Figura 9a) foram extraídos quase na sua totalidade com o etanol (Figura 9b-d), o que permite inferir que além do óleo são extraídos pigmentos e outros tipos de compostos.

Na Figura 10 pode-se observar que o processo de extração provocou rompimento aparente da estrutura do pó de sementes de melancia, evidenciando-se os componentes globulares e fibrilares (efeito associado às altas pressões) O aumento da temperatura de extração provocou um aumento da porosidade das partículas de pó de sementes de melancia (Figura 10a-f), indicando que o solvente penetrou completamente nas partículas, desta forma a extração ocorreu tanto na superfície como no interior. Além disso, nas microfotografias observou-se alta heterogeneidade dos resíduos (Figuras 10a-f), ou seja, presença de partículas de forma esférica e outras de forma fibrilar.

Desta forma, depois de analisar os dados do processo de extração foi considerado que o óleo produzido a 60°C apresentou as melhores caraterísticas de qualidade em relação à atividade antioxidante, pois na maioria dos casos estes parâmetros foram superiores aos encontrados nos óleos produzidos a 40 e 80°C. Assim, os óleos produzidos a 60°C foram utilizados nos experimentos posteriores.

Figura 9 – Exemplos dos pós de sementes de melancia antes e após o processo de extração com líquido pressurizados utilizando o leito com comprimento de 15,8 cm: (a) pó de semente de melancia antes da extração, (b) pó de semente de melancia após extração a 40ºC, (c) pó de semente de melancia após extração a 60ºC e (d) pó de semente de melancia após extração a 80ºC.

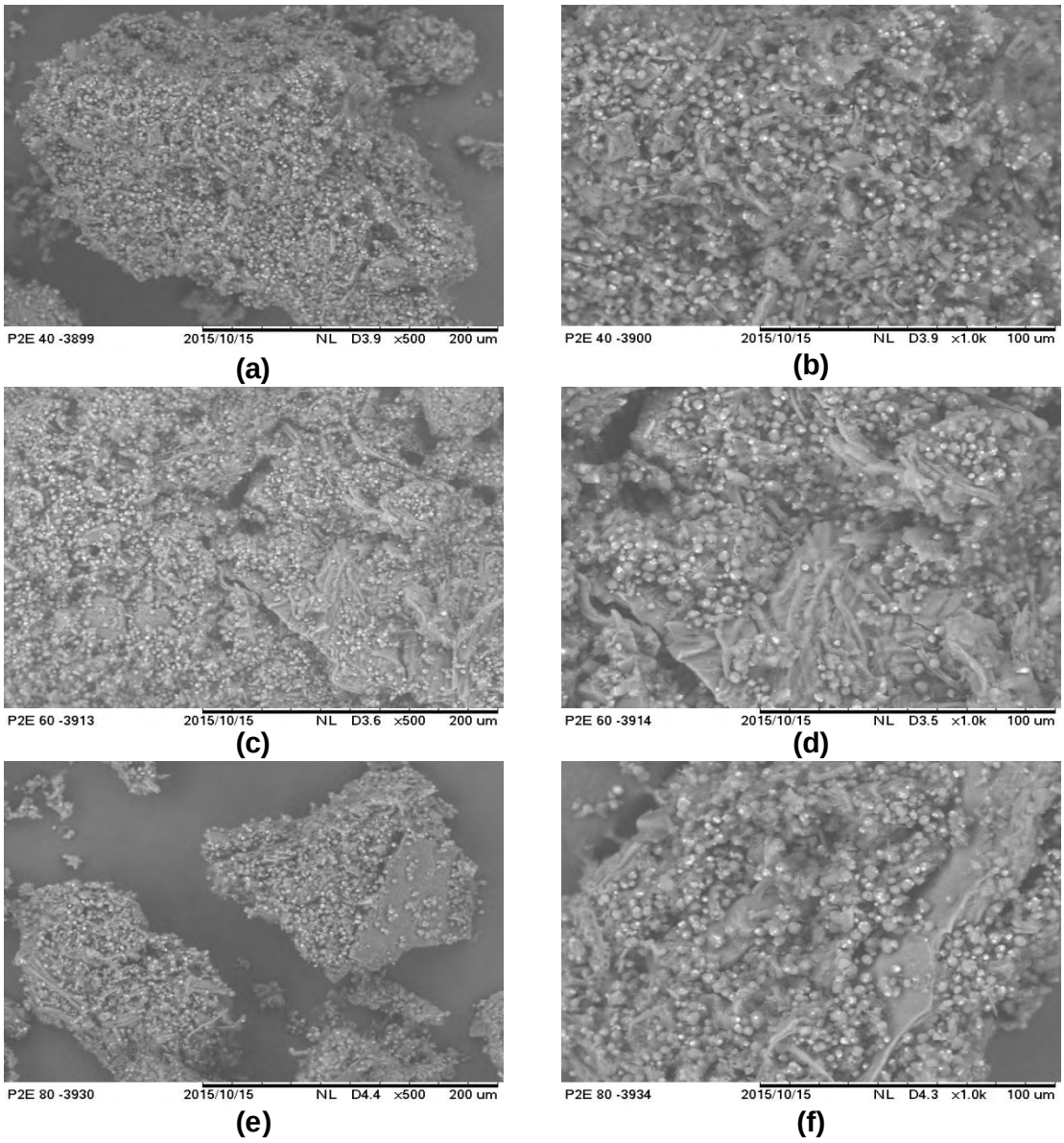


(a) **(c)**

(b) **(d)**

Fonte: Própria autoria

Figura 10 – Exemplos da estrutura dos pós de sementes de melancia após o processo de extração com líquido pressurizados utilizando o leito com comprimento de 15,8 cm: (a) e (b) pó de semente de melancia após extração a 40ºC, (c) e (d) pó de semente de melancia após extração a 60ºC, (e) e (f) pó de semente de melancia após extração a 80ºC. Aumentos de 500x: (a), (c) e (e). Aumentos de 1000x: (b), (d) e (f).



Fonte: Própria autoria

5.4. Caracterização dos amidos modificados

Os amidos de mandioca quimicamente modificados foram caracterizados com a finalidade de utilizá-los na produção dos filmes. As caracterizações foram realizadas para o conhecimento das propriedades térmicas e estruturais, as quais determinam as condições necessárias para seu processamento.

5.4.1. Grau de substituição

Na Tabela 14 podem-se observar os resultados referentes ao grau de acetilação dos amidos de mandioca comerciais. Em relação ao grau de acetilação não se verificaram diferenças significativas entre os amidos modificados (AA, AAR e AR). O grau de acetilação é um parâmetro importante na avaliação da hidrofilicidade de amidos quimicamente modificados e sua degradabilidade (FRINGANT et al., 1998; ZAMUDIO-FLORES et al., 2009). Independente do amido os valores observados para o grau de acetilação dos amidos foi inferior a 0,5, indicando que são altamente biodegradáveis (FRINGANT et al., 1998).

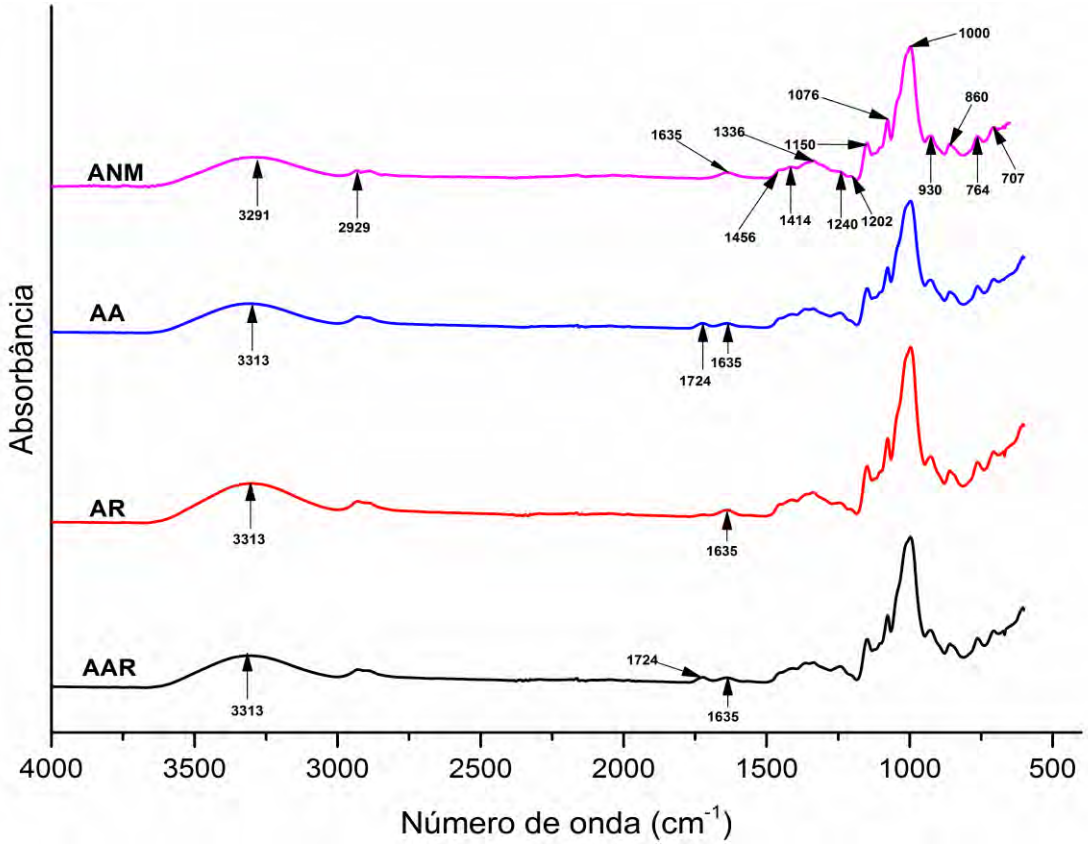
Tabela 14 – Grau de acetilação (GA) dos amidos de mandioca quimicamente modificados: amido acetilado (AA), amido acetilado e reticulado (AAR) e amido reticulado (AR).

Amido	GA (%)
AA	0,45 ± 0,02[a]
AAR	0,44 ± 0,03[a]
AR	0,44 ± 0,01[a]

5.4.2. FTIR

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier dos amidos não modificado (ANM) e com modificação (AA, AAR e AR) podem ser observados na Figura 11. O pico observado na região entre 3000-3600 cm^{-1}, de acordo com Han et al. (2013) está relacionado às vibrações associadas às ligações de hidrogênio. A banda observada em 2929 cm^{-1} é atribuída às ligações C-H (HONG et al., 2016).

Figura 11 – Espectros obtidos utilizando-se FTIR: amido não modificado (ANM), amido acetilado (AA), amido acetilado e reticulado (AAR) e amido reticulado (AR).



Fonte: Própria autoria

Também, nos amidos modificados (AA, AAR) pode-se observar uma banda de absorção na região de 1724 cm^{-1} que não é observada no amido reticulado (AR) e nativo (ANM). Esta banda de absorção está associada às ligações C=O dos

grupos acetila das moléculas de amidos acetilados (HAN et al., 2013). Adicionalmente, em todos os amidos podem-se observar bandas de absorção próximas a 1000 cm^{-1}, que podem estar associadas a vibrações das ligações C-O (JYOTHI; MOORTHY; RAJASEKHARAN, 2006) e bandas de absorção em 930, 860, 764 e 707 cm^{-1} que estão associadas a vibrações do anel de glicose (HAN et al., 2013). A banda, observadas para todos os amidos analisados, na região de 1635 cm^{-1}, está relacionada com o modo vibracional de flexão da molécula de água (HONG et al., 2016).

5.4.3. Calorimetria diferencial de varredura

Os resultados da calorimetria diferencial de varredura são apresentados na Tabela 15. As temperaturas de gelatinização indica a perfeição cristalina nos grânulos de amido e ΔHg sugere tanto o nível de cristalinidade e nível de ordem da dupla hélice de amilose (BHOSALE; SINGHAL, 2007). Sendo a gelatinização um processo que envolve o desenrolamento das duplas hélices e fusão dos cristalitos de amido na região cristalina (BHOSALE; SINGHAL, 2007; HAN et al., 2013).

Como se pode observar, existem diferenças significativas ($p<0,05$) entre os amidos modificados nas temperaturas e entalpias de gelatinização. O amido reticulado apresentou maior temperatura e entalpia de gelatinização (T_p e ΔHg) que os amidos duplamente modificados (AAR, AA e ANM). Segundo Jyothi, Moorthy e Rajasekharan (2006), o processo de reticulação reforça a estrutura do grão de amido, porém é necessária maior energia para quebrar a estrutura. No entanto, o amido com dupla modificação (reticulação e acetilação) apresentou a menor temperatura e entalpia de gelatinização o que pode estar relacionado ao processo de acetilação.

Tabela 15 – Propriedades térmicas dos amidos de mandioca: temperatura inicial de gelatinização (To), temperatura do pico de gelatinização (Tp), temperatura de final de gelatinização (Tf) e entalpia de gelatinização (ΔHg).

Amido	T_0 (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	ΔHg (J/g)
AA	55,41 ± 2,03[b]	65,16 ± 0,72[b]	82,61 ± 4,51[a]	6,73 ± 0,92[b]
AR	61,57 ± 0,01[c]	69,66 ± 0,09[d]	95,37 ± 0,78[b]	7,93 ± 0,37[b]
ANM	56,58 ± 0,20[b]	67,44 ± 0,78[c]	91,12 ± 4,80[a,b]	6,64 ± 1,02[b]
AAR	52,42 ± 0,37[a]	63,65 ± 0,28[a]	89,29 ± 6,44[a,b]	4,36 ± 0,21[a]

Amido não modificado (ANM), amido acetilado (AA), amido acetilado e reticulado (AAR) e amido reticulado (AR)

Singh, Kaur e Mccarthy (2007), indicaram que a presença de grupos acetila no amido produz uma perturbação na estrutura original do amido reduzindo a temperatura e o calor de gelatinização. Desta forma, se pode deduzir que as condições de processamento dos amidos dependeram das propriedades térmicas. Assim, para a utilização dos amidos na produção de filmes é necessário a eliminação das zonas cristalinas do grão, o que implica a completa gelatinização, sendo necessárias temperaturas de tratamento térmico maiores à de gelatinização.

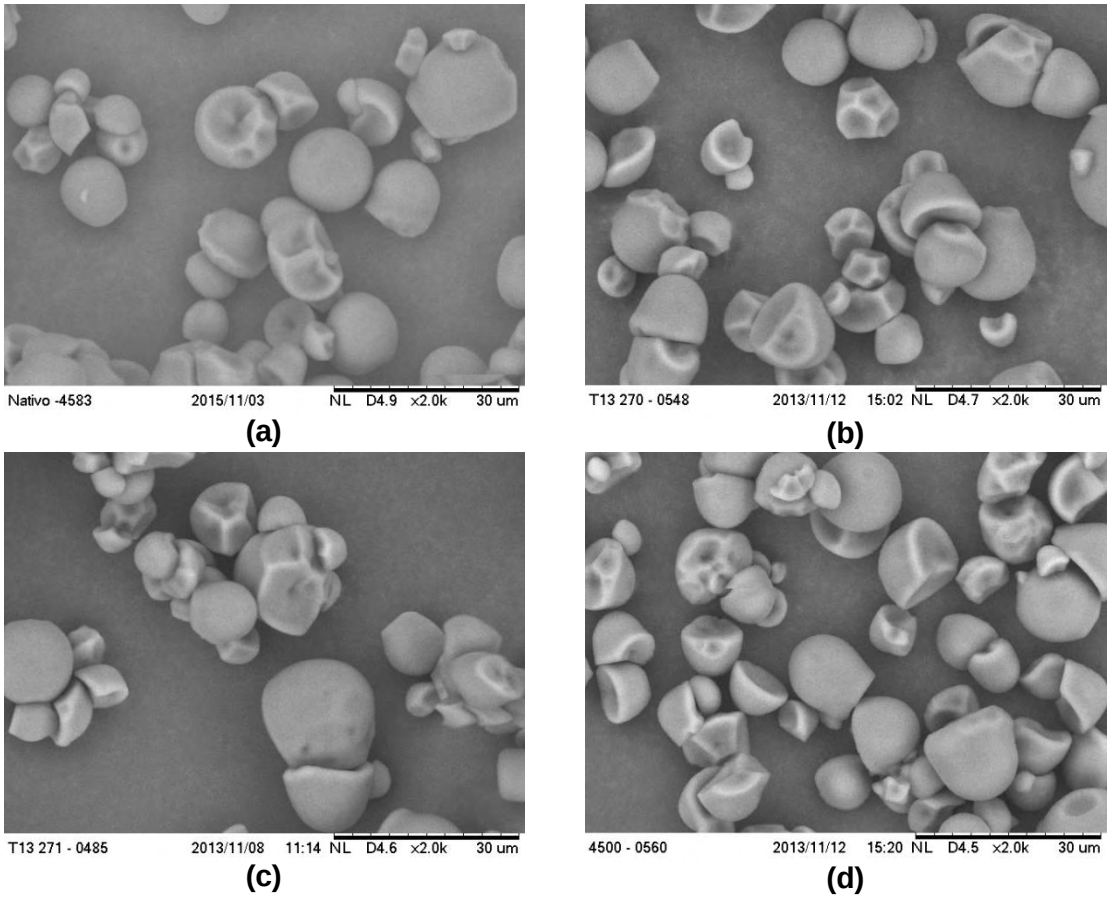
5.4.4. Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura dos grânulos de amido sem e com modificação pode ser observada na Figura 12.

Verificou-se que os amidos modificados (Figuras 12b, c, d) apresentam estrutura mais irregular que o ANM (Figura 12a). De acordo com Kim e Lee (2002), a reticulação não afeta as características morfológicas dos amidos, obtendo-se grão com o mesmo tamanho de partícula e com característica similares aos nativos. No entanto, os amidos acetilados apresentam uma estrutura mais amorfa e com a maior quantidade

de grão fraturados. Han et al. (2013), observaram através de microscopia eletrônica de varredura que amidos de milho modificados por acetilação apresentaram cavidades na sua estrutura, produto do processo de esterificação, notando-se uma aparência rugosa.

Figura 12 – Morfologia dos amidos de mandioca: (a) amido não modificação (ANM), (b) amido reticulado (AR), (c) amido acetilado (AA), (d) amido acetilado e reticulado (AAR).



Fonte: Própria autoria.

5.5. Propriedades dos filmes à base de amido

5.5.1. Morfologia dos filmes

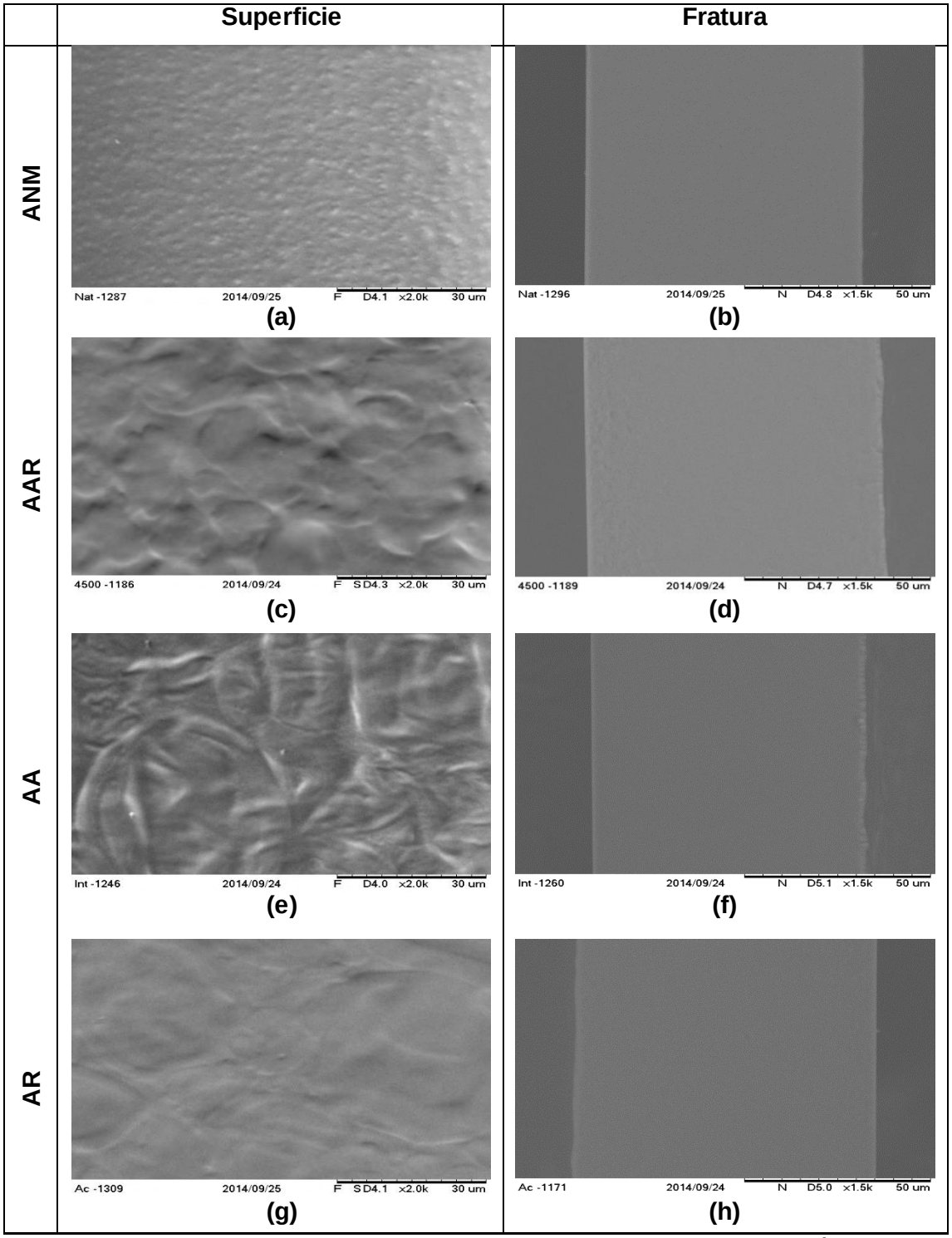
Os filmes produzidos com amido de mandioca acetilado (AA) apresentaram uma superfície lisa e homogênea (Figura 13e, f), no entanto, aqueles elaborados com amido reticulado (AR) apresentaram superfície mais irregular (Figura 13g, h), sendo esta característica observada em menor grau nos filmes elaborados com amido nativo (ANM) e duplamente modificado (AAR) (Figuras 13a, b e Figuras 13c, d, respectivamente).

Henrique, Cereda e Sarmento (2008) reportaram para filmes elaborados com amido de mandioca modificados por diversos tratamentos (reticulação; carboximetilação e esterificação) superfícies continuas e homogêneas, sendo as características dos filmes elaborados com amidos intercruzados um pouco irregulares.

Mali et al. (2002) reportaram que filmes produzidos à base de amido nativo de *Dioscorea alata* plastificados com glicerol apresentaram superfícies homogêneas e compactas sem a presença de poros. Do mesmo modo, Cereda (2000) reportou em filmes de amido nativo e oxidado de mandioca superfícies continuas, no entanto pequenos poros foram observados. O autor indicou que estas irregularidades foram devidas a bolhas de ar formadas durante o processo de gelatinização e secagem.

Em relação à estrutura interna (Figuras 13b, d, f, h) não foram observadas diferenças entre os filmes produzidos com diferentes amidos, sendo as estruturas compactas e homogêneas.

Figura 13 – Micrografias de superfície e fratura dos filmes de amido de mandioca. ANM) amido não modificação, AR) amido reticulado, AA) amido acetilado, AAR) amido acetilado e reticulado.



Fonte: Própria autoria

5.5.2. Microscopia de força atómica

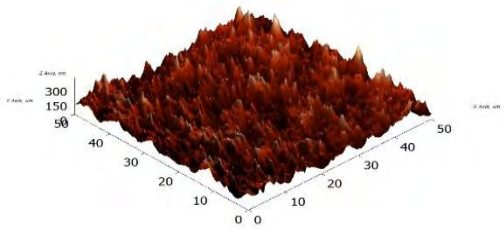
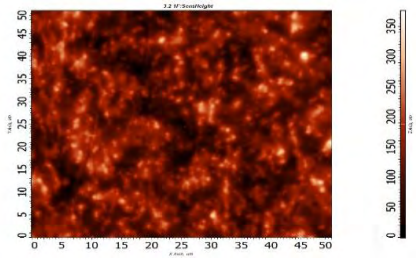
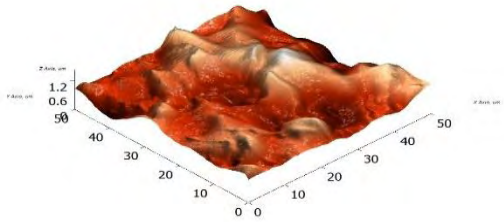
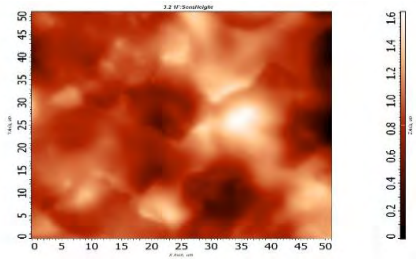
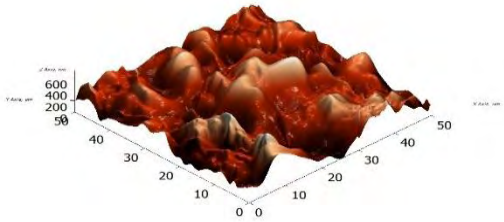
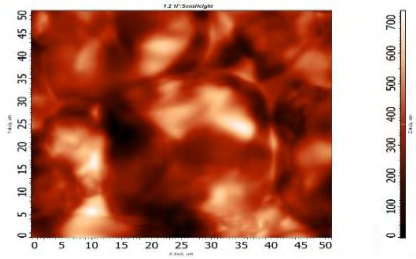
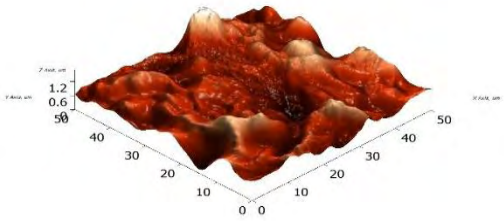
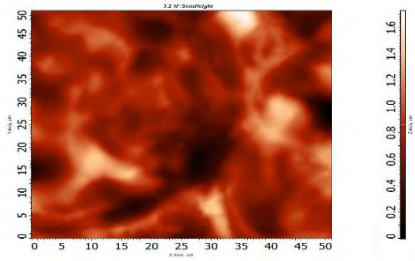
A topografia dos filmes produzidos com amidos de mandioca pode ser visualizada na Figura 14. As figuras apresentam tanto a topografia como o contraste de fase, observando-se diferenças nas superfícies dos filmes. As micrografias exibiram que os filmes formulados com ANM apresentaram uma estrutura uniforme e homogênea (Figura 14a, b). No entanto, os produzidos com amidos modificados resultaram ser mais heterogêneos, pois apresentaram zonas com maior número de picos (Figura 14c-h).

As análises de rugosidade mostraram que os filmes elaborados com amido nativo de mandioca foram menos rugosos que aqueles elaborados com amidos modificados (Tabela 16). A rugosidade dos filmes produzidos com amidos reticulados (AAR e AR), foi superior à dos produzidos com amidos ANM e AA. Conforme com Gutiérrez et al. (2016) a rugosidade da matriz polimérica pode estar relacionada com um aumento da organização molecular da matriz. Entretanto, deve-se destacar também que a rugosidade pode ser afetada pela estrutura molecular dos amidos que pode levar à formação de zonas heterogêneas que afetam a rugosidade da matriz polimérica.

Tabela 16 – Rugosidade média (Ra) e rugosidade media quadrática (Rq) dos filmes à base: amido não modificado (ANM), amido acetilado (AA), amido reticulado (AR), e amido acetilado e reticulado (AAR).

Amido	Ra (nm)	Rq (nm)
ANM	46 ± 2^{a}	57 ± 4^{a}
AAR	163 ± 24^{b}	219 ± 22^{b}
AR	229 ± 33^{c}	281 ± 43^{c}
AA	129 ± 19^{d}	158 ± 23^{d}

Figura 14 – Micrografias de absorção atômica dos filmes elaborados com amidos de mandioca: (a) e (b): filmes à base de amido no modificado (ANM), (c) e (d): filmes à base de amido acetilado e reticulado (AAR), (e) e (f): filmes à base de amido acetilado (AA), (g) e (h): filmes à base de amido reticulado (AR).

	Superficie	Contraste de fase
ANM	 (a)	 (b)
AAR	 (c)	 (d)
AA	 (e)	 (f)
AR	 (g)	 (h)

Fonte: Própria autoria

5.5.3. Inchamento e solubilidade

Os filmes produzidos com amido não modificado (ANM) apresentaram grau de inchamento superior ao observado nos filmes elaborados com amidos modificados (Tabela 17). De acordo com Mukherjee et al. (2013) o inchamento de um material polimérico ocorre quando moléculas de solvente entram através da estrutura porosa do polímero, devido às fortes interações atrativas solvente-polímero. Segundo Yoon (2014) o poder de inchamento está relacionado com o grau de incorporação dos constituintes do filme e a resistência deles à água.

De acordo a Pérez-Gallardo et al. (2012), filmes elaborados com amido de milho reticulado são mais hidrofóbicos, pois apresentam menor grau de inchamento e pouca dispersibilidade.

Tabela 17 – Grau de inchamento (GI) e solubilidade (S) de filmes à base de: amido não modificado (ANM), amido acetilado (AA), amido reticulado (AR), e amido acetilado e reticulado (AAR).

Filme	**GI (g água/g filme seco)**	**S (g/g de filme seco)**
ANM	21,5 ± 1,6[b]	0,44 ± 0,04[a]
AA	12,9 ± 0,8[a]	0,45 ± 0,01[a]
AR	11,4 ± 0,9[a]	0,41 ± 0,04[a]
AAR	13,6 ± 1,1[a]	0,45 ± 0,01[a]

Independente do amido utilizado, não se verificou diferença significativa na solubilidade (Tabela 17). Aparentemente a única fração solubilizada foi o plastificante. Entretanto trabalhos na literatura reportam, que as modificações dos amidos afetam a solubilidade dos filmes. De acordo com Ghanbarzadeh, Almasi e Entezami (2011), os grupos carboxila em amidos reticulados podem formar ligações fortes com os grupos

hidroxila, melhorando as interações entre as moléculas e diminuindo a sensibilidade à agua. Os autores reportaram valores de 0,25 a 0,40 g/g de filme em filmes produzidos com amido de milho reticulado com ácido cítrico.

Adicionalmente Biduski et al. (2017) reportaram para filmes de amido de sorgo modificados por diferentes tratamentos (acidificação, oxidação e dupla modificação) valores 0,32 a 0,37 g/g de filme, independentemente do tipo de modificação. Os autores indicaram que as modificações químicas realizadas não mudaram significativamente as propriedades estruturais e térmicas dos amidos, o que foi relacionado com os valores da solubilidade.

5.5.4. Permeabilidade ao vapor de água

Em relação à permeabilidade, apenas os filmes produzidos com amido acetilado (AA) apresentaram permeabilidade inferior ao filme produzido com amido não modificado (ANN), entre os demais amidos não foi observada diferença significativa (Tabela 18). Estes resultados podem estar relacionados às caraterísticas estruturais e moleculares dos amidos utilizados na produção dos filmes.

De forma similar, Biduski et al. (2017) reportaram para filmes produzidos com amido de sorgo modificados por diferentes tratamentos acidificação e oxidação, reduziram a permeabilidade ao vapor de água. No entanto os filmes produzidos com amido duplamente modificado tiveram valores de permeabilidade superiores. De acordo com os autores a inclusão de grupos carboxila e carbonila na estrutura do amido duplamente modificado promove forças repulsivas entre as cadeias poliméricas de amido, permitindo alta mobilidade das moléculas de água, e assim aumentando a permeabilidade ao vapor de água.

Tabela 18 – Permeabilidade ao vapor de água (PVA) de filmes à base de: amido não modificado (ANM), amido acetilado (AA), amido reticulado (AR), e amido acetilado e reticulado (AAR).

Filme	PVA (g.mm/h m² kPa)
ANM	0,20 ± 0,001[b]
AA	0,15 ± 0,0003[a]
AR	0,18 ± 0,001[ab]
AAR	0,17 ± 0,02[ab]

5.5.5. Ângulo de contato e molhabilidade

Verificou-se (Tabela 19) que os ângulos de contato inicial para os filmes produzidos com AR e AA foram superiores aos observados nos filmes produzidos com ANM e AAR. De acordo com Vogler (1998), as superfícies podem ser classificadas como hidrofóbicas, se apresentarem $\theta > 65°$ ou hidrofílicas para $\theta < 65°$. Assim, de acordo com as medidas do ângulo de contato os filmes à base de AR e AA apresentaram caráter hidrofóbico superior aos filmes à base dos amidos ANM e AAR. Possivelmente os resultados estão relacionados com a estrutura química dos amidos e a orientação de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos na superfície da matriz após a secagem.

Isotton et al. (2015), estudando o efeito da aplicação de diferentes plastificantes (glicerol, sorbitol e álcool polivinílico) sobre as propriedades de filmes à base de amido de milho, encontraram ângulos de contato entre 41 e 82° em função do tipo de plastificante utilizado, sendo os produzidos com sorbitol, os que apresentaram o ângulo de contato maior e os produzidos com álcool polivinílico, os de menor ângulo de contato. Kontturi et al. (2009), para filmes produzidos com amidos de batata com

diferentes graus de acetilação, verificaram ângulos de contato superiores (aproximadamente 80°) aos observados para filmes à base de amido não modificado (aproximadamente 30°). De acordo com os autores, um aumento no grau de acetilação aumenta a hidrofobicidade das matrizes e consequentemente o ângulo de contato

Tabela 19 – Ângulo de contato inicial (θ), parâmetro relacionado a velocidade de variação do ângulo de contato (k), exponente relacionado com fenômeno da mudança do ângulo de contato (n) e coeficiente de correlação do modelo (R^2).

Amido	**θ_0 (°)**	**k (°s^{-1})**	**n**	**R^2**
ANM	42,2	0,0016	1,2	0,81
AA	68,1	0,0051	0,9	0,91
AR	88,4	0,0006	1,2	0,92
AAR	36,9	0,0019	1,2	0,86

Por outro lado, quando são estudadas superfícies altamente hidrofílicas, o ângulo de contato deve também ser avaliado do ponto de vista cinético, pois pode variar a uma velocidade alta em intervalos de tempo reduzidos. Assim, utilizou-se o modelo proposto por Farris et al. (2011) para a avaliação da evolução do ângulo de contato em função do tempo. Analisando-se o parâmetro “k” (correlacionado com a velocidade de mudança do ângulo de contato), verificou-se que para os filmes à base de amido reticulado (AR, Tabela 19) a velocidade de mudança do ângulo de contato foi inferior às observadas para os demais filmes. Não entanto, os filmes elaborados com amido acetilado (AA) foram mais hidrofóbicos que os elaborados com amido sem modificação (ANM) e com dupla modificação (AAR).

Em relação ao parâmetro “n” verificou-se que que independente do amido utilizado, os valores não foram número inteiros o que pode indicar de acordo com Farris et al. (2011) à ocorrência simultânea de vários fenômenos de hidrofilicidade (absorção e espalhamento). Segundo Farris et al. (2011), valores de $n = 0$ ou $n = 1$ são encontrados quando ocorre pura absorção ou puro espalhamento, respectivamente, por outro lado, valores fracionários indicam a ocorrência simultânea de dois ou mais fenômenos, os quais podem ser atribuídos à absorção e ao espalhamento.

Os filmes à base dos amidos ANM, AR e AAR apresentaram $n > 1$ (Tabela 19) indicando maior ocorrência do espalhamento que da absorção. Enquanto que para os filmes à base de AA o valor observado foi $n < 1$, indicando que o fenômeno predominante foi a absorção.

5.5.6. Propriedades mecânicas

Verificou-se (Tabela 20) que os filmes elaborados com amido AR, apresentaram valores de tensão na ruptura significativamente maiores ($p<0,05$) que os filmes produzidos com os demais amidos (AA, AAR e ANM). Por outro lado, os filmes produzidos com amidos de mandioca duplamente modificados (AAR), apresentaram valores superiores de elongação.

As propriedades mecânicas estão diretamente relacionadas com a estrutura molecular dos polímeros utilizados na produção de filmes. Woggum et al. (2014), avaliaram o efeito da hidroxipropilação e reticulação sobre as propriedades mecânicas de filmes produzidos à base de amidos de arroz. De acordo com os autores, a reticulação dos amidos melhorou as características de tensão, devido ao aumento da densidade dos intercruzamentos, permitindo obter filmes mais fortes, após o processo de secagem.

Tabela 20 – Tensão à ruptura (TR), elongação (E), modulo elástico (ME) umidade (U) dos filmes à base de: amido não modificado (ANM), amido acetilado (AA), amido reticulado (AR), amido acetilado e reticulado (AAR).

Filme	TR (MPa)	E (%)	ME (MPa)	U (%)
ANM	7,0 ± 0,6[a]	17,8 ± 2,5[a]	398,4 ± 38[ab]	9,95±0,5[b]
AA	7,8 ± 0,9[a]	33,8 ± 3,0a	455,8 ± 72[b]	9,77±0,8[b]
AR	9,5 ± 0,6[b]	19,8 ± 2,2[a]	589,5 ± 66[c]	8,71±0,3[a]
AAR	6,8 ± 0,7[a]	60,2 ± 3,7[b]	340,1 ± 67[a]	10,00±0,5[b]

Por outro lado, a elongação está relacionada com a mobilidade das cadeias na região amorfa dos filmes e a capacidade de absorção de água da matriz (MANOI; RIZVI, 2010). Assim, os valores de elongação obtidos nos filmes elaborados neste estudo, podem estar relacionados ao conteúdo de umidade, pois os filmes produzidos com amido reticulado (AR) apresentaram um conteúdo de umidade inferior ao observado nos demais filmes.

Para os filmes elaborados com amidos acetilados (AA e AAR) verificou-se maiores valores de elongação (33,8 e 60,2%, respectivamente) e menores valores de tensão (7,8 e 6,8 MPa, respectivamente). De acordo com Moorthy (2002) este comportamento pode estar relacionado com os grupos acetila presentes nas moléculas de amido reduzem as forças associativas entre as moléculas, reduzindo os grupos hidroxila disponíveis.

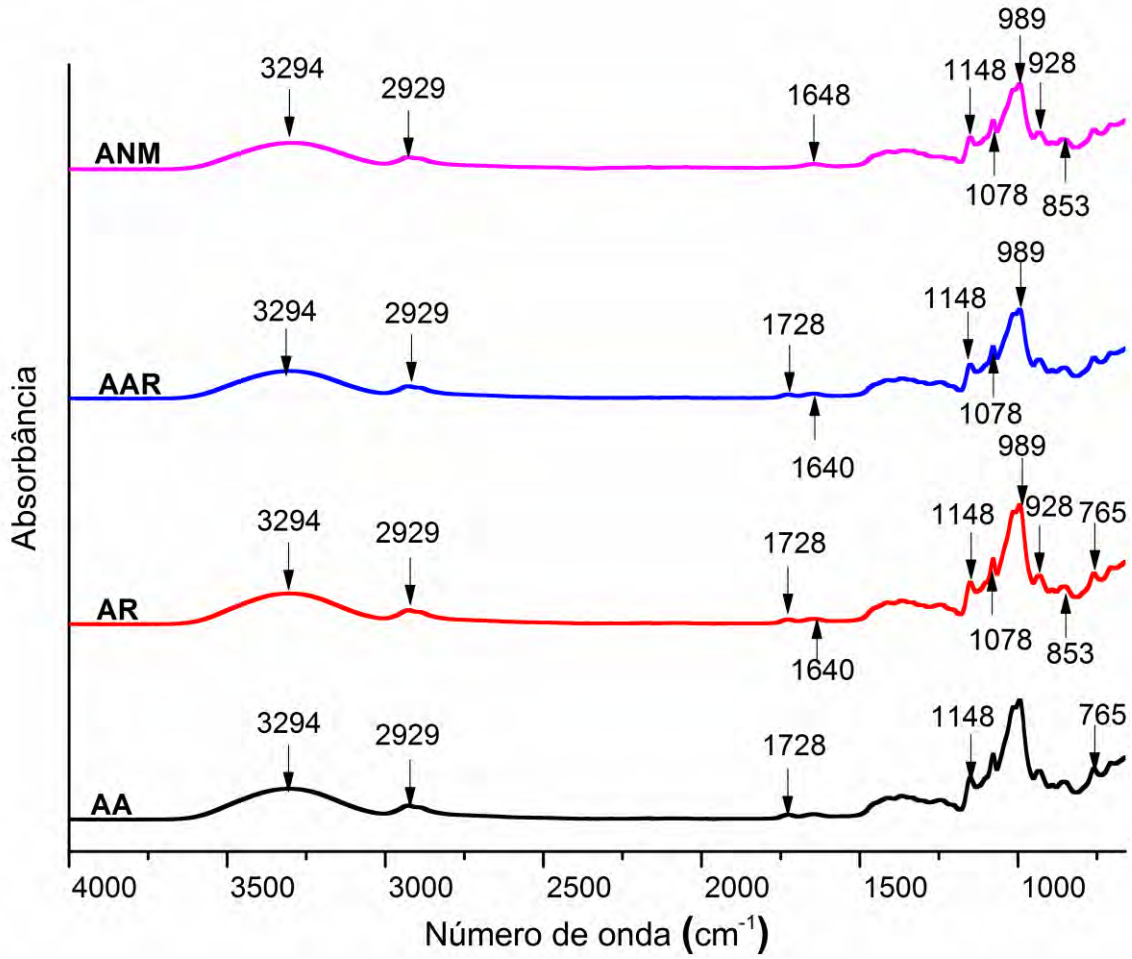
5.5.7. FTIR

Verificou-se, nos espectros de FTIR, que os filmes produzidos com AA, AAR e AR apresentaram bandas de absorção similares (Figura 15) às dos filmes à base de amido

não modificado. Na Tabela 21, pode-se observar as respectivas bandas e grupos funcionais atribuídos.

Por outro lado, a única diferença observada nos filmes, está relacionada com a banda na região de 1728 cm^{-1}, não observada nos filmes à base de amido não modificado. De acordo com Reddy e Yang (2010) as bandas próximas a 1724 cm^{-1} estão relacionadas à presença de grupos carboxila e bandas de ésteres carboxílicos.

Figura 15 – Espectros obtidos utilizando-se FTIR nos filmes produzidos com diferentes amidos: amido não modificado (ANM), amido acetilado (AA), amido acetilado e reticulado (AAR) e amido reticulado (AR).



Fonte: Própria autoria

Tabela 21 – Bandas associadas aos grupos funcionais, encontradas nos filmes de amido quimicamente modificados.

Bandas	Grupo funcional e modo vibracional	Referências
3000 – 3600 cm-1	Pontes de hidrogênio	Han et al. (2013)
2929 cm^{-1}	C-H	Hong et al. 2016
1728 cm^{-1}	C=O, COOH	Reddy e Yang (2010)
1635 cm^{-1}	Vibração molécula H_2O	Hong et al. 2016
1000 cm^{-1}	C-O	Jyothi, Moorthy e Rajasekharan (2006)
930, 860, 764 e 707 cm^{-1}	Vibrações do anel de glicose	Han et al. (2013)

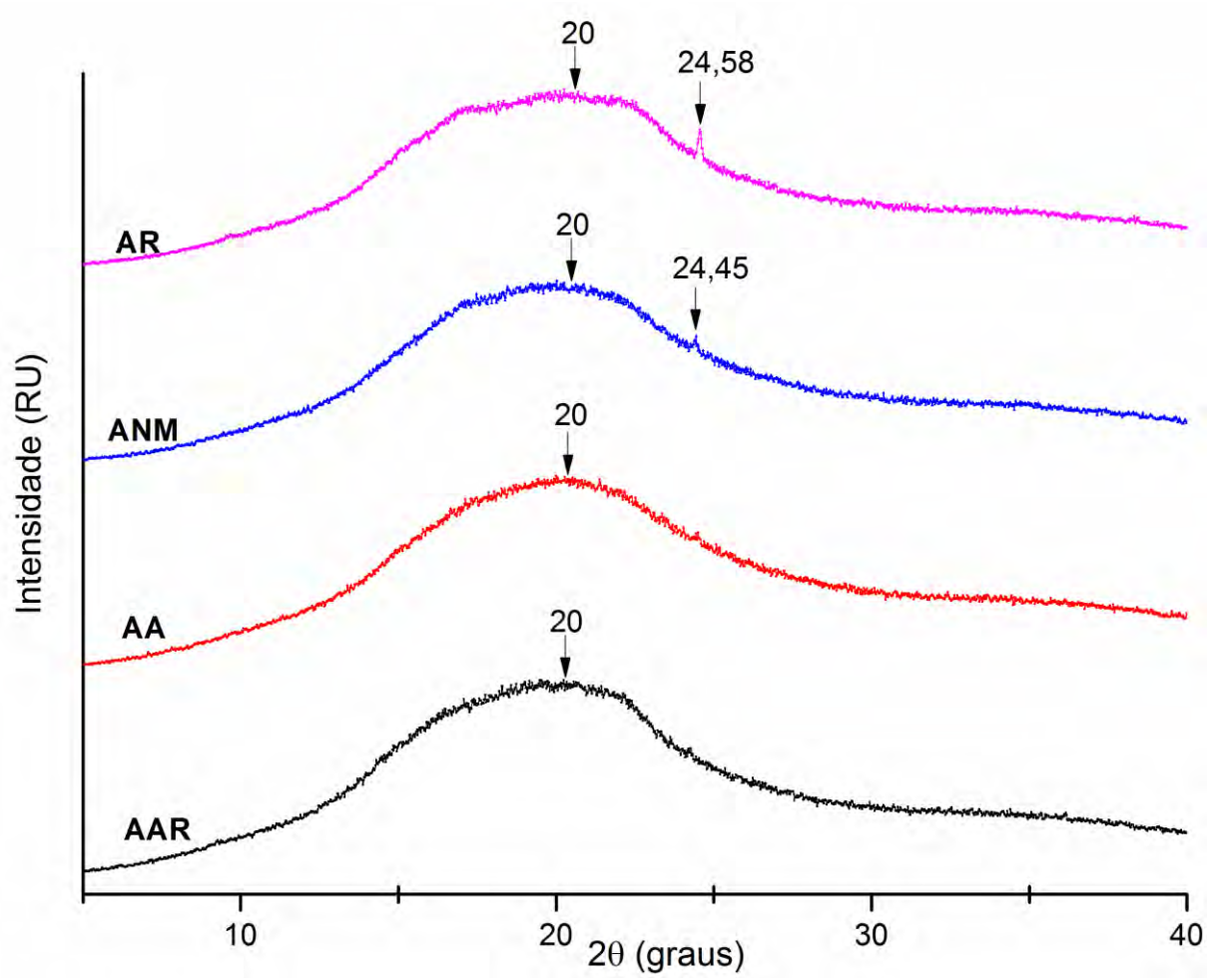
5.5.8. Difração de Raios X

Verificou-se (Figura 16) que os difratogramas dos filmes, independente do amido utilizado na produção dos filmes apresentaram características amorfas. No entanto, para os filmes elaborados com amido reticulados (AR) e nativo (ANM), verificou-se picos em $2\theta = 24{,}58°$, o que pode estar relacionado com o processo de elaboração dos filmes. Segundo Bergo et al. (2008) os filmes de amido têm características amorfas devido ao tratamento térmico utilizado durante a produção.

Assim, a presença de picos em $2\theta = 24{,}45°$, nos filmes de amido de mandioca nativo e reticulado, pode estar relacionada com a presença de grânulos de amido na estrutura do filme, devido à maior resistência térmica (amidos reticulados) e a fenômenos de retrogradação (amidos nativos). De acordo com Romero-Bastida et al. (2015), a cristalinidade pode ser resultante da fusão incompleta do amido durante

tratamento térmico e ao rearranjo das cadeias dupla hélice de amilose após a gelatinização e o processo de secagem.

Figura 16 – Difratograma de raios X obtidos nos filmes produzidos com diferentes amidos: amido não modificado (ANM), amido acetilado (AA), amido acetilado e reticulado (AAR) e amido reticulado (AR).



Fonte: Própria autoria

5.5.9. Propriedades térmicas dos filmes a base de amido modificado de mandioca

De acordo com os resultados (Tabela 22) verificou-se para todos os filmes uma temperatura de transição vítrea (T_g) na primeira e segunda varredura

(aproximadamente de -27 a -30°C) com poucas diferenças entre os filmes produzidos independentemente do tipo de amido utilizado.

De acordo com Mali et al. (2002) as baixas *Tg* observadas em filmes produzidos com amidos de inhame estão relacionadas à presença de plastificantes, pois estes facilitam a mobilidade das cadeias diminuindo as forças intermoleculares. Bergo et al. (2008), reportaram resultados de -55°C em filmes produzidos com amido de mandioca nativo, estes autores sugeriram que durante o aquecimento acontece separação entre a fase rica em amido e a fase rica em plastificante.

Tabela 22 – Temperaturas de transição vítrea (Tg), fusão (Tm) e entalpia de fusão (ΔHg (J/g) dos filmes elaborados à base de amido não modificado (ANM), amido acetilado (AA), amido acetilado e reticulado (AAR) e amido reticulado (AR).

	Primeiro scan			**Segundo scan**
Filme	**T_{g1} (°C)**	**T_m (°C)**	**ΔHg (J/g)**	**Tg_2 (°C)**
ANM	-27,12 ± 1,43[b]	55,02 ± 1,06[a]	2,37 ± 1,77[a]	-28,97 ± 8,68[a]
AA	-30,37 ± 1,01[a]	54,52 ± 5,08[a]	3,56 ± 3,55[a]	-27,45 ± 1,50[a]
AR	-28,77 ± 0,14[ab]	53,43 ± 5,04[a]	3,26 ± 0,26[a]	-28,17 ± 1,39[a]
AAR	-27,26 ± 0,57[b]	54,81 ± 3,30[a]	3,12 ± 1,68[a]	-27,92 ± 3,46[a]

Em relação à temperatura de fusão (T_m) e calor de fusão (ΔH), não foram observadas diferenças significativas entre os filmes produzidos com os diferentes amidos. Independentemente do tipo de amido, foram encontradas temperaturas de fusão de entre 53 e 55°C. Conforme com Chang, Cheah e Seow (2000), podem-se encontrar picos endotérmicos em faixas de temperaturas similares em filmes produzidos com amidos de mandioca nativo e reticulado (aproximadamente, 60°C), ditos valores podem estar relacionados à fusão da fração de amilopectina encontrada nesta faixa de temperatura (CHANG; CHEAH; SEOW, 2000). Adicionalmente Mali et

al. (2002) reportaram para filmes produzidos à base de amido de *Dioscorea alata*, que a gelatinização incompleta durante o processo de aquecimento pode refletir sobre as propriedades térmicas (T_m e ΔH).

O calor de fusão (ΔH), foi inferior aos reportados em filmes produzidos com amidos de mandioca reportados na bibliografia. Chang, Cheah e Seow (2000) reportaram valores entre 90 e 400 J/g para filmes produzidos à base de amido de mandioca, e estes altos valores de calor de fusão foram relacionados com associação entre a estrutura de dupla hélice do amido e a água. Detduangchan, Sridach e Wittaya (2014) reportaram valores inferiores para filmes produzidos com amidos de arroz nativos e modificados por reticulação (0,001 a 0,09 J/g). Além disso, Isotton et al. (2015) reportaram para filmes produzidos com amido de milho eterificados e plastificados com glicerol ou sorbitol valores entre 9 a 58 J/g.

5.5.10. Parâmetros de cor

Os resultados de luminosidade (L*) indicaram que os filmes produzidos com amido reticulado (AR) e com dupla modificação (AAR) apresentaram valores de luminosidade estatisticamente superiores aos encontrados nos filmes elaborados com amido acetilado e nativo de mandioca $p < 0,05$ (Tabela 23).

Tabela 23 – Luminosidade (L*), croma a*, croma b* e diferença de cor dos filmes elaborados à base de amido não modificado (ANM), amido acetilado (AA), amido acetilado e reticulado (AAR) e amido reticulado (AR).

Filme	L*	a*	b*	ΔE
ANM	90,22 ± 0,25[a]	-1,28 ± 0,02[b]	-0,19 ± 0,05[a]	3,33 ± 0,25[b]
AA	90,35 ± 0,27[a]	-1,29 ± 0,01[b]	0,17 ± 0,09[c]	3,21 ± 0,27[b]
AR	91,14 ± 0,22[b]	-1,42 ± 0,01[a]	0,17 ± 0,05[c]	2,42 ± 0,22[a]
AAR	91,08 ± 0,19[b]	-1,37 ± 0,03[a]	0,02 ± 0,05[b]	2,47 ± 0,18[a]

O parâmetro a* (cor verde para valores negativos e vermelha para valores positivos) foi afetado pelo tipo de amido utilizado. Os filmes obtidos com amidos acetilado e sem modificação apresentaram valores ligeiramente maiores aos encontrados com os filmes elaborados com amido reticulado e com dupla modificação ($p<0,05$). O mesmo comportamento não foi observado para o parâmetro b* (relacionado com a cor azul e amarela, para valores negativos e positivos, respectivamente).

Em relação a diferencia total de cor (ΔE), verificou-se que os filmes elaborados com AR e AAR apresentaram valores de estatisticamente inferiores aos obtidos para filmes à base de amidos acetilado e sem modificação.

5.6. Emulsões Pickering produzidas à base de amido de milho e óleo de sementes de melancia.

5.6.1. Microestrutura das emulsões

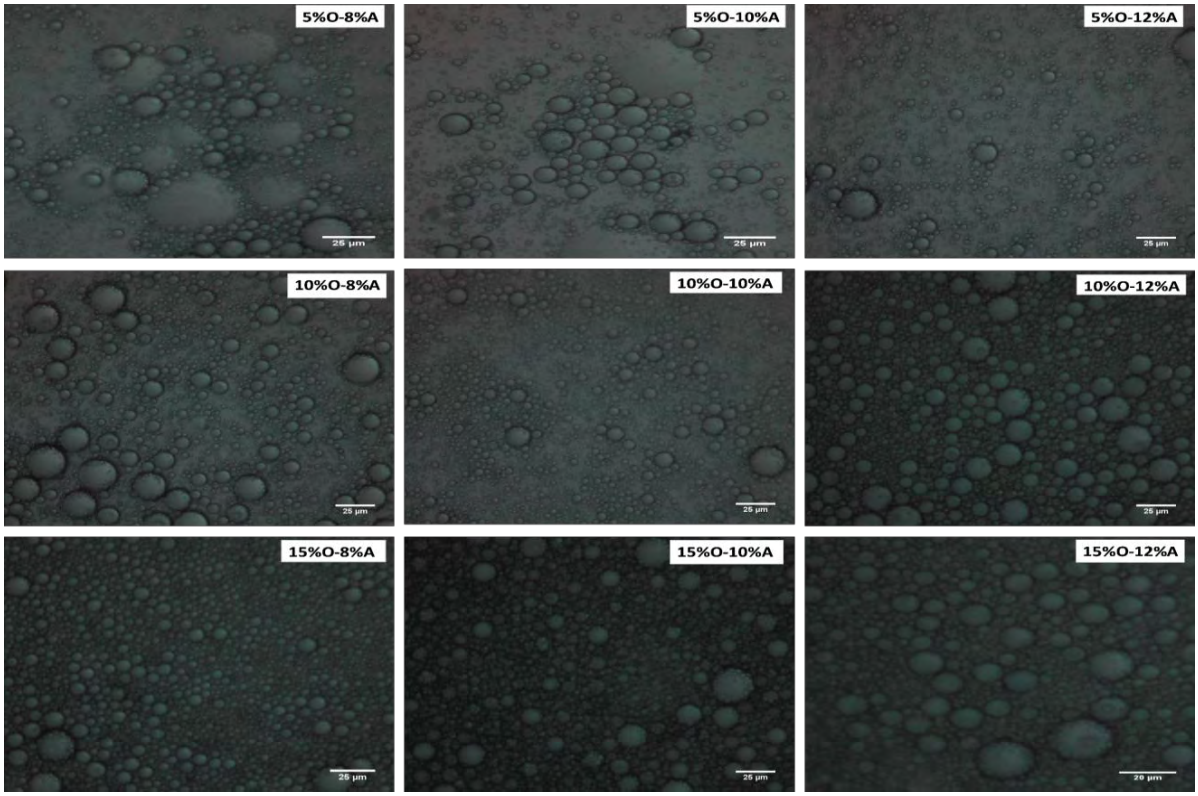
Na Figura 17 pode-se observar a microestrutura das emulsões Pickering produzidas com diferentes relações de óleo de sementes de melancia: amido (O: A). Verificou-se, de um modo geral, que as gotas de óleo foram imobilizadas por partículas de amido. Entretanto, observou-se para concentrações de óleo igual a 5 e 10g/100g de emulsão que as emulsões apresentaram vários fenômenos de instabilidade, como a floculação, coalescência e envelhecimento de Oswald. Este comportamento pode estar relacionado com a alta polidispersidade (PDI) apresentada por estas emulsões (Tabela 24).

Em relação ao tamanho de partícula, não foi encontrada uma tendência que permita relacionar o tamanho de partículas com as concentrações de óleo e amido. Na maioria dos casos o diâmetro médio das partículas (d_{32} e d_{43}) não foi afetado

significativamente. Villamonte, Jury e De Lamballerie (2016) reportaram que um aumento da concentração das partículas de amido pode reduzir consideravelmente o tamanho das gotas de óleo das emulsões. No entanto, este comportamento não foi observado nas emulsões produzidas com óleos de sementes de melancia.

Por outro lado, foi observado que para maiores concentrações de óleo, as emulsões apresentaram um aspecto mais viscoso, que possivelmente contribuiu para estabilização da emulsão, reduzindo-se assim, a coalescência e floculação.

Figura 17 – Microestrutura das emulsões de óleos de sementes de melancia com diferentes relações de óleo de sementes de melancia: amido (O:A).



Fonte: Própria autoria

Tabela 24 – Índice de estabilidade (II), média superficial dos diâmetros (d32), média volumétrica dos diâmetros (d43) e índice de polidispersidade (PDI) das emulsões produzidas com diferentes relações de óleo de sementes de melancia e amido (O:A), expressas em g/100 g de emulsão.

O:A	II	d_{32} (µm)	d_{43} (µm)	PDI
5:8	0,393 ± 0,01^{g}	5,50 ± 1,02^{bc}	7,71 ± 2,72^{ab}	2,47 ± 0,99^{a}
5:10	0,159 ± 0,001^{b}	5,03 ± 0,80^{ab}	6,48 ± 0,92^{ab}	1,97 ± 0,09^{a}
5:12	0,147 ± 0,001^{a}	5,92 ± 1,47^{bc}	8,33± 4,33ab	2,20 ± 1,20^{a}
10:8	0,215 ± 0,003^{d}	5,04 ± 0,80^{ab}	6,48 ± 0,92^{ab}	1,97 ± 0,09^{a}
10:10	0,156 ± 0,001^{b}	6,84 ± 0,73^{c}	7,91 ± 0,82^{ab}	1,67 ± 0,17^{a}
10:12	0,244 ± 0,001^{f}	5,87 ± 0,66^{bc}	6,97 ± 1,04^{ab}	1,64 ± 0,11^{a}
15:8	0,177 ± 0,001^{c}	4,98 ± 1,06^{ab}	5,68 ± 1,52^{a}	1,59 ± 0,29^{a}
15:10	0,224± 0,003e	8,83 ± 1,02^{d}	10,06 ± 1,65^{b}	1,93 ± 0,56^{a}
15:12	0,144 ± 0,002^{a}	5,74 ± 0,41^{bc}	6,78± 0,59^{ab}	1,68 ± 0,24^{a}

5.6.2. Estabilidade das emulsões

Os resultados de estabilidade das emulsões de óleos de sementes de melancia podem ser observados na Tabela 24. A estabilidade das emulsões aumentou conforme o aumento da concentração de óleo e amido nas formulações ($p < 0,05$). Verificou-se que a formulação constituída com 12% de amido OSA e 15% de óleo apresentou maior estabilidade. Por outro lado, a formulação constituída por 8% de amido e 5% de óleo apresentou menor estabilidade (Tabela 24).

O aumento da estabilidade com o aumento das concentrações de óleo e de amido, pode estar associada à formação de emulsões com maior viscosidade. Este comportamento é típico de emulsões elaboradas com amido e óleos, pois conforme dados bibliográficos, um acréscimo da concentração de óleo, pode aumentar a densidade do empacotamento das gotas de óleo na emulsão. Dickinson e Golding (1997) observaram que um acréscimo na concentração da fase oleosa em emulsões estabilizadas com caseinato de sódio aumentou a estabilidade das emulsões devido à formação de redes de gotas empacotadas na emulsão. Dokić et al. (2012), observou

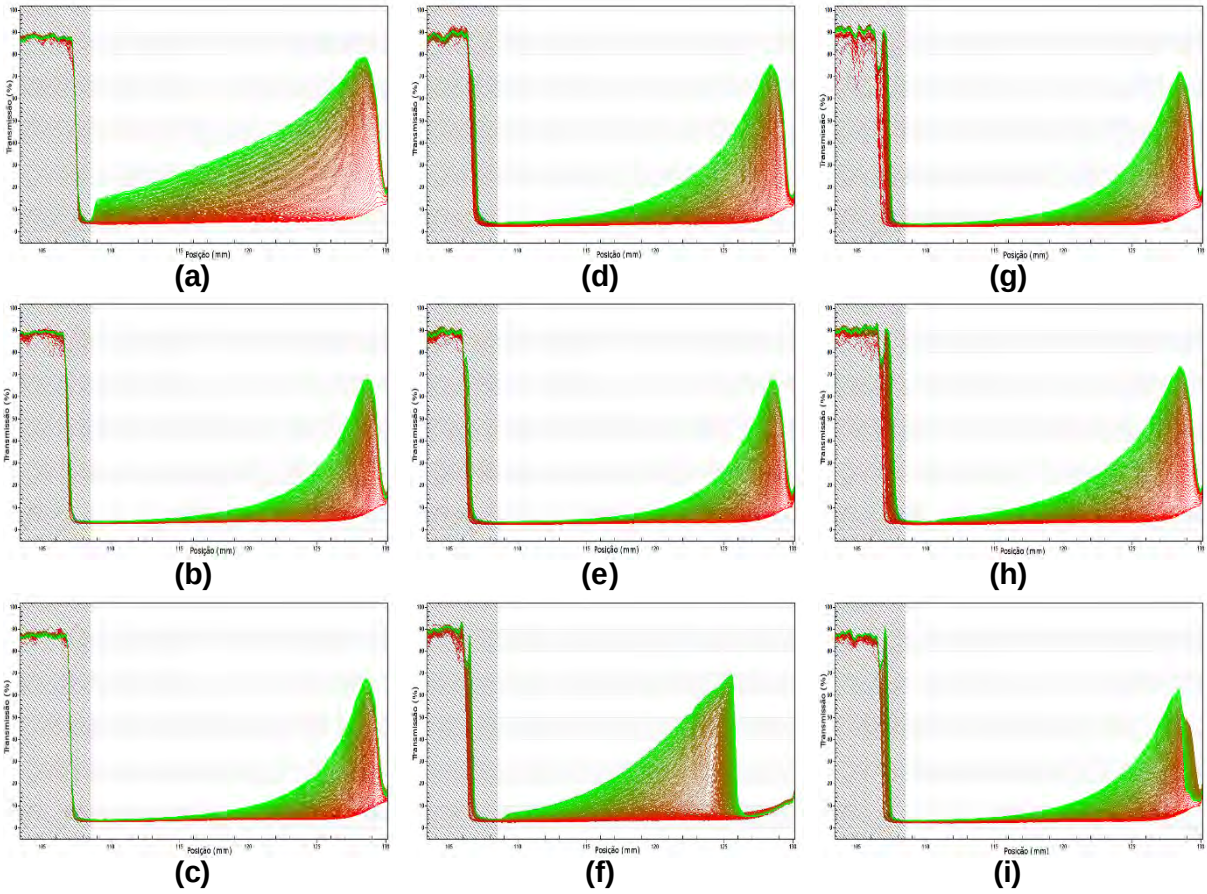
o mesmo comportamento em emulsões de óleo em água, estabilizadas com amido. Entretanto, para concentrações de amido OSA superiores a 10% verificou-se aumento da estabilidade das emulsões pela formação de redes interlaçadas com ligações intermoleculares entre as moléculas de amido (DOKIĆ; KRSTONOŠIĆ; NIKOLIĆ, 2012). A estabilidade de uma emulsão pode ser influenciada por diversos fatores tais como as condições de preparo (velocidade de agitação, temperatura, pressão) e as características estruturais da emulsão (composição, tamanho de partícula, polidispersidade e distribuição).

Na Figura 18 se pode observar a evolução dos perfis de transmissão para as emulsões compostas com diferentes concentrações de óleos de sementes de melancia e amido OSA. A figura dispõe de uma evolução da direita para a esquerda, visualizando-se a fase liquido ar a partir dos 112 mm, independentemente da formulação (cor verde).

A separação de fases progride na direção do fundo para o topo da célula (Figura 18), observando-se uma sobreposição dos perfis no topo da emulsão a 120 mm (ausência de linhas de transmissão de cor vermelha), o qual pode sugerir que a separação completa da emulsão ocorre após 1800 s da centrifugação a 2500 rpm.

De acordo com os resultados não foi encontrada uma relação dos perfis de estabilidade com o tamanho de partícula, sendo este comportamento também observado por Calligaris et al. (2016) para emulsões produzidas com óleo de girassol em água, sob condições de alta pressão, sendo associado às técnicas de homogeneização utilizadas as quais contribuíram para a redução da energia das emulsões o que pode melhorar a estabilidade.

Figura 18 – Perfis de transmissão obtidos durante a centrifugação de emulsões compostas por diferentes concentrações de óleo de sementes de melancia e amido compostas (O:A, expressas em g por 100 g de emulsão). (a) 5:8, (b) 5:10, (c) 5:12, (d) 10:8, (e) 10:10, (f) 10:12, (g) 15:8, (h) 15:10, (i) 15:12.



5.7. Filmes produzidos com emulsões de sementes de melancia e amido reticulado de mandioca

De acordo aos resultados apresentados nas seções anteriores, foram produzidos filmes à base de amido de mandioca reticulado e emulsões de óleos de melancia com proporção O:A de 15:12. Pois as emulsões produzidas sob estas condições apresentaram maior estabilidade e os filmes à base de amido reticulado apresentaram melhores caraterísticas de hidrofobicidade e maiores valores de tensão à ruptura. A incorporação do óleo na forma de emulsões Pickering foi necessária, pois a

incorporação direta na solução filmogênica resultava em filmes com separação de fases.

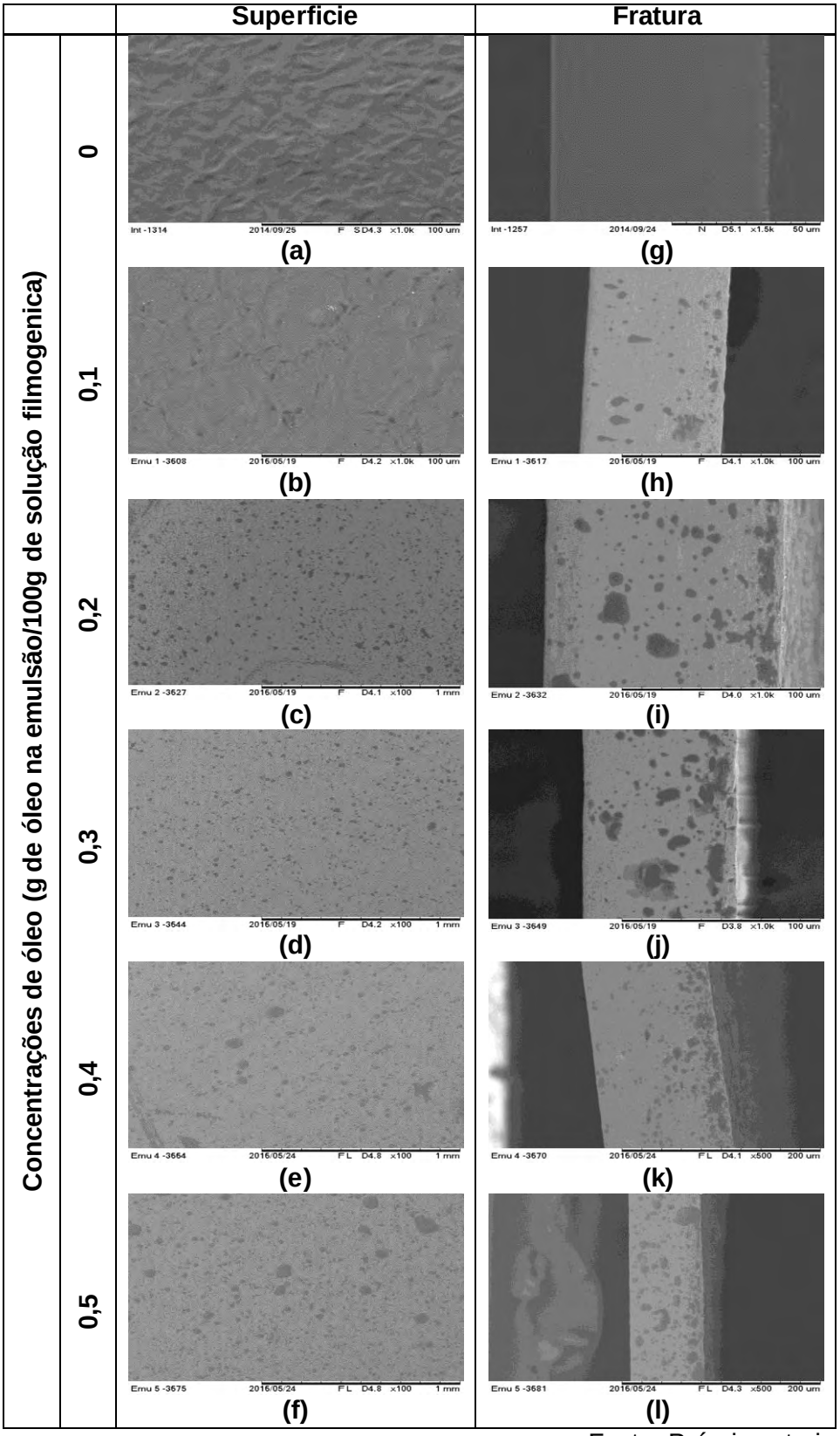
5.7.1. Microscopia eletrônica de varredura

Na Figura 19 pode-se observar as micrografias da superfície e estrutura interna dos filmes obtidos à base de amido de mandioca reticulado (AR) contendo diferentes concentrações de óleo (0,1: 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 g de óleo na emulsão Pickering/100 g de solução filmogênica). Todas as amostras, com a exceção do filme produzido sem incorporação de óleo de sementes de melancia apresentaram morfologias complexas, observando-se duas fases, uma dispersa e uma continua. A fase dispersa pode ser observada como pequenas gotículas distribuídas na superfície e na estrutura interna da matriz polimérica.

Em relação ao filme sem adição de emulsão Pickering (Figura 19a), verificou-se que um acréscimo da concentração de emulsão Pickering provocou aumento das zonas escuras na superfície dos filmes (Figuras 19b, d, e, f), possivelmente relacionadas à desestabilização da emulsão e migração da fase lipídica à superfície do filme. Adicionalmente, observou-se que o tamanho das gotículas na superfície dos filmes aumentou com o aumento da concentração da emulsão Pickering incorporada na formulação.

Em relação a estrutura interna dos filmes características similares foram observadas, presença de zonas escuras (possivelmente óleo), na área próxima à superfície em contato com o ar durante o processo de secagem (Figuras 19g, h, i, j, k, l). Galus e Kadzińska (2015b) observaram em filmes compostos por proteína de soro de leite e óleo de castanhas, agregação molecular dos lipídeos na estrutura do filme.

Figura 19 – Micrografias de superfície e fratura dos filmes de AR produzidos com diferentes concentrações de óleo de sementes de melancia.



Fonte: Própria autoria

Do mesmo modo, Ma et al. (2012) observaram em filmes gelatina e óleo de girassol, a ocorrência de fenômenos de agregação lipídica nos filmes, os quais podem estar associados à ocorrência de coalescência e cremeamento.

De acordo com os resultados encontrados, pode-se deduzir que a técnica de incorporação do óleo de sementes de melancia em forma de emulsões Pickering na solução filmogênica foi eficiente, pois não se verificou completa separação de fases entre os componentes da matriz. Resultados similares foram reportados por Shi et al. (2015) em filmes produzidos com óleos de milho em matrizes de quitosana e estabilizados com partículas de quitosana e zeína, utilizando-se a técnica de Pickering. De acordo com os autores a produção de filmes com esta técnica contribui para a estabilidade física e homogeneidade das matrizes poliméricas formadas, diminuindo assim o fenômeno de coalescência e separação de fases De acordo com Chiumarelli e Hubinger (2014) a incorporação de ácido esteárico na formulação de filmes produzidos utilizando-se amido de mandioca provocou o aparecimento de “clusters de óleos” na estrutura interna das redes poliméricas.

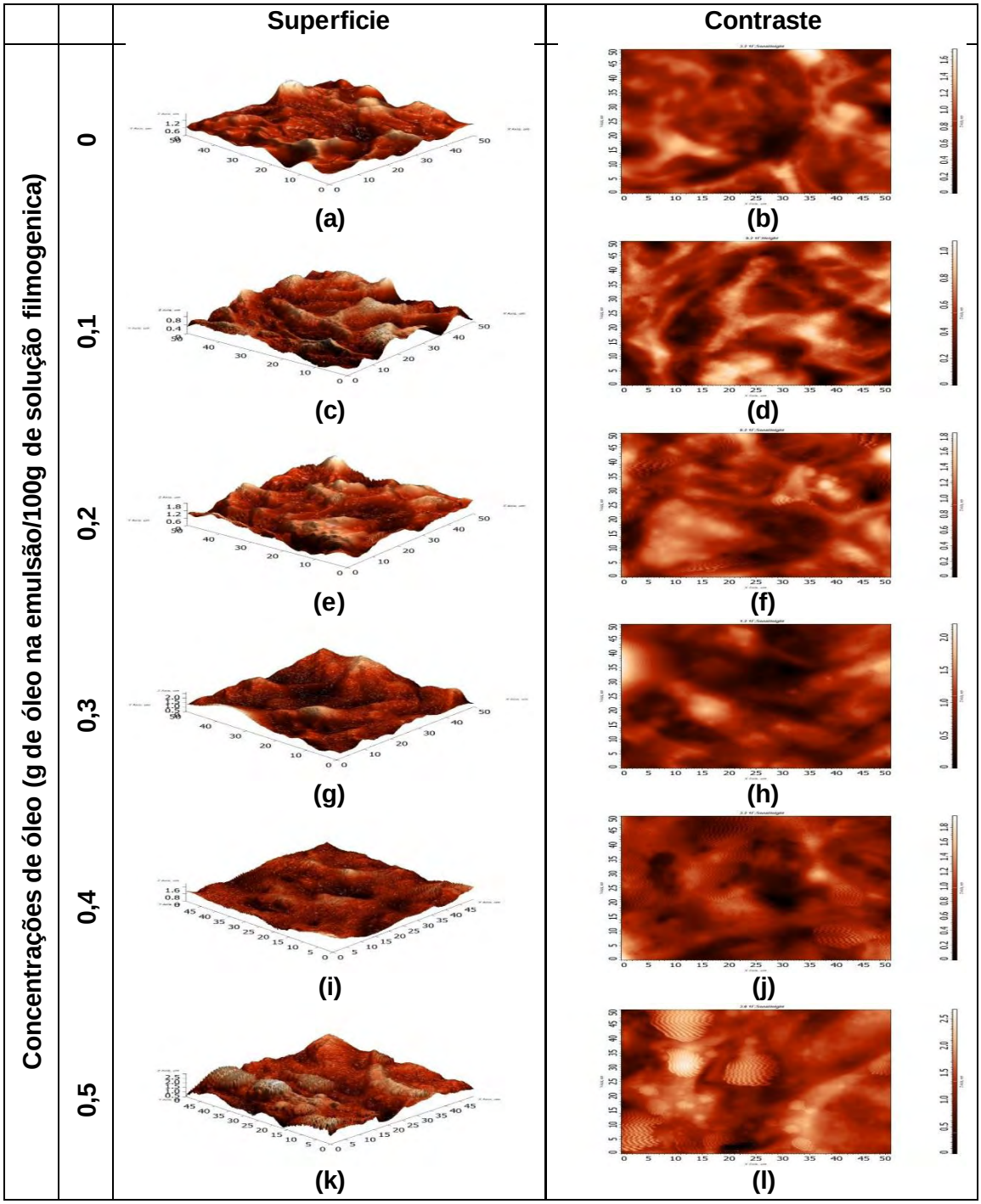
É importante ressaltar que nas bases de dados consultadas, não foi encontrado trabalhos similares, que sejam incorporadas emulsões tipo Pickering na formulação de matrizes biodegradáveis, sendo necessárias novas pesquisas que permitam conhecer os fenômenos de estabilização e desestabilização que acontecem na estrutura destes filmes.

5.7.2. Microscopia de força atômica

Na Figura 20 pode-se observar as imagens topográficas da superfície dos filmes produzidos com amido de mandioca reticulado (AR) com incorporação de diferentes

concentrações de emulsões de óleo de sementes de melancia na forma de emulsão Pickering.

Figura 20 – Micrografias de absorção atômica de filmes de AR produzidos com diferentes concentrações de óleos de sementes de melancia.



Fonte: Própria autoria

De acordo às imagens podem-se observar diferenças significativas na superfície dos filmes conforme aumentava a concentração de óleo na forma de emulsão. Independentemente da formulação todos os filmes apresentaram irregularidades na superfície (presença de picos de maior altura.

A rugosidade media quadrática (Rq) e a rugosidade média (Ra) foram influenciadas significativamente pela emulsão incorporada (Tabela 25). Em concentrações de óleo na emulsão inferiores a 0,2 g/100g de solução filmogênica não foram verificadas diferenças em relação ao filme produzido com AR, no entanto, a partir de concentrações de 0,2 g/100g de solução filmogênica, a rugosidade foi superior, sendo este comportamento associado à presença de óleo na superfície do filme (observado também por microscopia eletrônica de varredura).

Tabela 25 – Rugosidade média (Ra) e a rugosidade media quadrática (Rq) de filmes de AR produzidos com diferentes concentrações de óleo de sementes de melancia (C_{COEP}, g de óleo na emulsão Pickering/100g de solução filmogênica).

C_{COEP}*	Ra (nm)	Rq (nm)
0	242 ± 33^{ab}	305 ± 43^{ab}
0,10	196 ± 19^{a}	242 ± 23^{a}
0,2	321 ± 47^{b}	409 ± 63^{c}
0,3	301 ± 47^{b}	371 ± 89^{bc}
0,4	261 ± 21^{ab}	324 ± 28^{abc}
0,5	327 ± 32^{b}	415 ± 44^{c}

Vale ressaltar que na bibliografia consultada não foram reportados trabalhos que relacionem o efeito da adição de emulsões Pickering sobre a rugosidade de matrizes biodegradáveis, no entanto tem sido publicado trabalhos que reportam o efeito da incorporação de óleos em matrizes à base de hidrocoloides.

Ma et al. (2012) relacionaram o acréscimo da rugosidade com fenômenos de coalescência e cremeamento na superfície de filmes produzidos com gelatina e azeite de oliva. De forma similar, Atarés et al. (2010) indicaram que as variações da rugosidade da superfície de filmes produzidos com isolado proteico de soja e óleos essenciais de canela e gengibre foram devidas à presença de gotas cremeadas na superfície do filme após a secagem.

Por outro lado, Ghasemlou et al. (2013) reportaram uma diminuição da rugosidade conforme aumentava a concentração de óleos essenciais de *Zataria multiflora* Boiss e *Mentha pulegium* em matrizes de amido de milho. Os autores atribuíram a diminuição da rugosidade à presença de óleos essenciais em estado líquido na superfície dos filmes.

5.7.3. Inchamento e solubilidade dos filmes produzidos com amido de mandioca reticulado e emulsões de óleos de sementes de melancia

Verificou-se que a incorporação de óleo na forma de emulsão Pickering provocou redução da capacidade de inchamento dos filmes em relação aos filmes sem incorporação de emulsão, sendo uma característica desejada em filmes produzidos com hidrocoloides (Tabela 26). Os resultados podem estar associados com a distribuição de gotas de óleo na estrutura do filme, o que pode produzir uma repulsão de moléculas de água, e assim diminuir a capacidade de absorção da matriz.

De acordo com Galus e Kadzińska (2015b) a incorporação de óleos de noz ou amêndoa na formulação de filmes produzidos com proteína de soro de leite reduziu a capacidade de inchamento das matrizes, em função de interações intermoleculares entre a matriz polimérica e os óleos.

Tabela 26 – Grau de inchamento (GI), Solubilidade (S) e permeabilidade ao vapor de água (PVA) de filmes de AR produzidos com diferentes concentrações de óleo de sementes de melancia (C_{COEP}, g de óleo na emulsão Pickering/100g de solução filmogênica).

C_{COEP}	GI (g água/g filme seco)	S (g/g de filme seco)	PVA (g mm/h m^2 kPa)
0	11,4 ± 0,9^{c}	0,41 ± 0,04^{a}	0,18 ± 0,01^{ab}
0,1	9,3 ± 0,7^{b}	0,43 ± 0,01^{a}	0,20 ± 0,005^{ab}
0,2	8,9 ± 0,4^{ab}	0,42 ± 0,005^{a}	0,21 ± 0,02^{b}
0,3	8,4 ± 0,3^{ab}	0,43 ± 0,007^{a}	0,19 ± 0,01^{ab}
0,4	7,7 ± 0,6^{a}	0,42 ± 0,004^{a}	0,18 ± 0,003^{a}
0,5	7,5 ± 0,3^{a}	0,41 ± 0,01^{a}	0,18 ± 0,001^{ab}

Em relação à solubilidade, a incorporação de óleos de sementes de melancia na forma de emulsão Pickering não afetou a solubilidade (Tabela 26). De acordo aos resultados descritos anteriormente na análise dos filmes produzidos com amidos modificados de mandioca, também não foram encontradas diferenças neste parâmetro. No entanto, Thakur et al. (2016) reportou que a incorporação de ácido esteárico em filmes compósitos de amido de arroz e carragenano reduziu a matéria total solúvel dos filmes produzidos (de 0,63 a 0,43 g/g de filme, aproximadamente).

5.7.4. Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água, de um modo geral, não foi afetada pela incorporação de óleo de sementes de melancia na forma de emulsão Pickering (Tabela 26). Estes resultados não foram os esperados, pois a incorporação de óleo apresenta um efeito significativo sobre os outros parâmetros relacionados com a hidrofilicidade.

Galus e Kadzińska (2015b) verificaram que a incorporação de lipídios em matrizes filmogênicas à base de proteínas de soro de leite melhora a capacidade de barreira ao vapor de água, mediante a formação de uma fase hidrofóbica que reduz a difusão através do filme. Além disso, a transferência através do filme é fortemente dependente da distribuição de partículas e das condições de homogeneização (GALUS; KADZIŃSKA, 2015b). De acordo com Taqi, Mutihac e Stamatin (2014) os materiais produzidos à base de lipídeos são uma barreira eficiente ao vapor de água em comparação aos produzidos com macromoléculas hidrofílicas. Han et al. (2006) reportaram que a incorporação de cera de abelha na formulação de filmes a base de amido de ervilha (10-30%), provocou a redução da permeabilidade ao vapor de água dos materiais.

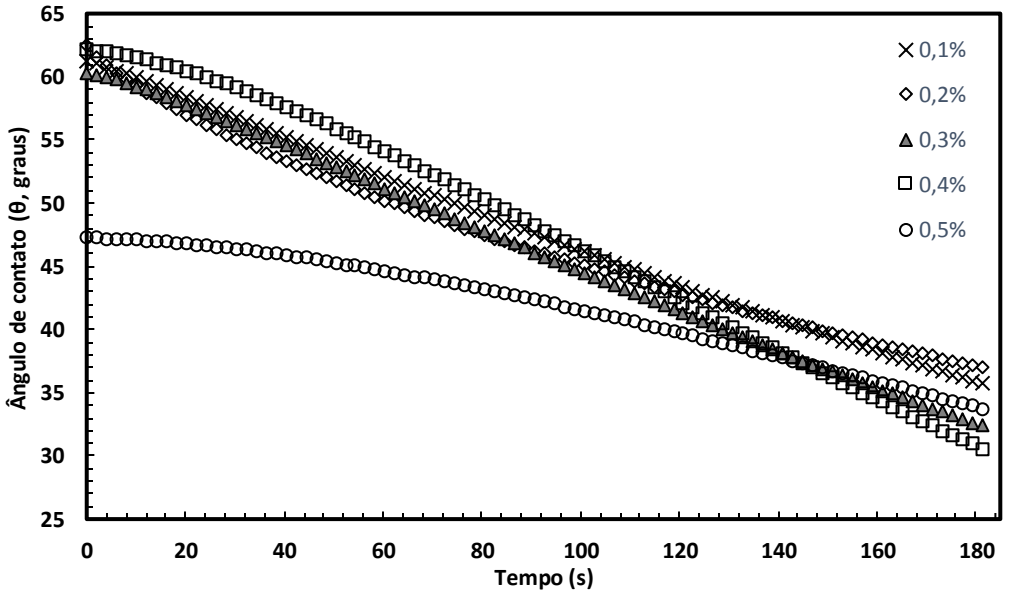
5.7.5. Ângulo de contato e molhabilidade dos filmes produzidos com amido de mandioca reticulado e emulsões de óleos de sementes de melancia

Verificou-se (Figura. 21) para os filmes produzidos com diferentes concentrações de óleo de sementes de melancia em forma de emulsão não foram observadas diferenças no ângulo de contato inicial na faixa entre 0,1 a 0,4 g de óleo na emulsão Pickering/100g de solução filmogênica (aproximadamente 60°). Entretanto, para a concentração de 0,5 g de óleo na emulsão Pickering/100g de solução filmogênica, o ângulo de contato reduziu consideravelmente (aproximadamente 47°). Além disso, os ângulos de contato foram inferiores aos encontrados nos filmes produzidos com amido de mandioca reticulado (AR, aproximadamente 88°), indicando que a incorporação de óleo em forma de emulsão diminuiu a hidrofobicidade superficial dos filmes.

Os resultados obtidos neste estudo podem estar associados com a composição superficial das matrizes e com propriedades estruturais como a rugosidade e

porosidade. Conforme com Wiącek (2015) o ângulo de contato é afetado pela composição, estrutura e a rugosidade dos filmes, os autores reportaram que a modificação da superfície de filmes de amido utilizando-se plasma reduziu a rugosidade do material e aumentou o ângulo de contato. Este comportamento é análogo aos resultados obtidos neste estudo, pois a incorporação de óleos de sementes de melancia aumentou a rugosidade dos materiais produzidos e reduziu o ângulo de contato inicial. No entanto, quando é analisada a composição, pode-se observar que a incorporação de óleos diminuiu o ângulo de contato inicial, o qual não é um comportamento observado em estudos que incorporam óleos na formulação de filmes.

Figura 21 – Evolução do ângulo de contato (θ) em função do tempo (t) para os filmes de amido com diferentes concentrações de óleo de sementes de melancia (C_{COEP}, g de óleo na emulsão Pickering/100g de solução filmogênica).



Fonte: Própria autoria

Conforme com Basiak, Debeaufort e Lenart (2016) a incorporação de óleos de colza em filmes de amido de trigo aumentou ligeiramente o ângulo de contato inicial.

O mesmo comportamento, também foi reportado por Pereda, Amica e Marcovich (2012), em filmes produzidos com quitosana e óleo de oliva.

As diferenças observadas neste estudo e dados bibliográficos, podem estar relacionadas ao tipo de óleo utilizado, técnica de extração e formulação dos filmes, pois como foi explicado previamente, o óleo de sementes de melancia foi extraído com etanol. O etanol sob altas pressões e temperaturas moderadas pode extrair compostos hidrofóbicos e hidrofílicos das sementes de melancia. Desta forma, possivelmente foram extraídos compostos polares que se posicionaram na superfície das matrizes e afetaram o ângulo de contato dos filmes. Adicionalmente não se descarta que a incorporação do óleo em forma de emulsão tipo de Pickering tenha um efeito sobre a hidrofilicidade da superfície, pois a emulsão está composta por amido modificado com octenil succinato que é um amido com alta afinidade à água. Além disso, se deve considerar a distribuição de óleo na matriz polimérica, como observado na microscopia eletrônica de varredura e absorção atômica, parte do óleo em forma de emulsão, encontrou-se distribuído na superfície do filme, podendo afetar o ângulo de contato.

Em relação aos parâmetros cinéticos que determinam as variações do ângulo de contato em função do tempo (Tabela 27), foi observado que as velocidades de variação do ângulo de contato "k" reduziram com o aumento da concentração de óleo na emulsão Pickering. Como foi descrito previamente em um período tempo a gota de água tende a espalhar na superfície do filme ou é absorbida lentamente pelo filme, devido à presença de zonas descontínuas na estrutura o por mecanismos de afinidade entre o amido e as moléculas de água. Assim, a presença de gotas de óleo distribuídas na estrutura interna dos filmes, possivelmente reduziu a capacidade destas matrizes absorverem água, reduzindo a velocidade de decréscimo do ângulo de contato.

Tabela 27 – Ângulo de contato inicial (θ_0), velocidade de variação do ângulo de contato (k), exponente relacionado ao espalhamento ou absorção (n) e coeficiente de correlação do modelo (R^2) dos filmes de AR produzidos com diferentes concentrações de óleo de sementes de melancia (C_{COEP}, g de óleo na emulsão Pickering/100g de solução filmogênica).

C_{COEP}	θ_0 (°)	k (°s^{-1})	n	R^2
0,1	61,24	0,0018	1,09	0,96
0,2	62,37	0,0083	0,79	0,97
0,3	60,28	0,0011	1,21	0,97
0,4	62,06	0,000065	1,48	0,97
0,5	47,17	0,000074	1,62	0,84

Os valores do parâmetro “ k ” foram consideravelmente menores aos reportados por Wiacek e Dul (2015) em filmes produzidos com amido de arroz modificados com fosfatidil colina (~0,02°s^{-1}). Além disso, Fechner et al. (2005) reportou valores superiores a 0,1 °s^{-1} em filmes elaborados a base de amido de diferentes fontes modificados quimicamente. As diferenças dos resultados obtidos nesta pesquisa e os reportados na bibliografia podem estar relacionados com a presença de lipídios na estrutura.

Em relação ao parâmetro “n” observou-se valores fraccionários, o que pode indicar a ocorrência simultânea dos fenômenos de espalhamento e absorção. De acordo aos resultados um aumento na concentração de óleo na forma de emulsão na formulação da matriz polimérica provocou um aumento dos valores de “ n ”. Como foi proposto por Farris et al. (2011), valores de n = 0 podem estar associados à ocorrência de completa absorção e valores iguais a 1 à ocorrência de espalhamento.

De acordo aos resultados obtidos (Tabela 27), verificou-se para os filmes de amido com adição de emulsão Pickering de óleo de sementes de melancia, de modo geral,

um aumento no espalhamento e redução da absorção. Além disso, foram observados valores ligeiramente superiores aos encontrados em filmes elaborados com amido de mandioca reticulado sem incorporação de óleo na forma de emulsão Pickering (aproximadamente 1,2), indicando que a formulação da matriz afeta significativamente as propriedades de superfície e molhabilidade.

5.7.6. Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas foram afetadas significativamente pelo conteúdo de óleos de sementes de melancia incorporado na forma de emulsão na formulação (Tabela 28).

Tabela 28 – Tensão à ruptura (TR), Elongação (E), modulo elástico (ME) e umidade (U) de filmes à base de AR, produzidos com diferentes concentrações de óleo de sementes de melancia (C_{COEP}, g de óleo na emulsão Pickering/100g de solução filmogênica).

C_{COEP}	TR (MPa)	E (%)	ME (MPa)	U (%)
0	$9,5 \pm 0,6^{c}$	$19,8 \pm 2,2^{ab}$	$589,5 \pm 66^{d}$	$8,71 \pm 0,3^{a}$
0,1	$6,7 \pm 1,2^{b}$	$25,9 \pm 6,9^{b}$	$414,9 \pm 58^{c}$	$12,94 \pm 0,1^{a}$
0,2	$6,4 \pm 1,0^{b}$	$13,4 \pm 8,0^{a}$	$375,2 \pm 59^{bc}$	$12,31 \pm 0,4^{b}$
0,3	$6,80 \pm 1,1^{b}$	$13,38 \pm 3,2^{a}$	$373,67 \pm 97^{bc}$	$12,60 \pm 0,1^{bc}$
0,4	$4,20 \pm 1,0^{a}$	$48,51 \pm 13,8^{c}$	$192,41 \pm 82^{a}$	$12,48 \pm 0,2^{bc}$
0,5	$5,57 \pm 1,5^{b}$	$38,66 \pm 16,1^{c}$	$291,44 \pm 123^{ab}$	$12,54 \pm 0,1^{bc}$

A tensão na ruptura reduziu-se significativamente com o aumento da concentração de óleo, observando-se valores de tensão menores para concentrações de 0,4 e 0,5 g de óleo na emulsão Pickering/100g de solução filmogênica. A redução da tensão nos filmes produzidos pode estar relacionada com um aumento na

mobilidade das cadeias de amido na presença de compostos hidrofóbicos, além de mudanças no filme, pela presença de gotas de óleos distribuídas na estrutura interna.

O mesmo comportamento em relação à tensão na ruptura de filmes é reportado na literatura, quando são incorporadas diversas concentrações de óleo e compostos hidrofóbicos em matrizes à base de hidrocoloides. De acordo com Taqi, Mutihac e Stamatin (2014) a redução da resistência em filmes produzidos com amidos de mandioca, pectina e compostos hidrofóbicos (óleos essenciais de louro e ácido oleico), podem estar relacionados com a diferença na polaridade dos compostos que formam a matriz. Por outro lado Valenzuela, Abugoch e Tapia (2013) indicaram que a redução dos valores da tensão na ruptura em filmes produzidos com proteína de quinoa, quitosana e óleos de girassol estão relacionados com a heterogeneidade introduzida na estrutura dos filmes e ao efeito negativo que teve o óleo de girassol sobre as forças coesivas dos materiais produzidos.

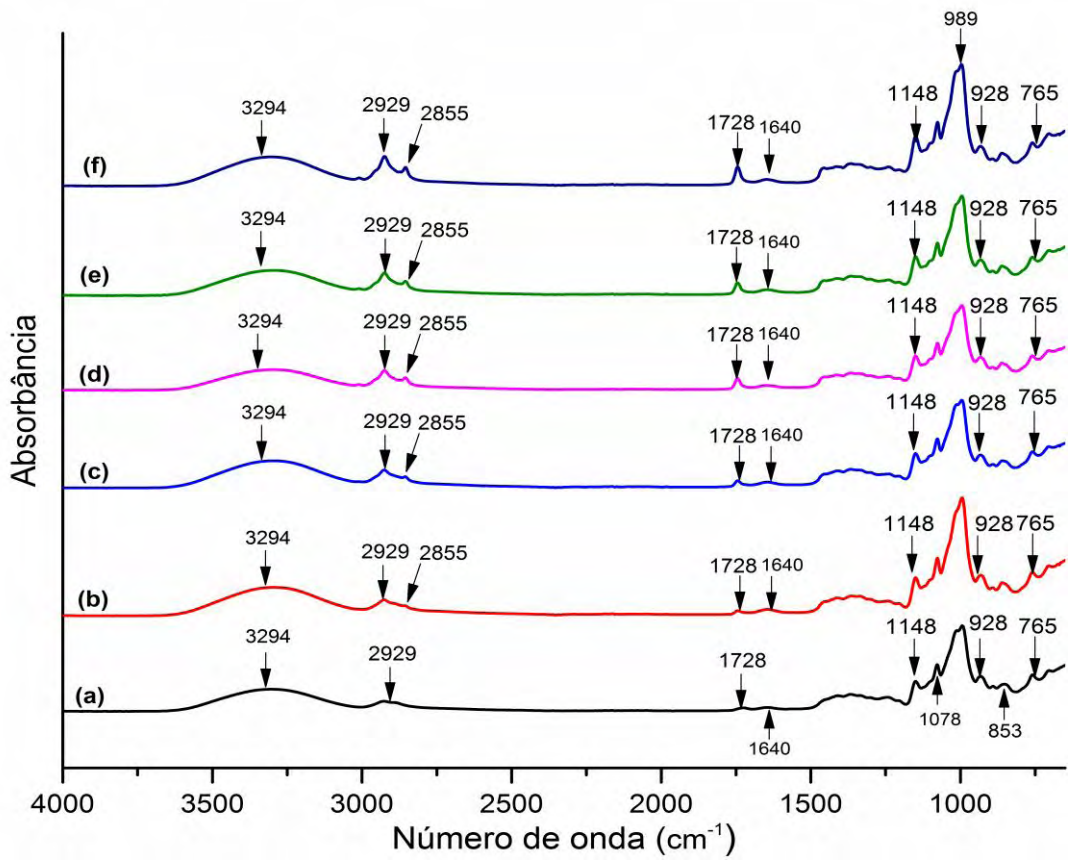
Em relação à elongação na ruptura e o modulo elástico, foi verificado que um aumento na concentração de óleo na formulação produziu um aumento significativo nos valores de elongação e uma diminuição do modulo elástico nos filmes. A elongação e modulo elástico estão relacionados com a mobilidade das cadeias poliméricas e a composição estrutural do polímero.

Taqi, Mutihac e Stamatin (2014) reportaram que um aumento na elongação pode estar relacionado ao efeito lubrificante que proporcionam os lipídeos nas matrizes poliméricas. Além disso, um aumento nos valores de elongação mediante a incorporação de lipídeos nas matrizes poliméricas, sugerem um possível efeito plastificante dos compostos hidrofóbicos nos filmes (TONGNUANCHAN et al., 2015).

5.7.7. FTIR dos filmes produzidos com amido reticulado de mandioca e óleos de sementes de melancia

Na Figura 22 podem-se observar os espectros do FTIR realizados nos filmes elaborados com amido de mandioca reticulado (AR) e aqueles com incorporação de óleo de sementes de melancia na forma de emulsão. Observou-se que a incorporação de diferentes concentrações de óleo de sementes de melancia, provocou o aparecimento da banda de absorção na região de 2855 cm^{-1}, que de acordo com Abidi (2009) está relacionada com um alongamento simétrico de grupos $-CH_2$.

Figura 22 – Espectros na região do IR dos filmes produzidos à base de amido de mandioca reticulado com incorporação de diferentes concentrações de óleo na emulsão Pickering (C_{COEP}, g de óleo/100g de solução filmogênica): (a) 0; (b) 0,1; (c); 0,2, (d); 0,3; (e) 0,4 e (f) 0,5.



Fonte: Própria autoria

De acordo aos resultados mostrados nos espectros pode-se deduzir que os óleos se incorporaram de forma eficiente na estrutura dos filmes, pois a aparição do pico em 2855 cm^{-1} evidencia este fato. Além disso, foi observado um aumento na intensidade do pico neste número de onda, conforme aumentava a concentração de óleo na formulação do filme. Alam e Alandis (2014) reportaram os mesmos picos de absorção em materiais produzidos com óleos de milho e poliuretano. De acordo com estes pesquisadores, a absorção em 2855 cm^{-1} é correspondente aos grupos $-CH_2$ presentes no óleo de milho.

5.7.8. Difração de Raios X

Verificou-se que todos os filmes, independente da formulação, apresentaram características amorfas (Figura 23). Observando-se picos cristalinos similares aos encontrados nos amidos modificados de mandioca. Além disso, verificou-se a presença de picos em $2\theta = 24{,}58°$ para todas as formulações.

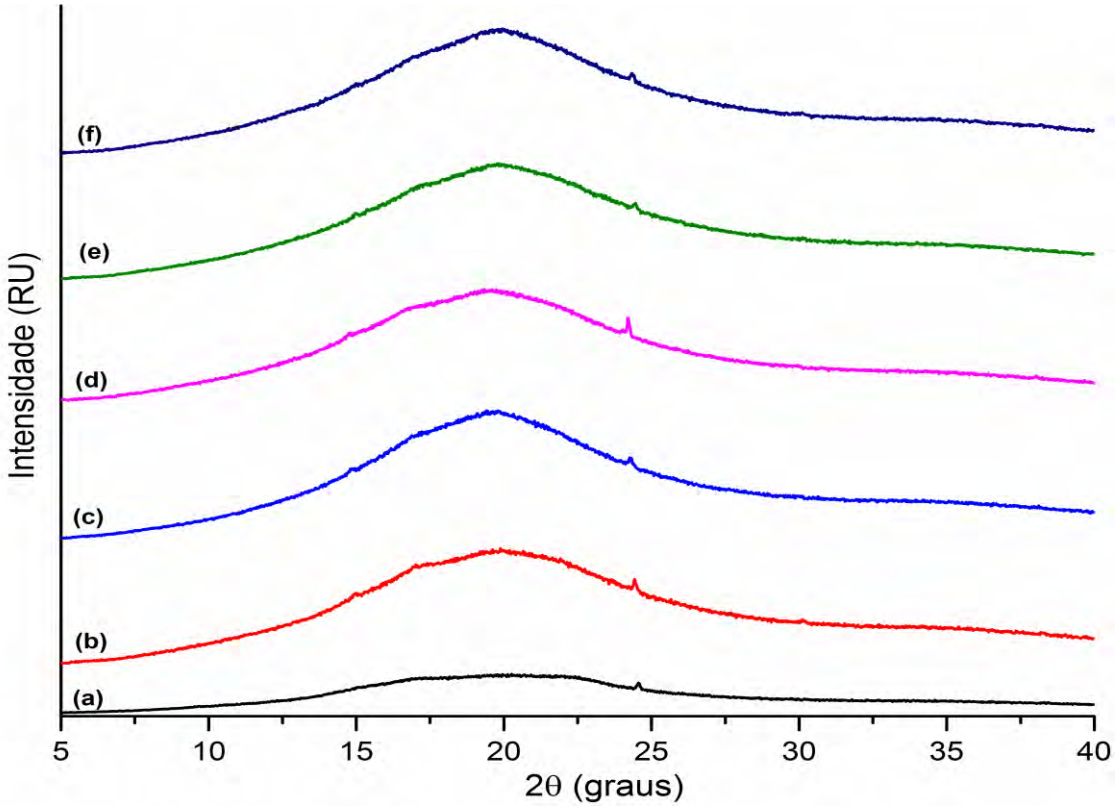
Evidenciou-se que os óleos de sementes de melancia não afetaram significativamente a cristalinidade dos filmes produzidos, evento que pode estar relacionado com as temperaturas de preparo e à pouca formação de complexos cristalinos entre lipídeos e o amido de mandioca reticulado.

De acordo com Muscat et al. (2013) a incorporação de ceras naturais (candelilla, carnaúba e cera de abelha) na formulação de filmes à base de amido, aumentou o grau de cristalinidade dos filmes. Pois a temperatura ambiente estas ceras apresentam cristalinidade. Thakur et al. (2016) reportaram que a incorporação de ácido esteárico na formulação de filmes à base de amido de arroz e carragena aumentou o grau de cristalinidade dos filmes. No entanto, um aumento da

concentração de ácido esteárico, produziu separação de fases, com distribuições do ácido graxo na superfície do filme, durante o processo de secagem.

Por outro lado Jiménez et al. (2013) reportaram que a incorporação de ácido oleico na formulação de filmes à base de amido de milho não afetou o grau de cristalinidade dos filmes, pois segundo os autores o ácido oleico às temperaturas de analise (~20°C) é líquido. De acordo com Moaddabdoost e Safe (2010) o óleo de sementes de melancia, é composto principalmente por ácidos oleico e linoleico. Assim, os resultados obtidos no presente trabalho também podem estar relacionados com o estado do óleo na matriz polimérica.

Figura 23 – Difratograma de raios X dos filmes produzidos à base de amido de mandioca reticulado com incorporação de diferentes concentrações de óleo na emulsão Pickering (C_{COEP}, g de óleo/100g de solução filmogênica): (a) 0; (b) 0,1 ; (c) 0,2; (d) 0,3; (e) 0,4 g e (f) 0,5.



Fonte: Própria autoria

5.7.9. Propriedades térmicas dos filmes elaborados a base de amido reticulado de mandioca e óleos de sementes de melancia.

Verificou-se que a incorporação de óleo de sementes de melancia na forma de emulsão Pickering nos filmes de amido afetou significativamente as propriedades térmicas (Tabela 29). Independentemente da formulação, observou-se uma temperatura de transição vítrea e um pico de fusão na primeira varredura (T_{g1} e T_m, respectivamente) e uma temperatura de transição vítrea na segunda varredura (T_{g2}).

Tabela 29 – Temperaturas de transição vítrea (T_g), fusão (T_m) e entalpia de fusão (ΔHg (J/g) dos filmes elaborados à base de AR e diferentes concentrações de óleo de sementes de melancia em forma de emulsão (C_{COEP}, g de óleo/100g de solução filmogênica).

C_{COEP}	Primeiro scan			Segundo scan
	T_{g1} (°C)	T_m (°C)	ΔHg (J/g)	Tg_2 (°C)
0	-28,77 ± 0,14[b]	53,43 ± 5,04[a]	3,26 ± 0,26[b]	-28,17 ± 1,38[ab]
0,1	-30,26 ± 0,92[ab]	49,59 ± 1,73[a]	1,38 ± 0,18[a]	-21,19 ± 8,34[b]
0,2	-31,89 ± 2,08[a]	49,15 ± 2,95[a]	2,02 ± 0,92[ab]	-31,71 ± 1,47[a]
0,3	-31,44 ± 0,60[ab]	50,00 ± 5,11[a]	1,54 ± 0,09[ab]	-31,79 ± 0,71[a]
0,4	-31,75 ± 0,54[a]	49,09 ± 0,65[a]	2,34 ± 0,89[ab]	-32,54 ± 0,87[a]
0,5	-32,04 ± 0,16[a]	53,08 ± 6,75[a]	2,42 ± 0,89[ab]	-32,40 ± 0,46[a]

Os filmes produzidos com óleos de sementes de melancia apresentaram T_g menores às encontradas no filme elaborado com amido reticulado (AR) sem adição de óleo. Sendo um resultado esperado, pois os óleos vegetais possuem baixas temperaturas de transição vítrea. Além disso, a presença de uma temperatura de transição vítrea na primeira e segunda varredura indicam uma efetiva incorporação do óleo na matriz. De acordo com Ghanbarzadeh e Oromiehi (2008) a presença de várias

temperaturas de transição vítrea em sistemas compostos por várias substancias (polímeros e plastificantes) indica separação de fases no sistema, permitindo deduzir incompatibilidade dos constituintes do filme.

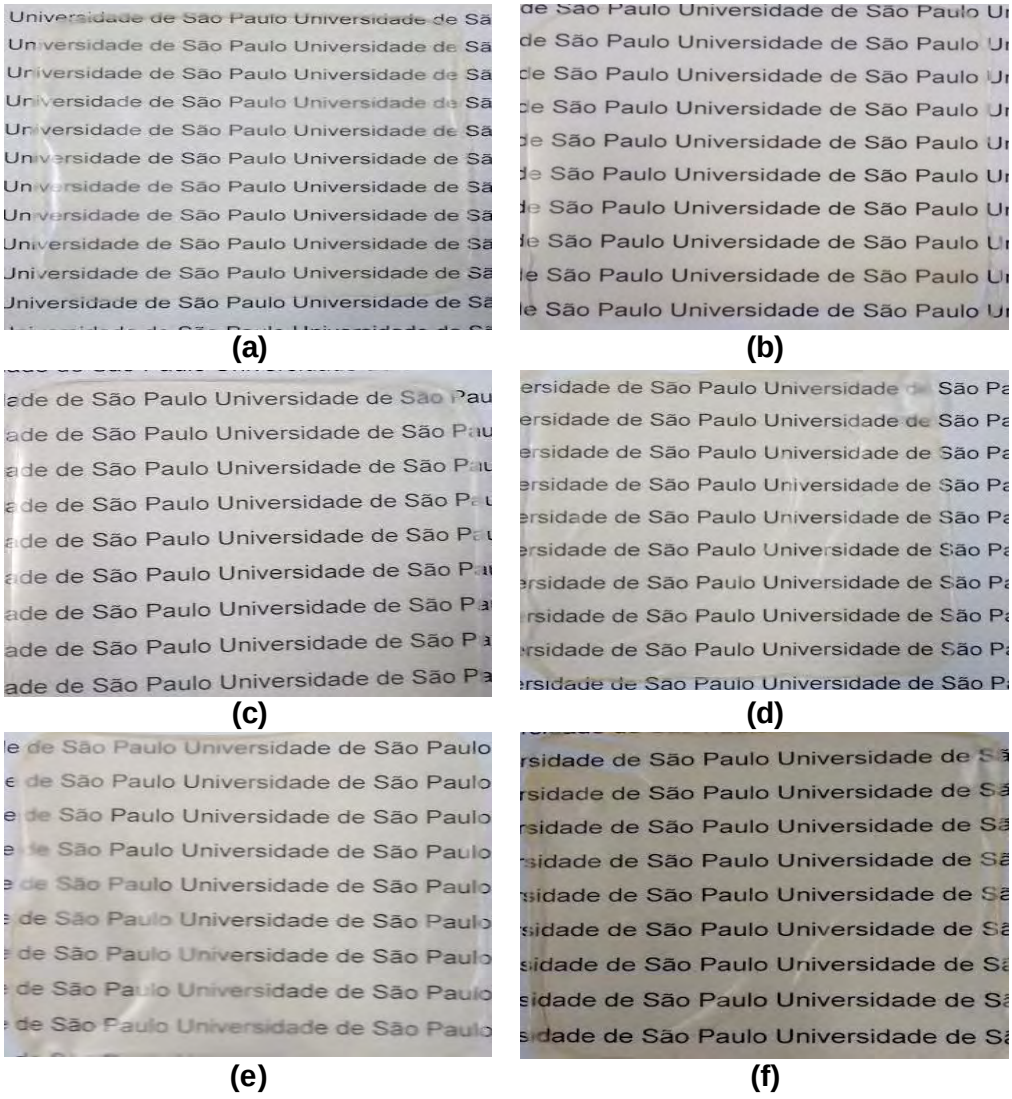
Conforme Jouki et al. (2014), o estudo da temperatura de transição vítrea permite compreender a estrutura e interação os componentes de uma matriz e pode estar associada com a cristalinidade dos filmes. Assim, a temperaturas menores às de transição vítrea o material apresenta maior rigidez e acima desta são mais flexíveis.

Em relação às temperaturas de fusão (T_m) e calor de fusão ΔHg, não foram encontradas diferenças significativas nos filmes produzidos com óleos de sementes de melancia. No entanto, se observou valores ligeiramente inferiores aos encontrados nos filmes AR. Garcia, Martino e Zaritzky (2000) observaram o mesmo comportamento em filmes produzidos com amido e óleos de girassol, no entanto, os autores encontraram que a modificação das propriedades térmicas só era possível em concentrações de óleo elevadas, efeito que acompanhado pela separação de fases na estrutura do filme.

5.7.10. Parâmetros de cor dos filmes produzidos com amido de mandioca reticulado e óleo de sementes de melancia

Observou-se que a incorporação dos óleos na forma de emulsão nas matrizes produzidas à base de amido de mandioca reticulado modificou as caraterísticas visuais dos filmes (Figura 24), notando-se que os filmes mudaram a coloração com o acréscimo da concentração de óleo.

Figura 24 – Caraterísticas visuais dos filmes elaborados à base amido de mandioca reticulado e diferentes concentrações de óleo de sementes de melancia em forma de emulsão: (a) filme produzido com amido reticulado (AR), (b) filme produzido com AR e 0,1g de óleo, (c) filme produzido AR e 0,2g de óleo, (d) filme produzido com AR e 0,3g de óleo, (e) filme produzido com AR e 0,4g de óleo, (f) filme produzido com AR e 0,5g de óleo. Todas as concentrações foram expressas em g de óleo na emulsão Pickering/100g de solução filmogênica.



Fonte: Própria autoria

Em relação aos parâmetros de cor, observou-se que a luminosidade (L*, Tabela 30) dos filmes reduziu com o aumento da concentração de óleo na forma de emulsão Pickering. Entretanto não se observou diferença entre as formulações com

concentrações iguais a 0,3; 0,4 e 0,5g de óleo na emulsão Pickering/100g de solução filmogênica. Por outro lado, a incorporação de óleos de sementes de melancia provocou aumentou dos valores de a* e b*, evidenciando-se filmes com tonalidades amarela e vermelhas.

Tabela 30 – Luminosidade (L*), croma a*, croma b* e diferença de color dos filmes elaborados à base de amido reticulado de mandioca e diferentes concentrações de óleo na emulsão Pickering (C_{COEP}, g de óleo/100g de solução filmogênica).

C_{COEP}	L*	a*	b*	ΔE
0	91,14 ± 0,22^{d}	-1,42 ± 0,01^{a}	0,17 ± 0,05^{a}	2,42 ± 0,22^{a}
0,1	90,02 ± 0,31^{cd}	-0,29 ± 0,19^{b}	7,19 ± 1,02^{b}	8,13 ± 1,01^{b}
0,2	89,56 ± 0,55^{bc}	0,66 ± 0,49^{c}	12,08 ± 2,14c	12,94 ± 2,16^{c}
0,3	88,42 ± 1,75^{ab}	1,19 ± 0,49^{c}	14,60 ± 2,55^{cd}	15,77 ± 2,83^{cd}
0,4	88,82 ± 0,58^{abc}	1,29 ± 0,51^{c}	14,84 ± 1,77^{d}	15,86 ± 1,66^{d}
0,5	87.99 ± 0,61^{a}	2,25 ± 0,64^{d}	18,08 ± 1,85^{e}	19,29 ± 2,02^{e}

De acordo com Bourtoom e Chinnan (2009), a incorporação de lipídeos na formulação de filmes produzidos com amido de arroz e quitosana reduziu os valores de L* e aumentou os de a*, b* e ΔE, pois a distribuição de gotas de lipídeos na estrutura do filme influenciavam na absorção e transmissão de luz. De forma similar, Nagarajan et al. (2013), reportaram redução da luminosidade (L*) e aumento dos valores de a* e b*, em filmes produzidos com lipídeos e blendas de amido de mandioca e pectina. Conforme estes autores, a mistura de lipídeos e carboidratos produzem filmes com maior opacidade e com tonalidades amarelas.

5.7.11. Fenólicos totais e atividade antioxidante

Na Tabela 31 são apresentados os resultados da concentração de fenólicos totais determinados nos filmes produzidos com óleos de sementes de melancia e amido de mandioca. Observou-se que o a concentração de fenólicos totais aumentou em função da concentração de óleo na forma de emulsão Pickering. Desta forma pode-se comprovar que a matriz polimérica foi capaz de preservar os compostos fenólicos durante o processo de secagem e durante o período de acondicionamento.

Por outro lado, apesar de ser encontrado compostos fenólicos em todas as formulações, não foi observada atividade antioxidante nos filmes produzidos contra o radical DPPH•. É importante ressaltar que na determinação da atividade antioxidante foram experimentadas várias condições de determinação (extração a diferentes temperaturas, extração com diferentes solventes e aplicação direta do filme em uma solução de DPPH•), mas nenhuma teve sucesso.

Tabela 31 – Concentração de fenólicos totais nos filmes produzidos com amido reticulado e diferentes concentrações de óleo na emulsão Pickering (C_{COEP}, g de óleo/100g de solução filmogênica).

C_{COEP}	Fenólicos totais (mg GAE/ 100g de filme)
0	0,01 ± 0,001[a]
0,1	0,19 ± 0,1[b]
0,2	1,14 ± 0,2[b]
0,3	3,04 ± 0,59[c]
0,4	4,51 ± 0,94[d]
0,5	5,68 ± 0,97[d]

De acordo com a literatura, a atividade antioxidante dos filmes está relacionada com a concentração de compostos bioativos e com a capacidade de difusão dos

mesmos em um meio especifico. Desta forma, como foi observado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura, a maior parte do óleo estava uniformemente distribuído nos filmes. Assim, é possível que os coeficientes de difusão dos compostos bioativos com capacidade antioxidante dos filmes produzidos com amido reticulado de mandioca são relativamente baixos, provocando um efeito insignificante na atividade antioxidante. Além disso, não se pode descartar que as concentrações de compostos bioativos sejam baixas para produzir atividade antioxidante, pois nas formulações dos filmes produzidos com óleos de sementes de melancia não se puderam utilizar concentrações superiores ao 0,5%, devido à produção de filmes com péssimas caraterísticas estruturais e visuais, além da separação de fases.

Siripatrawan e Harte (2010) determinaram que a incorporação de extratos de chá verde em filmes de quitosana aumentava a capacidade antioxidante da matriz conforme aumentava a concentração do extrato. Conforme aos autores, a atividade antioxidante estava relacionada ao aumento do conteúdo de compostos fenólicos em cada formulação. Da mesma forma, Piñeros-Hernandez et al. (2016), observaram que a incorporação de extratos de alecrim na formulação de filmes a base de amido de mandioca aumentou a capacidade antioxidante dos filmes, efeito também relacionado à concentração de compostos fenólicos. Por outro lado Jiménez et al. (2013b), indicaram que a incorporação de ácido oleico em filmes a base de caseinato de sódio diminuiu a atividade antioxidante dos filmes. Os autores indicaram que devido à susceptibilidade do ácido oleico à luz e oxigênio, possivelmente se promoveu reações de oxidação, diminuindo assim a atividade antioxidante.

6. CONCLUSÕES

A utilização da tecnologia de extração com líquidos pressurizados demostrou ser uma alternativa viável na extração de óleos de sementes de melancia. A temperatura de extração afetou a eficiência do processo de extração e a atividade de antioxidante dos óleos, sendo obtidos maiores rendimentos de extração a temperaturas de 80°C e melhor atividade antioxidante a 60°C. Além disso, o aumento do comprimento do leito não afetou de forma considerável os rendimentos de extração.

Os amidos reticulados de mandioca formaram matrizes com as melhores características de hidrofobicidade e resistência mecânica. Sendo que a estrutura química dos amidos modificados pode afetar as propriedades físico-químicas dos filmes produzidos.

A produção de emulsões de óleo de sementes de melancia em água através da técnica Pickering foi eficiente na obtenção emulsões com maior grau de estabilidade.

A incorporação de emulsões tipo Pickering na formulação de matrizes biodegradáveis à base de amidos de mandioca reticulado, demostrou ser uma técnica eficiente. As propriedades físico-químicas que determinam a hidrofilicidade destes materiais (grau de inchamento, velocidade de variação do ângulo de contato e permeabilidade ao vapor de água), foram afetadas de forma positiva pela concentração de óleo. Observando-se filmes com um caráter mais hidrofóbico.

As propriedades estruturais dos filmes produzidos mediante a aplicação de emulsões tipo Pickering foram afetadas pela concentração de óleo de sementes de melancia, sendo que incorporação de óleos em forma de emulsão aumentou os valores de elongação e reduziu a tensão à ruptura dos filmes. Além disso, a temperatura de transição vítrea, rugosidade, cor e espectros de infravermelho foram afetados ligeiramente pela concentração de óleos.

Os filmes produzidos apresentaram conteúdos de fenólicos totais de 0,19 a 5.68 mg GAE/100g de filmes, no entanto, não apresentaram atividade antioxidante frente ao radical DPPH$^{\bullet}$. Este comportamento está relacionado com as características estruturais das matrizes biodegradáveis e as concentrações de óleo utilizadas na formulação dos filmes.

REFERÊNCIAS

ABU-REIDAH, I. M.; ARRÁEZ-ROMÁN, D.; SEGURA-CARRETERO, A.; FERNÁNDEZ-GUTIÉRREZ, A. Profiling of phenolic and other polar constituents from hydro-methanolic extract of watermelon (Citrullus lanatus) by means of accurate-mass spectrometry (HPLC–ESI–QTOF–MS). **Food Research International**, v. 51, n. 1, p. 354–362, abr. 2013.

ACAR, R.; ÖZCAN, M.; KANBUR, G.; DURSUN, N. Some Physico-Chemical Properties of Edible and Forage Watermelon Seeds. **Iran. J. Chem. Chem. Eng. Vol**, v. 31, n. 4, p. 41–47, 2012.

AJIBOLA, O.; ENIYEMO, S.; FASINA, O. O.; ADEEKO, K. A. Mechanical expression of oil from melon seeds. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 45, n. January 1989, p. 45–53, jan. 1990.

AL-KHALIFA, A. Physicochemical characteristics, fatty acid composition, and lipoxygenase activity of crude pumpkin and melon seed oils. **Journal of agricultural and food chemistry**, n. 1979, p. 1966–1968, 1996.

ALAM, M.; ALANDIS, N. M. Corn oil based poly(ether amide urethane) coating material-Synthesis, characterization and coating properties. **Industrial Crops and Products**, v. 57, p. 17–28, 2014.

AMARANTE, R. C. A.; OLIVEIRA, P. M.; SCHWANTES, F. K.; MORÓN-VILLARREYES, J. A. Oil Extraction from Castor Cake Using Ethanol: Kinetics and Thermodynamics. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 16, p. 6824–6829, 23 abr. 2014.

ANDREUCCETTI, C.; CARVALHO, R. A.; GROSSO, C. R. F. Effect of hydrophobic plasticizers on functional properties of gelatin-based films. **Food Research International**, v. 42, n. 8, p. 1113–1121, out. 2009.

AOAC. Method 925.10: Solid (total) and moisture in flour. In: DR. GEORGE W. LATIMER, J. (Ed.). **Official methods of analysis of AOAC International**. 16. ed. Gaithersburg, USA: AOAC International., 1998a. 665p. 32.1.03.

AOAC. Method 960.07: Microchemical determination of nitrogen. In: DR. GEORGE W. LATIMER, J. (Ed.). **Official methods of analysis of AOAC International**. 16. ed. Gaithersburg: AOAC INTERNATIONAL., 1998b. p. 12.1.07.

AOAC. Method 948.22: Fat (Crude(in Nuts and nut products. In: DR. GEORGE W. LATIMER, J. (Ed.). **Official methods of analysis of AOAC International**. 16. ed. Gaithersburg: AOAC INTERNATIONAL., 1998c. 521p. 40.1.05.

AOAC. Method 985.29: Total Dietary Fiber in Foods. In: DR. GEORGE W. LATIMER, J. (Ed.). **Official methods of analysis of AOAC International**. 16. ed. Gaithersburg: AOAC INTERNATIONAL., 1998d. p. 45.4.07.

AOAC. Method 923.03: Ash of flour. In: DR. GEORGE W. LATIMER, J. (Ed.). **Official methods of analysis of AOAC International**. 16. ed. Gaithersburg: AOAC INTERNATIONAL., 1998e. 132p. 32.1.05.

ASME. **Surface texture (surface roughness, waviness, and lay)ASME** New York, 2009. . Disponível em: <https://www.asme.org/products/codes-standards/b461-2009-surface-texture-surface-roughness>.

ASTM. D882-02 Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. In: **Annual Book of ASTM Standards. American Society for Testing and Materials,**. [s.l: s.n.]14p. 1–10.

ASTM. E96M-13, Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. In: MATERIALS, A. S. FOR T. AND (Ed.). **Annual Book of ASTM Standards. American Society for Testing and Materials,**. [s.l: s.n.]4p. 1–12.

ATARÉS, L.; DE JESÚS, C.; TALENS, P.; CHIRALT, a. Characterization of SPI-based edible films incorporated with cinnamon or ginger essential oils. **Journal of Food Engineering**, v. 99, n. 3, p. 384–391, ago. 2010.

ATOLANI, O.; OMERE, J.; OTUECHERE, C. A.; ADEWUYI, A. Antioxidant and cytotoxicity effects of seed oils from edible fruits. **Journal of Acute Disease**, v. 1, n. 2, p. 130–134, 2012.

BADIFU, G. I. O. Unsaponifiable matter in oils from some species of cucurbitaceae. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 4, n. 4, p. 360–365, dez. 1991.

BADIFU, G. I. O. Effect of Processing on Proximate Composition, Antinutritional and Toxic Contents of Kernels from Cucurbitaceae Species Grown in Nigeria. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 14, n. 2, p. 153–161, abr. 2001.

BALDWIN, E. A.; NISPEROS, M. O.; HAGENMAIER, R. D.; BAKER, R. A. Use of lipids in coatings for food products. **Food Technology**, v. 51, n. 6, p. 56–64, 1997.

BALVARDI, M.; MENDIOLA, J. A.; CASTRO-GÓMEZ, P.; FONTECHA, J.; REZAEI, K.; IBÁÑEZ, E. Development of Pressurized Extraction Processes for Oil Recovery from Wild Almond (Amygdalus scoparia). **JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 92, n. 10, p. 1503–1511, 2015.

BASCH, C. Y.; JAGUS, R. J.; FLORES, S. K. Physical and Antimicrobial Properties of Tapioca Starch-HPMC Edible Films Incorporated with Nisin and/or Potassium Sorbate. **Food and Bioprocess Technology**, v. 6, n. 9, p. 2419–2428, 29 abr. 2012.

BASIAK, E.; DEBEAUFORT, F.; LENART, A. Effect of oil lamination between plasticized starch layers on film properties. **Food Chemistry**, v. 195, p. 56–63, mar. 2016.

BEMILLER, J.; WHISTLER, R. **Starch: chemistry and technology**. Third ed. London: Academic Press, 2009.

BERGO, P. V. A.; CARVALHO, R. A.; SOBRAL, P. J. A.; DOS SANTOS, R. M. C.; DA SILVA, F. B. R.; PRISON, J. M.; SOLORZA-FERIA, J.; HABITANTE, A. M. Q. B. Physical properties of edible films based on cassava starch as affected by the plasticizer concentration. **Packaging Technology and Science**, v. 21, n. 2, p. 85–89, mar. 2008.

BERTON-CARABIN, C. C.; SCHROËN, K. Pickering Emulsions for Food Applications: Background, Trends, and Challenges. **Annual Review of Food Science and Technology**, v. 6, n. 1, p. 263–297, 10 abr. 2015.

BHOSALE, R.; SINGHAL, R. Effect of octenylsuccinylation on physicochemical and functional properties of waxy maize and amaranth starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, n. 3, p. 447–456, 2007.

BIDUSKI, B.; SILVA, F. T. da; SILVA, W. M. da; HALAL, S. L. de M. El; PINTO, V. Z.; DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. da R. Impact of acid and oxidative modifications, single or dual, of sorghum starch on biodegradable films. **Food Chemistry**, v. 214, p. 53–60, 2017.

BOURTOOM, T.; CHINNAN, M. S. Improvement of Water Barrier Property of Rice Starch-chitosan Composite Film Incorporated with Lipids. **Food Science and Technology International**, v. 15, n. 2, p. 149–158, 29 jun. 2009.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT - Food Science and Technology**, v. 28, n. 1, p. 25–30, jan. 1995.

BRANDELERO, R. P. H.; GROSSMANN, M. V.; YAMASHITA, F. Hidrofilicidade de filmes de amido/poli(butileno adipato co-tereftalato) (Pbat) adicionados de tween 80 e óleo de soja. **Polímeros**, v. 23, n. ahead, p. 270–275, 2013.

BRIASSOULIS, D. An overview on the mechanical behaviour of biodegradable agricultural films. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 12, n. 2, p. 65–81, abr. 2004.

BUCIĆ-KOJIĆ, A.; PLANINIĆ, M.; TOMAS, S.; BILIĆ, M.; VELIĆ, D. Study of solid-liquid extraction kinetics of total polyphenols from grape seeds. **Journal of Food Engineering**, v. 81, n. 1, p. 236–242, jul. 2007.

CALLIGARIS, S.; PLAZZOTTA, S.; BOT, F.; GRASSELLI, S.; MALCHIODI, A.; ANESE, M. Nanoemulsion preparation by combining high pressure homogenization and high power ultrasound at low energy densities. **Food Research International**, v. 83, p. 25–30, 2016.

CARABIAS-MARTÍNEZ, R.; RODRÍGUEZ-GONZALO, E.; REVILLA-RUIZ, P.; HERNÁNDEZ-MÉNDEZ, J. Pressurized liquid extraction in the analysis of food and biological samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1089, n. 1–2, p. 1–17, set. 2005.

CEREDA, M. P. Characterization of Edible Films of Cassava Starch by Electron Microscopy Caracterização Microscópica de Filmes Comestíveis de Fécula de

Mandioca. **Methods**, p. 91–95, 2000.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable Polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 97, p. 1273–1335, 1998.

CHANG, Y. P.; CHEAH, P. B.; SEOW, C. C. Plasticizing-Antiplasticizing Effects of Water on Physical Properties of Tapioca Starch Films in the Glassy State. **Journal of Food Science**, v. 65, n. 3, p. 445–451, 2000.

CHEVALIER, Y.; BOLZINGER, M.-A. Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 439, p. 23–34, dez. 2013.

CHIU, H. T.; CHANG, C. Y.; CHIANG, T. Y.; KUO, M. T.; WANG, Y. H. Using analytical centrifugation to characterize the dispersibility and particle size distributions of organic/inorganic composite coatings. **Journal of Polymer Research**, v. 18, n. 6, p. 1587–1596, 2011.

CHIUMARELLI, M.; HUBINGER, M. D. Evaluation of edible films and coatings formulated with cassava starch, glycerol, carnauba wax and stearic acid. **Food Hydrocolloids**, v. 38, p. 20–27, 2014.

CHUNG, C.; DEGNER, B.; MCCLEMENTS, D. J. Rheology and microstructure of bimodal particulate dispersions: Model for foods containing fat droplets and starch granules. **Food Research International**, v. 48, n. 2, p. 641–649, out. 2012.

COLUSSI, R.; PINTO, V. Z.; EL HALAL, S. L. M.; BIDUSKI, B.; PRIETTO, L.; CASTILHOS, D. D.; ZAVAREZE, E. da R.; DIAS, A. R. G. Acetylated rice starches films with different levels of amylose: Mechanical, water vapor barrier, thermal, and biodegradability properties. **Food Chemistry**, v. 221, p. 1614–1620, abr. 2017.

CONTO, L. C.; GRAGNANI, M. A. L.; MAUS, D.; AMBIEL, H. C. I.; CHIU, M. C.; GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A. G. Characterization of Crude Watermelon Seed Oil by Two Different Extractions Methods. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 88, n. 11, p. 1709–1714, 11 maio 2011.

DALLE MULLE SANTOS, C.; PAGNO, C. H.; HAAS COSTA, T. M.; JUNG LUVIZETTO FACCIN, D.; HICKMANN FLÔRES, S.; MEDEIROS CARDOZO, N. S. Biobased polymer films from avocado oil extraction residue: Production and characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 37, p. n/a--n/a, 2016.

DAS, D. K.; DUTTA, H.; MAHANTA, C. L. Development of a rice starch-based coating with antioxidant and microbe-barrier properties and study of its effect on tomatoes stored at room temperature. **LWT - Food Science and Technology**, v. 50, n. 1, p. 272–278, jan. 2013.

DAS, M.; DAS, S. K.; SUTHAR, S. H. Composition of seed and characteristics of oil from karingda [Citrullus lanatus (Thumb) Mansf]. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 37, n. 8, p. 893–896, dez. 2002.

DE SOUZA, A. C.; DIAS, A. M. a.; SOUSA, H. C.; TADINI, C. C. Impregnation of cinnamaldehyde into cassava starch biocomposite films using supercritical fluid technology for the development of food active packaging. **Carbohydrate Polymers**, nov. 2013.

DETDUANGCHAN, N.; SRIDACH, W.; WITTAYA, T. Enhancement of the properties of biodegradable rice starch films by using chemical crosslinking agents. **International Food Research Journal**, v. 21, n. 3, p. 1189–1199, 2014.

DICKINSON, E.; GOLDING, M. Rheology of Sodium Caseinate Stabilized Oil-in-Water Emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 191, n. 1, p. 166–176, jul. 1997.

DIJKSTRA, A. J. Soybean Oil. In: **Encyclopedia of Food and Health**. [s.l.] Elsevier, 2016. p. 58–63.

DIOP, C. I. K.; LI, H. L.; XIE, B. J.; SHI, J. Effects of acetic acid/acetic anhydride ratios on the properties of corn starch acetates. **Food Chemistry**, v. 126, n. 4, p. 1662–1669, jun. 2011.

DOKIĆ, L.; KRSTONOŠIĆ, V.; NIKOLIĆ, I. Physicochemical characteristics and stability of oil-in-water emulsions stabilized by OSA starch. **Food Hydrocolloids**, v. 29, n. 1, p. 185–192, out. 2012.

DUNFORD, N. T.; ZHANG, M. Pressurized solvent extraction of wheat germ oil. **Food Research International**, v. 36, n. 9–10, p. 905–909, 2003.

EHIVET, F. E.; MIN, B.; PARK, M.-K.; OH, J.-H. Characterization and antimicrobial activity of sweetpotato starch-based edible film containing origanum (Thymus capitatus) oil. **Journal of food science**, v. 76, n. 1, p. C178-84, 2011.

ESSIEN, E.; EDUOK, U. Chemical analysis of Citrullus lanatus seed oil obtained from Southern Nigeria. **Elixir Org. Chem**, v. 54, p. 12700–12703, 2013.

FABRA, M. J.; SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, L.; CHIRALT, A. Lysozyme release from isolate pea protein and starch based films and their antimicrobial properties. **LWT - Food Science and Technology**, v. 55, n. 1, p. 22–26, jan. 2014.

FABRA, M. J.; TALENS, P.; GAVARA, R.; CHIRALT, A. Barrier properties of sodium caseinate films as affected by lipid composition and moisture content. **Journal of Food Engineering**, v. 109, n. 3, p. 372–379, abr. 2012.

FALADE, O. S.; OBUSEH, V. Evaluation of physicochemical properties and total phenol contents of watermelon (Rothmas and Sugar baby) seed oils. **Ife Journal of Science**, v. 16, n. 2, p. 257–264, 2014.

FAO. **FAOSTAT statistics database** Roma, 2017. . Disponível em: <https://search.library.wisc.edu/catalog/999882363002121>.

FAO. **Sandia (Citrullus lanatus)**. Disponível em: <http://www.fao.org/inpho_archive/content/documents/vlibrary/ae620s/pfrescos/SANDIA.HTM>. Acesso em: 24 jun. 2014.

FARRIS, S.; INTROZZI, L.; BIAGIONI, P.; HOLZ, T.; SCHIRALDI, A.; PIERGIOVANNI, L. Wetting of biopolymer coatings: contact angle kinetics and image analysis investigation. **Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids**, v. 27, n. 12, p. 7563–74, 21 jun. 2011..

FECHNER, P. M.; WARTEWIG, S.; KIESOW, A.; HEILMANN, A.; KLEINEBUDDE, P.; NEUBERT, R. H. H. Influence of water on molecular and morphological structure of various starches and starch derivatives. **Starch/Stärke**, v. 57, n. 12, p. 605–615, 2005.

FONSECA, J. M.; RUSHING, J. W. Effect of ultraviolet-C light on quality and microbial population of fresh-cut watermelon. **Postharvest Biology and Technology**, v. 40, n. 3, p. 256–261, jun. 2006.

FREITAS, L. D. S.; DARIVA, C.; JACQUES, R. A.; CARAMÃO, E. B. Effect of experimental parameters in the pressurized liquid extraction of brazilian grape seed oil. **Separation and Purification Technology**, v. 116, p. 313–318, set. 2013.

FRINGANT, C.; DESBRIÈRES, J.; RINAUDO, M. Physical properties of acetylated starch-based materials: Relation with their molecular characteristics. **Polymer**, v. 37, n. 13, p. 2663–2673, jun. 1996.

FRINGANT, C.; RINAUDO, M.; GONTARD, N.; GUILBERT, S.; DERRADJI, H. A Biogradable Starch Based Coating to Waterproof Hydrophilic Materials. **Starch - Stärke**, v. 50, n. 7, p. 292–296, jul. 1998.

GALUS, S.; KADZIŃSKA, J. Food applications of emulsion-based edible films and coatings. **Trends in Food Science & Technology**, v. 45, n. 2, p. 273–283, 2015a.

GALUS, S.; KADZIŃSKA, J. Whey protein edible films modified with almond and walnut oils. **Food Hydrocolloids**, v. 52, n. JANUARY, p. 78–86, 2015b.

GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Lipid Addition to Improve Barrier Properties of Edible Starch-based Films and Coatings. **Journal of Food Science**, v. 65, n. 6, p. 941–944, set. 2000.

GENNADIOS, A.; WELLER, C. L.; HANNA, M. A.; FRONING, G. W. Mechanical and Barrier Properties of Egg Albumen Films. **Journal of Food Science**, v. 61, n. 3, p. 585–589, maio 1996.

GHANBARZADEH, B.; ALMASI, H.; ENTEZAMI, A. A. Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 1, p. 229–235, 2011.

GHANBARZADEH, B.; OROMIEHI, A. R. Studies on glass transition temperature of mono and bilayer protein films plasticized by glycerol and olive oil. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 109, n. 5, p. 2848–2854, 5 set. 2008.

GHASEMLOU, M.; ALIHEIDARI, N.; FAHMI, R.; SHOJAEE-ALIABADI, S.; KESHAVARZ, B.; CRAN, M. J.; KHAKSAR, R. Physical, mechanical and barrier properties of corn starch films incorporated with plant essential oils. **Carbohydrate polymers**, v. 98, n. 1, p. 1117–26, 15 out. 2013.

GHOSH, T. T. K.; RAHMAN, H.; BARDALAI, D.; ALI, F. In-vitro antibacterial study of Aquilaria agallocha heart wood oil and Citrullus lanatus seed oil. **Scholars Journal of Applied Medical Sciences**, v. 1, n. 1, p. 13–15, 2013.

GÓRNAŚ, P.; SOLIVEN, A.; SEGLIŅA, D. Seed oils recovered from industrial fruit by-products are a rich source of tocopherols and tocotrienols: Rapid separation of α/β/γ/δ homologues by RP-HPLC/FLD. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 117, n. 6, p. 773–777, jun. 2015.

GUTIÉRREZ, T. J.; SUNIAGA, J.; MONSALVE, A.; GARCÍA, N. L. Influence of beet flour on the relationship surface-properties of edible and intelligent films made from native and modified plantain flour. **Food Hydrocolloids**, v. 54, p. 234–244, 2016.

GUTIÉRREZ, T. J.; TAPIA, M. S.; PÉREZ, E.; FAMÁ, L. Structural and mechanical properties of edible films made from native and modified cush-cush yam and cassava starch. **Food Hydrocolloids**, v. 45, p. 211–217, mar. 2015.

HALAL, S. L. M.; COLUSSI, R.; BIDUSKI, B.; DO EVANGELHO, J. A.; BRUNI, G. P.; ANTUNES, M. D.; DIAS, A. R. G.; DA ROSA ZAVAREZE, E. Morphological, mechanical, barrier and properties of films based on acetylated starch and cellulose from barley. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 97, n. 2, p. 411-419, April, 2016.

HAN, F.; GAO, C.; LIU, M.; HUANG, F.; ZHANG, B. Synthesis, optimization and characterization of acetylated corn starch with the high degree of substitution. **International journal of biological macromolecules**, v. 59, p. 372–376, ago. 2013.

HAN, J. H.; SEO, G. H.; PARK, I. M.; KIM, G. N.; LEE, D. S. Physical and Mechanical Properties of Pea Starch Edible Films Containing Beeswax Emulsions. **Journal of Food Science**, v. 71, n. 6, p. E290–E296, ago. 2006.

HE, G.; LIU, Q.; THOMPSON, M. Characterization of structure and properties of thermoplastic potato starch film surface cross-linked by UV irradiation. **Starch - Stärke**, v. 65, n. 3–4, p. 304–311, 2013.

HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M. P.; SARMENTO, S. B. S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 1, p. 231–240, 2008.

HONG, J.; ZENG, X.-A.; BUCKOW, R.; HAN, Z.; WANG, M. Nanostructure, morphology and functionality of cassava starch after pulsed electric fields assisted

acetylation. **Food Hydrocolloids**, v. 54, p. 139–150, 2016.

IMAM, S.; GORDON, S. Biodegradation of starch-poly (β-hydroxybutyrate-co-valerate) composites in municipal activated sludge. **Journal of Environmental Polymer Degradation**, v. 3, n. 4, p. 205–213, 1995.

ISOTTON, F. S.; BERNARDO, G. L.; BALDASSO, C.; ROSA, L. M.; ZENI, M. The plasticizer effect on preparation and properties of etherified corn starchs films. **Industrial Crops and Products**, v. 76, p. 717–724, dez. 2015.

JANSSEN, L. P. B. M.; MOSCICKI, L. **Thermoplastic starch: a green material for various industries**. First ed. Weinheim: John Wiley & Sons, 2009.

JARRET, R. L.; LEVY, I. J. Oil and fatty acid contents in seed of Citrullus lanatus Schrad. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 60, n. 20, p. 5199–204, 23 maio 2012.

JIMÉNEZ, A.; FABRA, M. J.; TALENS, P.; CHIRALT, A. Edible and Biodegradable Starch Films: A Review. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 6, p. 2058–2076, 13 abr. 2012.

JIMÉNEZ, A.; FABRA, M. J.; TALENS, P.; CHIRALT, A. Phase transitions in starch based films containing fatty acids. Effect on water sorption and mechanical behaviour. **Food Hydrocolloids**, v. 30, n. 1, p. 408–418, 2013a.

JIMÉNEZ, A.; FABRA, M. J.; TALENS, P.; CHIRALT, A. Physical properties and antioxidant capacity of starch–sodium caseinate films containing lipids. **Journal of Food Engineering**, v. 116, n. 3, p. 695–702, jun. 2013b.

JORGE, N.; DA SILVA, A. C.; MALACRIDA, C. R. Physicochemical characterisation and radical-scavenging activity of Cucurbitaceae seed oils. **Natural Product Research**, n. March 2015, p. 1–5, 2015.

JOUKI, M.; MORTAZAVI, S. A.; YAZDI, F. T.; KOOCHEKI, A. Characterization of antioxidant–antibacterial quince seed mucilage films containing thyme essential oil. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 537–546, jan. 2014.

JYOTHI, A. N.; MOORTHY, S. N.; RAJASEKHARAN, K. N. Effect of Cross-linking with Epichlorohydrin on the Properties of Cassava (Manihot esculenta Crantz) Starch. **Starch - Stärke**, v. 58, n. 6, p. 292–299, jun. 2006.

KARBOWIAK, T.; DEBEAUFORT, F.; VOILLEY, A. Importance of surface tension characterization for food, pharmaceutical and packaging products: a review. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 46, n. 5, p. 391–407, jan. 2006.

KAUFMANN, B.; CHRISTEN, P. Recent extraction techniques for natural products: Microwave-assisted extraction and pressurised solvent extraction. **Phytochemical Analysis**, v. 13, n. 2, p. 105–113, 2002.

KHATTAB, R. Y.; ZEITOUN, M. A. Quality evaluation of flaxseed oil obtained by

different extraction techniques. **LWT - Food Science and Technology**, v. 53, n. 1, p. 338–345, 2013.

KIM, M.; LEE, S.-J. Characteristics of crosslinked potato starch and starch-filled linear low-density polyethylene films. **Carbohydrate Polymers**, v. 50, n. 4, p. 331–337, dez. 2002.

KIM, M.; POMETTO, A. L.; JOHNSON, K. E.; FRATZKE, A. R. Degradation studies of novel degradable starch-polyethylene plastics containing oxidized polyethylene and prooxidant. **Journal of Environmental Polymer Degradation**, v. 2, n. 1, p. 27–38, jan. 1994.

KNOTHE, G. Structure indices in FA chemistry. How relevant is the iodine value? **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, n. 9, p. 847–854, set. 2002.

KONTTURI, K. S.; HOLAPPA, S.; KONTTURI, E.; JOHANSSON, L.-S.; HYVÄRINEN, S.; PELTONEN, S.; LAINE, J. Arrangements of cationic starch of varying hydrophobicity on hydrophilic and hydrophobic surfaces. **Journal of colloid and interface science**, v. 336, n. 1, p. 21–9, 1 ago. 2009.

KOWALCZYK, D.; BIENDL, M. Physicochemical and antioxidant properties of biopolymer/candelilla wax emulsion films containing hop extract – A comparative study. **Food Hydrocolloids**, v. 60, p. 384–392, 2016.

KRAUJALIS, P.; VENSKUTONIS, P. R.; PUKALSKAS, A.; KAZERNAVIČIŪTĖ, R. Accelerated solvent extraction of lipids from Amaranthus spp. seeds and characterization of their composition. **LWT - Food Science and Technology**, v. 54, n. 2, p. 528–534, dez. 2013.

KUREK, M.; GUINAULT, A.; VOILLEY, A.; GALIĆ, K.; DEBEAUFORT, F. Effect of relative humidity on carvacrol release and permeation properties of chitosan based films and coatings. **Food Chemistry**, v. 144, p. 9–17, fev. 2014.

LAM, S.; VELIKOV, K. P.; VELEV, O. D. Pickering stabilization of foams and emulsions with particles of biological origin. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 19, n. 5, p. 490–500, 2014.

LAOHAKUNJIT, N.; NOOMHORM, A. Effect of Plasticizers on Mechanical and Barrier Properties of Rice Starch Film. **Starch - Stärke**, v. 56, n. 8, p. 348–356, ago. 2004.

LOHANI, U. C.; FALLAHI, P.; MUTHUKUMARAPPAN, K. Comparison of ethyl acetate with hexane for oil extraction from various oilseeds. **JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 92, n. 5, p. 743–754, 2015.

LÓPEZ, O. V.; GARCÍA, M. a.; ZARITZKY, N. E. Film forming capacity of chemically modified corn starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, n. 4, p. 573–581, set. 2008.

LÓPEZ, O. V.; ZARITZKY, N. E.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.

Acetylated and native corn starch blend films produced by blown extrusion. **Journal of Food Engineering**, v. 116, n. 2, p. 286–297, 2013.

LUCKY, O. O.; JOHN, U. O.; KATE, I. E.; PETER, O. O.; JUDE, O. E. Quantitative determination, Metal analysis and Antiulcer evaluation of Methanol seeds extract of Citrullus lanatus Thunb (Cucurbitaceae) in Rats. **Asian Pacific Journal of Tropical Disease**, v. 2, p. S804–S808, jan. 2012.

MA, W.; TANG, C.-H.; YIN, S.-W.; YANG, X.-Q.; WANG, Q.; LIU, F.; WEI, Z.-H. Characterization of gelatin-based edible films incorporated with olive oil. **Food Research International**, v. 49, n. 1, p. 572–579, nov. 2012.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Microstructural characterization of yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 50, n. 4, p. 379–386, 2002.

MANOI, K.; RIZVI, S. S. H. Physicochemical characteristics of phosphorylated cross-linked starch produced by reactive supercritical fluid extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 3, p. 687–694, 2010.

MAREFATI, A.; RAYNER, M.; TIMGREN, A.; DEJMEK, P.; SJÖÖ, M. Freezing and freeze-drying of Pickering emulsions stabilized by starch granules. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 436, p. 512–520, set. 2013.

MARIOD, A. A.; AHMED, Y. M.; MATTHÄUS, B.; KHALEEL, G.; SIDDIG, A.; GABRA, A. M.; ABDELWAHAB, S. I. A Comparative Study of the Properties of Six Sudanese Cucurbit Seeds and Seed Oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 86, n. 12, p. 1181–1188, 20 ago. 2009.

MASON, W. R. Starch use in foods. In: BEMILLER, J.; WHISTLER, R. (Ed.). **Starch**. Food Science and Technology. Third Edit ed. San Diego: Elsevier, 2009. p. 745–795.

MATHEW, A. P.; DUFRESNE, A. Plasticized Waxy Maize Starch: Effect of Polyols and Relative Humidity on Material Properties. **Biomacromolecules**, v. 3, n. 5, p. 1101–1108, set. 2002.

MCCLEMENTS, D. J. Critical review of techniques and methodologies for characterization of emulsion stability. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 47, n. 7, p. 611–49, jan. 2007.

MCCLEMENTS, D. J. Context and Background. In: MCCLEMENTS, D. J. (Ed.). **Food Emulsions**. 3era. ed. Boca Raton: CRC Press, 2015. p. 1–28.

MOADDABDOOST, Z.; SAFE, A. Characteristics and Composition of Watermelon Seed Oil and Solvent Extraction Parameters Effects. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 87, n. 6, p. 667–671, 4 fev. 2010.

MOORTHY, S. Physicochemical and functional properties of tropical tuber

starches: a review. **Starch-Stärke**, v. 54, p. 559–592, 2002.

MOREAU, R. A.; HARRON, A. F.; POWELL, M. J.; HOYT, J. L. A Comparison of the Levels of Oil, Carotenoids, and Lipolytic Enzyme Activities in Modern Lines and Hybrids of Grain Sorghum. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 93, n. 4, p. 569–573, 2016.

MUKHERJEE, M.; SOUHEIB CHEBIL, M.; DELORME, N.; GIBAUD, A. Power law in swelling of ultra-thin polymer films. **Polymer**, v. 54, n. 17, p. 4669–4674, ago. 2013.

MUSCAT, D.; ADHIKARI, R.; MCKNIGHT, S.; GUO, Q.; ADHIKARI, B. The physicochemical characteristics and hydrophobicity of high amylose starch–glycerol films in the presence of three natural waxes. **Journal of Food Engineering**, v. 119, n. 2, p. 205–219, nov. 2013.

MUSCAT, D.; ADHIKARI, R.; TOBIN, M. J.; MCKNIGHT, S.; WAKELING, L.; ADHIKARI, B. Effect of spatial distribution of wax and PEG-isocyanate on the morphology and hydrophobicity of starch films. **Carbohydrate polymers**, v. 111, p. 333–47, 13 out. 2014.

MUSTAFA, A.; TURNER, C. Pressurized liquid extraction as a green approach in food and herbal plants extraction: A review. **Analytica chimica acta**, v. 703, n. 1, p. 8–18, 3 out. 2011.

NAGARAJAN, M.; BENJAKUL, S.; PRODPRAN, T.; SONGTIPYA, P.; NUTHONG, P. Film forming ability of gelatins from splendid squid (Loligo formosana) skin bleached with hydrogen peroxide. **Food chemistry**, v. 138, n. 2–3, p. 1101–8, 1 jun. 2013.

NYAM, K. L.; TAN, C. P.; CHE MAN, Y. B.; LAI, O. M.; LONG, K. Physicochemical properties of Kalahari melon seed oil following extractions using solvent and aqueous enzymatic methods. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 44, n. 4, p. 694–701, abr. 2009a.

NYAM, K. L.; TAN, C. P.; LAI, O. M.; LONG, K.; CHE MAN, Y. B. Physicochemical properties and bioactive compounds of selected seed oils. **LWT - Food Science and Technology**, v. 42, n. 8, p. 1396–1403, out. 2009b.

OELSCHLÄGEL, S.; MENZEL, C.; SPEER, K. Phytosterols and steryl esters in diverse Cucurbita, Cucumis and Citrullus seed oils. **Lipid Technology**, v. 24, n. 8, p. 181–184, 10 ago. 2012.

OLAMIDE, A.; OLAYEMI, O. Effects of methanolic extract of Citrullus lanatus seed on experimentally induced prostatic hyperplasia. **European Journal of Medicinal Plants**, v. 1, n. 4, p. 171–179, 2011.

OLIVEIRA, A. L.; DESTANDAU, E.; FOUGÈRE, L.; LAFOSSE, M. Isolation by pressurised fluid extraction (PFE) and identification using CPC and HPLC/ESI/MS of phenolic compounds from Brazilian cherry seeds (Eugenia uniflora L.). **Food Chemistry**, v. 145, n. July, p. 522–529, 2014.

PAGNO, C. H.; DE FARIAS, Y. B.; COSTA, T. M. H.; RIOS, A. de O.; FLÔRES, S. H. Synthesis of biodegradable films with antioxidant properties based on cassava starch containing bixin nanocapsules. **Journal of Food Science and Technology**, v. 53, n. 8, p. 3197–3205, 2016.

PEREDA, M.; AMICA, G.; MARCOVICH, N. E. Development and characterization of edible chitosan/olive oil emulsion films. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 1318–1325, jan. 2012.

PEREDA, M.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M. I.; MARCOVICH, N. E. Polyelectrolyte films based on chitosan/olive oil and reinforced with cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, n. 1, p. 1018–1026, 2014.

PÉREZ-GAGO, M. B.; RHIM, J.-W. Edible Coating and Film Materials. In: **Innovations in Food Packaging**. [s.l.] Elsevier, 2014. p. 325–350.

PÉREZ-GALLARDO, A.; BELLO-PÉREZ, L. a.; GARCÍA-ALMENDÁREZ, B.; MONTEJANO-GAITÁN, G.; BARBOSA-CÁNOVAS, G.; REGALADO, C. Effect of structural characteristics of modified waxy corn starches on rheological properties, film-forming solutions, and on water vapor permeability, solubility, and opacity of films. **Starch - Stärke**, v. 64, n. 1, p. 27–36, 30 jan. 2012.

PETERSSON, M.; STADING, M. Water vapour permeability and mechanical properties of mixed starch-monoglyceride films and effect of film forming conditions. **Food Hydrocolloids**, v. 19, n. 1, p. 123–132, jan. 2005.

PIÑEROS-HERNANDEZ, D.; MEDINA-JARAMILLO, C.; LÓPEZ-CÓRDOBA, A.; GOYANES, S. Edible cassava starch films carrying rosemary antioxidant extracts for potential use as active food packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 63, p. 488–495, 2016.

POLING, B. E.; THOMSON, G. H.; FRIEND, D. G.; ROWLEY, R. L.; WILDING, W. V. Physical and chemical data. In: DON W. GREEN, R. H. P. (Ed.). **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8. ed. [s.l.] McGraw-Hill, 2008. p. 2–1, 2–517.

POOJARY, M. M.; PASSAMONTI, P. Extraction of lycopene from tomato processing waste: Kinetics and modelling. **Food Chemistry**, v. 173, n. October, p. 943–950, abr. 2015.

PRONYK, C.; MAZZA, G. Design and scale-up of pressurized fluid extractors for food and bioproducts. **Journal of Food Engineering**, v. 95, n. 2, p. 215–226, 2009.

PROTA. **Prota 2: Vegetables/Légumes Record**. Disponível em: <http://database.prota.org/PROTAhtml/Citrullus lanatus_En.htm>. Acesso em: 24 jun. 2014.

QUEK, S. Y.; CHOK, N. K.; SWEDLUND, P. The physicochemical properties of spray-dried watermelon powders. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 46, n. 5, p. 386–392, maio 2007.

QURAT-UL-AIN; ZIA, K. M.; ZIA, F.; ALI, M.; REHMAN, S.; ZUBER, M. Lipid

functionalized biopolymers: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.93, p.1057-1068, 2016.

RAHMAN, H.; MANJULA, K. In-Vitro anti-oxidant activity of Citrullus lanatus seed extracts. **Asian Journal of Phamaceutical and Clinical Research**, v. 6, n. 3, p. 152–157, 2013.

RAI, A.; MOHANTY, B.; BHARGAVA, R. Modeling and response surface analysis of supercritical extraction of watermelon seed oil using carbon dioxide. **Separation and Purification Technology**, v. 141, p. 354–365, fev. 2015.

RAZIQ, S.; ANWAR, F.; MAHMOOD, Z.; SHAHID, S. a.; NADEEM, R. Characterization of seed oils from different varieties of watermelon [Citrullus lanatus (Thunb.)] from Pakistan. **Grasas y Aceites**, v. 63, n. 4, p. 365–372, 25 out. 2012.

REDDY, N.; YANG, Y. Citric acid cross-linking of starch films. **Food Chemistry**, v. 118, n. 3, p. 702–711, 2010.

RICHTER, B. E.; RAYNIE, D. Accelerated Solvent Extraction (ASE) and High-Temperature Water Extraction. In: PAWLISZYN, J. (Ed.). **Comprehensive Sampling and Sample Preparation**. Waterloo, ON, Canada: Elsevier, 2012. 2p. 105–115.

ROMERO-BASTIDA, C. A.; BELLO-PÉREZ, L. A.; VELAZQUEZ, G.; ALVAREZ-RAMIREZ, J. Effect of the addition order and amylose content on mechanical, barrier and structural properties of films made with starch and montmorillonite. **Carbohydrate Polymers**, v. 127, p. 195–201, ago. 2015.

ROSS, C. F.; HOYE, C.; FERNANDEZ-PLOTKA, V. C. Influence of Heating on the Polyphenolic Content and Antioxidant Activity of Grape Seed Flour. **Journal of Food Science**, v. 76, n. 6, p. 884–890, 2011.

SAIAH, R.; SREEKUMAR, P. a.; LEBLANC, N.; SAITER, J.-M. Structure and thermal stability of thermoplastic films based on wheat flour modified by monoglyceride. **Industrial Crops and Products**, v. 29, n. 1, p. 241–247, jan. 2009.

SÁNCHEZ-ORTEGA, I.; GARCÍA-ALMENDÁREZ, B. E.; SANTOS-LÓPEZ, E. M.; REYES-GONZÁLEZ, L. R.; REGALADO, C. Characterization and antimicrobial effect of starch-based edible coating suspensions. **Food Hydrocolloids**, v. 52, p. 906–913, 2016.

SÁNCHEZ-RIVERA, M. M.; ALMANZA-BENITEZ, S.; BELLO-PEREZ, L. a; MENDEZ-MONTEALVO, G.; NÚÑEZ-SANTIAGO, M. C.; RODRIGUEZ-AMBRIZ, S. L.; GUTIERREZ-MERÁZ, F. Acetylation of banana (Musa paradisiaca L.) and corn (Zea mays L.) starches using a microwave heating procedure and iodine as catalyst: II. Rheological and structural studies. **Carbohydrate polymers**, v. 92, n. 2, p. 1256–61, 15 fev. 2013.

SCHLEMMER, D.; SALES, M. J. A. Thermoplastic starch films with vegetable oils of Brazilian Cerrado. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 99, n. 2, p. 675–679, 28 ago. 2009.

SCHMIDT-HANSBERG, B.; BAUNACH, M.; KRENN, J.; WALHEIM, S.; LEMMER, U.; SCHARFER, P.; SCHABEL, W. Spatially resolved drying kinetics of multi-component solution cast films for organic electronics. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 50, n. 5–6, p. 509–515, maio 2011.

SCHMIDT, V. C. R.; PORTO, L. M.; LAURINDO, J. B.; MENEGALLI, F. C. Water vapor barrier and mechanical properties of starch films containing stearic acid. **Industrial Crops and Products**, v. 41, p. 227–234, jan. 2013.

SCIENTIFIC, T. F. **Dionex ASE 350 Accelerated Solvent Extractor Operator™ s Manual**, p.1-178, 2011.

SELIGRA, P. G.; MEDINA JARAMILLO, C.; FAMÁ, L.; GOYANES, S. Biodegradable and non-retrogradable eco-films based on starch-glycerol with citric acid as crosslinking agent. **Carbohydrate Polymers**, v. 138, p. 66–74, 2016.

SHAH, U.; NAQASH, F.; GANI, A.; MASOODI, F. A. Art and science behind modified starch edible films and coatings: A Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 15, p. 568–580, 2016.

SHI, W.-J.; TANG, C.-H.; YIN, S.-W.; YIN, Y.; YANG, X.-Q.; WU, L.-Y.; ZHAO, Z. Development and characterization of novel chitosan emulsion films via pickering emulsions incorporation approach. **Food Hydrocolloids**, v. 52, p. 253–264, jan. 2016.

SILVA-WEISS, a.; IHL, M.; SOBRAL, P. J. a.; GÓMEZ-GUILLÉN, M. C.; BIFANI, V. Natural Additives in Bioactive Edible Films and Coatings: Functionality and Applications in Foods. **Food Engineering Reviews**, v. 5, n. 4, p. 200–216, 17 ago. 2013.

SIMPSON, R.; MORRIS, G. A. The anti-diabetic potential of polysaccharides extracted from members of the cucurbit family: A review. **Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre**, v. 3, n. 2, p. 106–114, abr. 2014.

SINGH, J.; KAUR, L.; MCCARTHY, O. J. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications—A review. **Food Hydrocolloids**, v. 21, n. 1, p. 1–22, jan. 2007.

SINGLETON, V. L.; ORTHOFER, R.; LAMUELA-RAVENTÓS, R. M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. **Methods in Enzymology**, v. 299, p. 152–178, 1998.

SIRIPATRAWAN, U.; HARTE, B. R. Physical properties and antioxidant activity of an active film from chitosan incorporated with green tea extract. **Food Hydrocolloids**, v. 24, n. 8, p. 770–775, nov. 2010.

SLAVUTSKY, A. M.; BERTUZZI, M. A. Formulation and characterization of nanolaminated starch based film. **LWT - Food Science and Technology**, v. 61, n. 2, p. 407–413, maio 2015.

SO, G. C.; MACDONALD, D. G. Kinetics of oil extraction from canola (rapeseed). **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 64, n. 1, p. 80–86, 1986.

SOBRAL, P.; MENEGALLI, F.; HUBINGER, M.; ROQUES, M. Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. **Food Hydrocolloids**, v. 15, p. 423–432, 2001.

STADING, M.; RINDLAV-WESTLING, Å.; GATENHOLM, P. Humidity-induced structural transitions in amylose and amylopectin films. **Carbohydrate polymers**, v. 45, n. 3, p. 209–217, jul. 2001.

SUN, S.; ZHANG, G.; MA, C. Preparation, physicochemical characterization and application of acetylated lotus rhizome starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 135, p. 10–17, 2016.

SUTHAR, S.; DAS, S. Fracture resistance of karingda (Citrullus lanatus(Thumb) Mansf) seeds to compressive loading. **Journal of food engineering**, v. 34, n. 1, p. 77-90, 1997.

SUTHAR, S. H.; DAS, S. K. Some Physical Properties of Karingda [Citrullus lanatus (Thumb) Mansf] Seeds. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 65, n. 1, p. 15–22, set. 1996.

TAQI, A.; MUTIHAC, L.; STAMATIN, I. Physical and barrier properties of apple pectin/cassava starch composite films incorporating laurus nobilisl. oil and oleic acid. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 38, n. 4, p. 1982–1993, 2014.

TARAZONA-DÍAZ, M. P.; AGUAYO, E. Influence of acidification, pasteurization, centrifugation and storage time and temperature on watermelon juice quality. **Journal of the science of food and agriculture**, n. August, 31 jul. 2013.

THAKUR, R.; SABERI, B.; PRISTIJONO, P.; GOLDING, J.; STATHOPOULOS, C.; SCARLETT, C.; BOWYER, M.; VUONG, Q. Characterization of rice starch-ι-carrageenan biodegradable edible film. Effect of stearic acid on the film properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 93, p. 952–960, dez. 2016.

TONGNUANCHAN, P.; BENJAKUL, S.; PRODPRAN, T.; NILSUWAN, K. Emulsion film based on fish skin gelatin and palm oil: Physical, structural and thermal properties. **Food Hydrocolloids**, v. 48, p. 248–259, 2015.

VALENZUELA, C.; ABUGOCH, L.; TAPIA, C. Quinoa protein–chitosan–sunflower oil edible film: Mechanical, barrier and structural properties. **LWT - Food Science and Technology**, v. 50, n. 2, p. 531–537, mar. 2013.

VARGHESE, S.; NARMADHA, R.; GOMATHI, D.; KALAISELVI, M.; DEVAKI, K. Phytochemical screening and HPTLC finger printing analysis of Citrullus lanatus (Thunb.) seed. **Journal of Acute Disease**, v. 2, n. 2, p. 122–126, jan. 2013.

VERMAAK, I.; KAMATOU, G. P. P.; KOMANE-MOFOKENG, B.; VILJOEN, A. M.;

BECKETT, K. African seed oils of commercial importance — Cosmetic applications. **South African Journal of Botany**, v. 77, n. 4, p. 920–933, out. 2011.

VILLAMONTE, G.; JURY, V.; DE LAMBALLERIE, M. Stabilizing emulsions using high-pressure-treated corn starch. **Food Hydrocolloids**, v. 52, p. 581–589, 2016.

VOGLER, E. A. Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 74, n. 1–3, p. 69–117, fev. 1998.

WANI, A. A.; SOGI, D. S.; SINGH, P.; GÖTZ, A. Impacts of Refining and Antioxidants on the Physico-Chemical Characteristics and Oxidative Stability of Watermelon Seed Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 90, n. 9, p. 1423–1430, 5 jun. 2013.

WIĄCEK, A. E. Effect of surface modification on starch biopolymer wettability. **Food Hydrocolloids**, v. 48, p. 228–237, jun. 2015.

WIACEK, A. E.; DUL, K. Effect of surface modification on starch/phospholipid wettability. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 480, p. 351–359, 2015.

WOGGUM, T.; SIRIVONGPAISAL, P.; WITTAYA, T. Properties and characteristics of dual-modified rice starch based biodegradable films. **International journal of biological macromolecules**, v. 67, p. 490–502, jun. 2014.

XIAO, J.; LI, Y.; HUANG, Q. Recent advances on food-grade particles stabilized Pickering emulsions: Fabrication, characterization and research trends. **Trends in Food Science & Technology**, v. 55, p. 48–60, 2016.

YOON, S.-D. Cross-linked potato starch-based blend films using ascorbic Acid as a plasticizer. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 62, n. 8, p. 1755–64, 26 fev. 2014.

ZAIN, A. H. M.; KAHAR, A. W. M.; NORIMAN, N. Z. Chemical-mechanical hydrolysis technique of modified thermoplastic starch for better mechanical performance. **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 638–645, 2016.

ZAMUDIO-FLORES, P. B.; BAUTISTA-BAÑOS, S.; SALGADO-DELGADO, R.; BELLO-PÉREZ, L. A. Effect of oxidation level on the dual modification of banana starch: The mechanical and barrier properties of its films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, n. 2, p. 822–829, 15 abr. 2009.

ZHANG, B.; HUANG, Q.; LUO, F.; FU, X.; JIANG, H.; JANE, J. Effects of octenylsuccinylation on the structure and properties of high-amylose maize starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 4, p. 1276–1281, abr. 2011.

ZIYADA, A. K.; ELHUSSIEN, S. A.; MEDANI, W. Physical and chemical characteristics of Citrullus lanatus var. colocynthoide seed oil. **Journal of Physical Science**, v. 19, n. 2, p. 69–75, 2008.