

PRODUÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS PREPARADOS COM SORBITOL E AMIDO DE ARARUTA (*MARANTA ARUNDINACEA* L.) MODIFICADO POR FOSFATAÇÃO COM TRIPOLIFOSFATO DE SÓDIO

PRODUCTION OF BIODEGRADABLE FILMS PREPARED WITH SORBITOL AND ARROWROOT STARCH (*MARANTA ARUNDINACEA* L.) MODIFIED BY PHOSPHORYLATION WITH SODIUM TRIPOLYPHOSPHATE

ARYANE RIBEIRO OLIVEIRA

Universidade Estadual de Goiás
oli.aryane@outlook.com

ÍTALO CARELI GONDIN

Universidade Federal de Goiás
icg.nutricao@yahoo.com.br

ALLINE EMANUELLE CHAVES RIBEIRO

Universidade Federal de Goiás
allineribeiroqi@gmail.com

MANOEL SOARES JUNIOR

Universidade Federal de Goiás
manoel@ufg.br

MÁRCIO CALIARI

Universidade Federal de Goiás
macaliari@ufg.br

Resumo: A araruta (*Maranta arundinacea* L.) é uma planta pertencente à família *Marantaceae* originária das regiões tropicais do continente sul-americano que possui rizomas ricos em amido. O objetivo do presente estudo foi desenvolver e caracterizar filmes biodegradáveis utilizando sorbitol e amido de araruta modificado por fosfatação com tripolifosfato de sódio. Os filmes foram analisados quanto à espessura, atividade de água, umidade, permeabilidade a vapor d'água, força de ruptura, opacidade e solubilidade em água em comparação ao filme com amido nativo. Os resultados mostraram existir diferença entre os filmes com amido de araruta nativo (FAN) e com modificado (FAM). Os FAM apresentaram maior espessura, força máxima de ruptura e permeabilidade ao vapor d'água que os FAN. A solubilidade em água do FAM variou de 38,76 a 52,18 %. Os FAM apresentaram menor opacidade e atividade de água que FAN. O nível ótimo dos diferentes parâmetros aplicando a metodologia da função desejada foi obtido sob condição de 3,2 % de concentração de amido modificado e 2,5 % de concentração de sorbitol. Pode-se concluir que é viável utilizar o filme de amido de araruta modificado, visto que apresenta características desejáveis para filmes comestíveis aplicados a alimentos, ao qual pode ser uma alternativa sustentável ao uso de embalagens sintéticas obtidas de refino de petróleo.

Palavras-Chave: modificação química. otimização. rizoma. filme.

Abstract: Arrowroot (*Maranta arundinacea L.*) is a plant belonging to the *Marantaceae* family originating from the tropical regions of the South American continent, which has rhizomes rich in starch. The aim of the present study was to develop and characterize biodegradable films using sorbitol and arrowroot starch modified by phosphorylation with sodium tripolyphosphate. The films were analyzed for thickness, water activity, moisture, water vapor permeability, tensile strength, opacity, and water solubility compared to films with native starch. The results showed differences between films with native arrowroot starch (FAN) and modified (FAM). The FAM showed greater thickness, maximum tensile strength, and water vapor permeability than the FAN. The water solubility of the FAM ranged from 38.76 to 52.18 %. The FAM showed lower opacity and water activity than FAN. The optimal level of the different parameters using the desired function methodology was obtained under a condition of 3.2 % modified starch concentration and 2.5 % sorbitol concentration. It can be concluded that it is feasible to use modified arrowroot starch film, as it exhibits desirable characteristics for edible films applied to food, which can be a sustainable alternative to the use of synthetic packaging obtained from petroleum refining.

Keywords: chemical modification. optimization. rhizome. film.

Introdução

A araruta (*Maranta arundinacea L.*) é uma planta pertencente à ordem *Zingiberales* e família *Marantaceae* que apresenta aproximadamente 30 espécies herbáceas e perenes. Originária da América latina, a planta pode alcançar até 50 centímetros de altura, folhas oblongas com manchas em tons de verde e nervuras evidenciadas (SOUZA *et al.*, 2018). Seus rizomas são fusiformes e muito fibrosos, onde se acumula um alto teor de amido altamente digerível, sem a presença de glúten, podendo assim, também, ser utilizado para elaboração de produtos alimentícios destinados a pessoas com doença celíaca (MAULANI; HIDAYAT, 2016).

O amido, polissacarídeo renovável e componente em maior proporção no rizoma de araruta, possui características equivalentes aos amidos extraídos de rizomas e tubérculos tradicionais como mandioca, batata e milho. O amido, de forma geral, é um carboidrato constituído por dois polímeros de glicose, a amilose e a amilopectina. Tais polímeros estão presentes em diferentes proporções que, dependendo da fonte, possui estrutura e funcionalidade diferentes (GOUS *et al.*, 2013). A proporção de amilose e amilopectina, tipo de cadeia e tamanho dos grânulos de amido são fatores que afetam as propriedades químicas e funcionais do amido, propriedades de pasta, índice de absorção de água, solubilidade e temperatura de gelatinização (PUMACAHUA-RAMOS *et al.*, 2017).

As propriedades funcionais do amido são de grande importância na indústria, no entanto, os amidos tradicionais em sua forma nativa têm aplicação limitada, pois ao intumescem se rompem com facilidade. Para driblar essas dificuldades, realiza-se a modificação do amido, que pode ser feita por processos químicos (oxidação, fosfatação, acetilação, succinilação e

Revista Mirante, Anápolis (GO), v. 17, n. 1, p. 85-104, dez. 2024. ISSN 1981-4089 intercruzamento de ligações), físicos (extrusão, exposição à radiação), enzimáticos, ou pela combinação entre técnicas (MENDES; RIBEIRO; ALMEIDA, 2015).

A fosfatação, técnica muito utilizada em modificação, consiste na introdução de grupos fosfato na cadeia do amido. A introdução dos grupos fosfato, em alguns amidos, promove o aumento do poder de inchamento, maior solubilização dos grânulos e diminui a retrogradação, quando comparado ao amido nativo. Também pode promover o aumento da viscosidade do gel, característica que é de suma importância para fabricação de filmes biodegradáveis (GONTARD *et al.*, 2007).

Filmes biodegradáveis a base de materiais biológicos (amido, pectina e celulose), tem atraído a atenção de diversos pesquisadores, produtores e comerciantes. O amido, em especial, possui propriedades de formação de filme, que combinadas com biocompatibilidade e comestibilidade tornam esse biopolímero candidato perfeito para a produção de filmes para diversos fins (KOCHKINA; LUKIN, 2020). Esses filmes têm potencial para substituir embalagens convencionais que, além de estender a vida útil do produto, conseguem preservar a qualidade de frutos e hortaliças, devido a formação de barreira ao vapor d'água e gases que controla o metabolismo dos frutos e reduz a geração de resíduos ao meio ambiente (BASIAK; LENART; DEBEAUFORT, 2017).

Os estudos sobre fontes de amido não convencionais na aplicação em filmes comestíveis vêm sendo intensificadas devido à alta demanda por alimentos de maior qualidade e a necessidade do setor alimentício por novas técnicas de conservação. No século XXI, surgiram preocupações sobre os impactos ambientais causados pelas atividades humanas e, com isso, há uma tendência sustentável pela escolha de filmes a base de polímeros ecológicos derivados de recursos naturais ao invés de plásticos sintéticos obtidos de refino de petróleo.

Devido à limitação dos amidos nativos em relação à viscosidade, firmeza de gel e retrogradação, parâmetros importantes na produção de filmes, o objetivo da presente pesquisa foi desenvolver e caracterizar filmes biodegradáveis utilizando amido de araruta modificado por fosfatação, para expandir seu campo de aplicação e garantir melhor preservação da qualidade aos produtos que chegam até o consumidor final.

Material e Métodos

Matéria-prima e extração do amido de araruta

Os rizomas de araruta (Figura 1A) foram obtidos da fazenda de produtos orgânicos localizada no município de Hidrolândia, (-16.971779, -49.194782), estado de Goiás - Brasil. O amido (Figura 1B) foi extraído de acordo com método estabelecido por Falade e Ayetigbo (2015).

Figura 1. Araruta (A) e amido de araruta modificado com 5,6 % de tripolifosfato de sódio (TPS) e tempo de reação de 48 min (B).



Fonte: Autores, 2024.

Rendimento

O rendimento do amido foi calculado após a extração, a partir do vegetal sem casca, conforme a Equação 1:

$$R = \left(\frac{MAE}{MPS} \right) \times 100$$

(Equação 1)

Em que: R = rendimento; MAE = massa do amido seco após extração (g); MPS = massa da polpa sem casca (g).

Modificação do amido

A modificação do amido nativo extraído dos rizomas de araruta foi realizada segundo o método descrito por Paschall (1964). A modificação foi realizada com 5,6 % de Tripolifosfato de Sódio (TPS) e tempo de reação de 48 min. Essa concentração de TPS e tempo de reação foram estabelecidos a partir de testes anteriores, de forma que o amido de araruta obtivesse níveis máximos de fosfatação em menor tempo de reação. Após a fosfatação, o amido foi submetido à diálise de acordo com metodologia proposta por Limberger *et al.* (2008).

Elaboração dos filmes biodegradáveis

Para produção dos filmes foi utilizado um Delineamento Composto Central 2² (Tabela 1), com três repetições do ponto central, para estudar o efeito de diferentes concentrações de amido modificado e sorbitol nas propriedades do filme. O mesmo delineamento foi feito para produção dos filmes de amido nativo, de modo a ter um comparativo com os filmes preparados com amidos modificados. Conforme o delineamento descrito na Tabela 1, os filmes foram produzidos utilizando 100 mL de água destilada com adição de 0,1 % de sorbato de potássio (agente antimicrobiano), sorbitol (considerando sua densidade) e amido modificado na concentração correspondente para cada tratamento.

Tabela 1. Valores codificados e não codificados das variáveis e seus níveis.

Variáveis independentes	Níveis		
	-1	0	+1
Amido ¹	2,5	3	3,5
Sorbitol 70% ²	3	3,5	4

Tratamento	Valores codificados		Valores reais	
	Amido	Sorbitol	Amido	Sorbitol
2,5A:3S	-1	-1	2,5	3
2,5A:4S	-1	+1	2,5	4
3,5A:3S	+1	-1	3,5	3
3,5A:4S	+1	+1	3,5	4
3A:3,5S	0	0	3	3,5
3A:3,5S	0	0	3	3,5
3A:3,5S	0	0	3	3,5

¹ g.100g⁻¹; ² g.100g⁻¹;
Fonte: Autores, 2024.

A solução foi aquecida a 95 °C até a gelatinização do amido (aproximadamente 30 minutos). Após a obtenção das soluções filmogênicas, os filmes foram obtidos utilizando a técnica de *casting*, ao qual foi vertido 50 mL das soluções filmogênicas em uma placa de Petri de polietileno com 13 cm de diâmetro, e secos a 30 ± 2 °C em estufa (TECNAL, TE-394/4, São Paulo, Brasil) com circulação de ar por 24 horas.

Caracterização dos filmes biodegradáveis

Espessura

Foi medida com um paquímetro digital (Western, DC-60, Zhejiang, China) com precisão de $\pm 0,0001$, de acordo com método de Sousa, Soares Júnior e Yamashita (2010). A medida foi realizada em 10 pontos distintos aleatoriamente, sendo um deles o centro do filme.

Atividade de água (A_w) e umidade

A atividade de água foi determinada em um analisador de atividade de água (AquaLab, series 3TE, São José dos Campos, Brasil) na temperatura de 25°C. A umidade foi determinada segundo o método AOAC (2016).

Permeabilidade ao vapor d'água (PVA)

A transmissão do vapor da água foi determinada pelo método gravimétrico, segundo método proposto pela ASTM E96/E96M (ASTM, 2016), com modificações. Os corpos-de-prova, com diâmetro e espessuras conhecidos, foram secos em estufa de circulação de ar (TECNAL, TE-394/4, São Paulo, Brasil) a 65 °C por 72 h. O ensaio foi realizado em um dessecador com água destilada (UR = 100 %) e ambiente com temperatura controlada (25 °C). Foram avaliados cinco corpos-de-prova para cada formulação. As mudanças no peso das células foram registradas em um dessecador contendo sílica gel previamente ativada em estufa a 200 °C. O ganho de peso (g), em função do tempo (t) em horas foi quantificado em balança analítica (Shimadzu, AY220, Filipinas) em intervalos regulares por um período de 8h.

Força máxima de ruptura

Os filmes foram analisados quanto à força máxima de ruptura (N) em texturômetro (Stable Microsystems, Texture Analyser TA XT Plus, Surrey, Inglaterra), operado conforme o método padrão ASTM D 882-18 (ASTM, 2018). Os resultados foram analisados através do software Texture Exponent 32, versão 4.0. Os corpos-de-prova de 30 x 30 mm foram ajustados ao suporte probe (p/S5) de 5 mm de área de contato. A distância entre a *probe* e o corpo de prova foi ajustada manualmente, e a velocidade do teste foi de 0,8 mm s⁻¹. Para as análises, foram condicionados seis corpos-de-prova de cada formulação durante uma semana em sala climatizada a 20 ± 5 °C, sob URA de 60 ± 5 %.

Solubilidade em água

Foi determinada seguindo o método proposto por Gontard *et al.* (2007), com pequenas modificações. Corpos-de-prova de 2 cm de diâmetro foram secos em estufa de circulação de ar (TECNAL, TE-394/4, São Paulo, Brasil) a 65 °C até massa constante. Os filmes secos foram imersos em 50 mL de água destilada e mantidos sob agitação lenta em banho-maria a 25 °C durante 24h. Após este período, os filmes insolúveis foram retirados cuidadosamente e colocados em estufa com circulação de ar a 105 °C por 24h e, posteriormente, feita a medição da massa do material não solubilizado. A solubilidade foi calculada usando a Equação 2 e expressa em porcentagem.

$$S(\%) = \left(\frac{P_i - P_f}{P_i} \right) * 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Onde: P_i é a massa do inicial material seco e P_f é a massa final do seco não solubilizado.

Opacidade

A opacidade foi determinada seguindo o método descrito por Sousa, Soares Júnior e Yamashita (2013). As leituras dos corpos-de-prova de 20x20mm foram realizadas com espectrofotômetro (Konica Minolta, CM-5, Japão) em 5 pontos distintos, utilizando padrão branco e preto.

Análise estatística

As variáveis respostas dos filmes foram umidade, atividade de água, espessura, opacidade, permeabilidade ao vapor de água, solubilidade e força máxima de ruptura. Foi aplicado um modelo polinomial de segunda ordem para estabelecer uma equação preditiva das variáveis resposta em função de amido modificado e sorbitol. Sua adequação foi testada pela análise de variância e coeficiente de determinação ajustado (R^2_{aj}). Os gráficos de superfície de resposta foram gerados através do modelo matemático proposto nos níveis reais das variáveis, sendo a resposta em função do eixo Z; e os eixos X e Y, as variáveis independentes.

A estatística, correlação de *Pearson* e os gráficos de superfície de resposta foram obtidos por meio do programa *Statistica* (*Statsoft*, versão 8.0, USA). O teste de significância estatística foi realizado com base nos critérios de erro total, com nível de confiança de 95%. A análise de variância (ANOVA) foi utilizada para determinar os efeitos significativos das variáveis nas respostas.

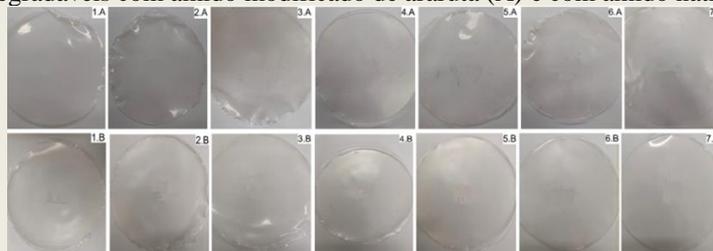
Resultados e Discussão

Rendimento do amido e aparência dos filmes

O amido de araruta teve rendimento de $15,04 \pm 1,75$ %. Em comparação a alguns amidos comerciais, o amido de araruta apresentou rendimento próximo ao amido de batata-doce (18,3 %), maior rendimento que o amido de batata monalisa (4,9 %), e menor rendimento que o amido de mandioca (25,5 %) (LEONEL; JACKEY; CEREDA, 1998). Uda *et al.* (2008) e Nogueira, Fakhouri e Oliveira (2018) em seus estudos sobre extração e caracterização de amido de araruta (*Maranta arundinaceae* L.) e aplicações em filmes comestíveis, obtiveram rendimento de 16 %. De acordo com Ferrari, Leonel e Sarmiento (2005), o rendimento do amido de araruta pode ser influenciado pela idade da planta que está diretamente ligada ao teor de amilose e, conseqüentemente, a quantidade de amido extraído.

Todos os filmes (FAN e FAM) apresentaram superfície homogênea com ausência de bolhas e partículas insolúveis (Figura 2). Eram de fácil manuseio e, após a secagem, era possível retirá-los das placas sem os danificar. Visualmente, nenhuma região de retração foi observada após o período de secagem dos filmes, inferindo compatibilidade e miscibilidade entre o polímero utilizado e o plastificante.

Figura 2. Filmes biodegradáveis com amido modificado de araruta (A) e com amido nativo de araruta (B).



Tratamentos: 2,5A:3S (1.A), 2,5A:4S (2.A), 3,5A:3S (3.A), 3,5A:4S (4.A), 3A:3,5S (5.A), 3A:3,5S (6.A), 3A:3,5S (7.A), 2,5A:3S (1.B), 2,5A:4S (2.B), 3,5A:3S (3.B), 3,5A:4S (4.B), 3A:3,5S (5.B), 3A:3,5S (6.B), 3A:3,5S (7.B).

Fonte: Autores, 2024.

A aparência visual não foi afetada pelas diferentes concentrações de amido modificado e nativo de araruta e sorbitol. A face que estava em contato com a placa era brilhante e a que ficou em contato com o ar era fosca. Todos os filmes eram transparentes e inodoros, semelhante aos aspectos encontrados por Nogueira *et al.* (2018) e Basiak, Lenart e Debeaufort (2017) em filmes utilizando amidos nativos de araruta, trigo, milho e batata.

Espessura

Os FAM apresentaram espessura semelhante aos FAN (Tabela 2). O modelo para espessura foi significativo ($p < 0,05$), explicando 85 % da variação dos dados observados (Tabela 3). A concentração de amido de araruta modificado teve efeito linear positivo ($p < 0,05$) na espessura dos filmes, onde esta resposta correlacionou-se positivamente com a concentração de amido modificado ($r = 0,8$; $p < 0,05$) (Tabela 4), indicando, dessa forma, que quanto maior a concentração de amido, maior a espessura dos FAM (Tabela 2, Figura 3A). Resultados semelhantes foram relatados anteriormente para filmes biodegradáveis preparados com amido nativo de quinoa (ARAÚJO-FARRO *et al.*, 2010).

Tabela 2. Espessura, atividade de água e umidade dos filmes formulados com amido nativo e modificado em seus respectivos tratamentos.

Espessura	Nativo	Modificado
2,5A:3S	0,11 ± 0,0011 ^a	0,12 ± 0,0013 ^a
2,5A:4S	0,12 ± 0,010 ^a	0,14 ± 0,006 ^a
3,5A:3S	0,14 ± 0,005 ^a	0,15 ± 0,004 ^a
3,5A:4S	0,15 ± 0,017 ^a	0,16 ± 0,004 ^a
3A:3,5S	0,13 ± 0,02 ^a	0,14 ± 0,017 ^a
Atividade de água	Nativo	Modificado
2,5A:3S	0,640 ± 0,01 ^a	0,574 ± 0,021 ^b
2,5A:4S	0,610 ± 0,005 ^a	0,514 ± 0,002 ^b
3,5A:3S	0,622 ± 0,014 ^a	0,501 ± 0,003 ^b
3,5A:4S	0,620 ± 0,014 ^a	0,511 ± 0,010 ^b
3A:3,5S	0,600 ± 0,004 ^a	0,498 ± 0,003 ^b
Umidade	Nativo	Modificado
2,5A:3S	8,45 ± 0,67 ^a	7,59 ± 0,96 ^b
2,5A:4S	7,59 ± 0,91 ^b	11,01 ± 1,14 ^a
3,5A:3S	8,17 ± 1,68 ^a	8,11 ± 0,76 ^a
3,5A:4S	10,11 ± 1,5 ^a	8,68 ± 0,49 ^b
3A:3,5S	8,55 ± 1,10 ^a	7,33 ± 0,63 ^b

Média seguida do desvio padrão. Letras diferentes na mesma linha diferem significativamente pelo teste de Tukey a nível de 5 % de significância.

Fonte: Autores, 2024.

Tabela 3. Equação de regressão para a variável espessura, PVA, solubilidade, força máxima e opacidade para os filmes com amido modificado de araruta.

Regressão	R ² _{aj}
Espessura = 0,09 + 0,06AM + 0,06SB - 0,01AM.SB	0,85
Permeabilidade = - 6,2 + 2,2AM + 2,70SB - 0,69AM.SB	0,89
Solubilidade = 83,18 - 21,18AM - 21,01SB + 10,07AM.SB	0,74
Força máxima = - 31,26 + 2,79AM + 2,78SB - 1,37AM.SB	0,94
Opacidade = 1,04 - 0,186AM - 0,19SB + 0,043AM.SB	0,70

*AM: amido; SB: Sorbitol

Fonte: Autores, 2024.

Tabela 4. Correlação de *Pearson* para os filmes com amido de araruta modificado

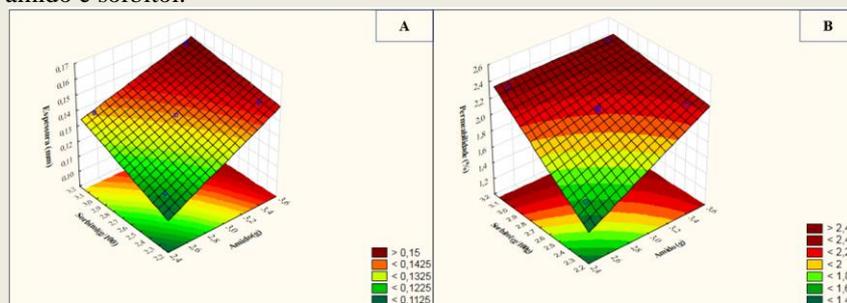
Variável	AM	SB	ES	PVA	SL	FM	OP
AM	-	-	-	-	-	-	-
SB	0,0000	-	-	-	-	-	-
ES	0,8141	0,4885	-	-	-	-	-
PVA	0,5057	0,7289	0,8270	-	-	-	-
SL	0,5656	0,6528	0,7022	0,5441	-	-	-
FM	0,9823	-0,0912	0,7428	0,4766	0,4439	-	-
OP	-0,7104	-0,5606	-0,9169	-0,7573	-0,8077	-0,5005	-

*AM: amido modificado; SB: sorbitol; ES: espessura; PVA: Permeabilidade ao vapor de água; SL: solubilidade; FM: força máxima; OP: opacidade

Fonte: Autores, 2024.

A representação gráfica do modelo é apresentada na Figura 3A, onde é possível observar que a espessura aumentou com o aumento da concentração de amido (3,5 %) e de sorbitol (4 %). Os resultados apresentados por Fakhouri *et al.* (2012), em estudo sobre filmes comestíveis a partir de misturas de amido de mandioca e gelatina plastificado com sorbitol, corroboram com os resultados apresentados no presente estudo. Os mesmos autores explicam esse fato sendo referente ao aumento na quantidade de matéria seca utilizada para o mesmo volume de solução filmogênica depositado por unidade de área em cada placa de suporte. Dessa forma, como a concentração de sólidos dos filmes de amido de araruta modificado e nativo são as mesmas, seguindo o delineamento, suas espessuras não apresentaram diferença significativa.

Figura 3. Superfície de resposta da espessura e PVA dos filmes de amido modificado em função da concentração de amido e sorbitol.



Fonte: Autores, 2024.

Atividade de água (A_w) e umidade

Com base nos resultados obtidos para A_w , é possível afirmar que os filmes biodegradáveis, FAN e FAM, possuem baixa probabilidade de crescimento microbológico e maior estabilidade e vida útil (Tabela 2). Nogueira, Fakhouri e Oliveira (2018) em estudos com filmes de amido de araruta e Nogueira *et al.* (2019) em estudos com filmes de amido de araruta e polpa de amora, encontraram valores para A_w variando de 0,662 a 0,458, próximos aos encontrados no presente estudo. Para a A_w e a umidade dos amidos modificados, o R^2_{aj} do modelo foi menor que 0,60 e, portanto, nenhuma superfície de resposta foi plotada. Foi observado diferenças significativas entre a A_w dos FAM e os FAN (Tabela 2). Segundo Ascheri, Pereira e Bastos (2014), esse fato sugere que a utilização de amido fosfatado de araruta na produção dos filmes fortaleceu as ligações do tipo ponte de hidrogênio, diminuindo a quantidade de água livre. Resultados semelhantes foram encontrados para filmes comestíveis a base de amido de *Dioscorea trifida* nativos e modificados (PÉREZ *et al.*, 2012).

Quanto a umidade, os FAN e FAM ficaram entre 7,33 g.100g⁻¹ e 11,01 g.100g⁻¹ (Tabela 2). Conforme Thakur *et al.* (2019), o teor de umidade abaixo de 14 g.100g⁻¹, como obtido nos FAM e FAN, são aconselháveis, visto que umidade elevada causa impactos significativos na estrutura de filmes à base de amido, tal como o processo de retrogradação e as propriedades de barreira do filme.

Permeabilidade ao vapor de água

A PVA   a medida da quantidade de umidade transferida pela área unitária do material por unidade de tempo. Essa transferência geralmente ocorre através da porão hidrofílica do filme, e está diretamente relacionada   razão hidrofílica-hidrofóbica de seus componentes, no caso desse estudo, o amido e o sorbitol (BASIAK; LENART; DEBEAUFORT, 2017). Os resultados da análise estatística aplicada aos dados experimentais dos FAM para PVA mostraram efeitos positivos significativos para o amido e o sorbitol, bem como para intera o negativa destes fatores no nível de confiança de 95% ($p > 0,05$), obtendo correla o positiva com o sorbitol ($r = 0,72$; $p < 0,05$) e a espessura do filme ($r = 0,82$; $p < 0,05$). O modelo explicou 90% da varia o dos dados observados (Tabela 3).

Ao analisar o gráfico de superfície de resposta da PVA dos FAM (Figura 3B),   possível observar o efeito das concentra es de amido e do sorbitol sobre resposta. A PVA diminuiu significativamente ($p \leq 0,05$) quando a concentra o de amido aumentou até 3 %. No entanto, um aumento da PVA foi observado com o aumento da concentra o de sorbitol (4 %). Segundo Sandhu *et al.* (2020), esse aumento da PVA com o aumento da concentra o de plastificante   devido   reorganiza o da rede polimérica resultando em uma estrutura menos densa e, assim, há mais espaço disponível para a água e outras moléculas migrarem através da matriz. Já a menor PVA dos FAM com o aumento da concentra o de amido modificado pode ser atribuído ao efeito da fosfata o ao qual aumenta os sítios disponíveis para liga o com a  gua.

Tabela 5. Permeabilidade ao vapor de  gua (PVA), força máxima, solubilidade e opacidade dos filmes de amido nativo e modificado

PVA	Nativo (%)	Modificado (%)
2,5A:3S	1,55 ± 0,15 ^a	1,6 ± 0,06 ^a
2,5A:4S	2,08 ± 0,17 ^b	2,36 ± 0,21 ^a
3,5A:3S	1,92 ± 0,37 ^b	2,21 ± 0,13 ^a
3,5A:4S	1,94 ± 0,21 ^b	2,43 ± 0,35 ^a
3A:3,5S	1,78 ± 0,19 ^b	2,01 ± 0,15 ^a
For�a máxima	Nativo (N)	Modificado (N)
2,5A:3S	10,01 ± 0,78 ^b	18,39 ± 0,77 ^a
2,5A:4S	8,23 ± 0,69 ^b	17,34 ± 0,65 ^a
3,5A:3S	21,5 ± 2,31 ^b	35,99 ± 1,32 ^a
3,5A:4S	14,54 ± 0,56 ^b	33,87 ± 1,2 ^a
3A:3,5S	11,24 ± 1,57 ^b	24,09 ± 2,71 ^a
Solubilidade	Nativo (%)	Modificado (%)
2,5A:3S	52,87 ± 0,69 ^a	38,76 ± 1,49 ^b
2,5A:4S	59,38 ± 1,00 ^a	42,02 ± 4,71 ^b
3,5A:3S	45,59 ± 1,84 ^a	41,06 ± 2,01 ^b
3,5A:4S	55,92 ± 1,12 ^a	52,18 ± 1,19 ^b

Opacidade	Nativo (% μm^{-1})	Modificado (% μm^{-1})
3A:3,5S	52,86 \pm 0,79 ^a	46,80 \pm 10,17 ^b
2,5A:3S	0,42 \pm 0,0004 ^a	0,38 \pm 0,006 ^b
2,5A:4S	0,41 \pm 0,0006 ^a	0,31 \pm 0,004 ^b
3,5A:3S	0,45 \pm 0,0006 ^a	0,26 \pm 0,0005 ^b
3,5A:4S	0,44 \pm 0,001 ^a	0,28 \pm 0,001 ^b
3A:3,5S	0,43 \pm 0,0007 ^a	0,30 \pm 0,001 ^b

Média seguida do desvio padrão. Letras diferentes na mesma linha diferem significativamente pelo teste de Tukey a nível de 5% de significância.

Fonte: Autores, 2024.

Com relação a PVA dos FAN, os tratamentos 2,5A:4S até 3A:3,5S dos FAM apresentaram maiores valores (Tabela 5). Para Ascheri, Pereira e Bastos (2014) isso ocorre, provavelmente, devido à presença de amido fosfatado nos FAM, visto que a introdução dos grupos fosfatos na cadeia de amido, carregados negativamente, provoca uma redução nas forças intermoleculares de ligação, formando espaços intersticiais que permitem a passagem do vapor de água.

Os FAN e FAM, em todos os tratamentos, apresentaram menor PVA que os filmes de amido de araruta com amora, trigo, milho e arroz (8,71, 6,05, 8,72, 5,33 %, respectivamente) estudados por Nogueira *et al.* (2018), Basiak *et al.* (2017) e Colussi *et al.* (2017), respectivamente, indicando que os FAN e FAM são capazes de produzir filmes com cadeias estruturadas, organizadas e compactadas que dificultam a passagem da água em função da menor mobilidade (ASSIS; BRITTO, 2014). Essa baixa PVA dos FAN e FAM, comparado a filmes de amidos convencionais, é bastante desejável, uma vez que esses filmes podem ser utilizados em embalagens de alimentos, tendo como principal função evitar ou, pelo menos, retardar a transferência de umidade entre o alimento e meio ambiente, ou entre dois componentes de um alimento heterogêneo, aumentando sua vida de útil (SANDHU *et al.*, 2020).

Força máxima de ruptura

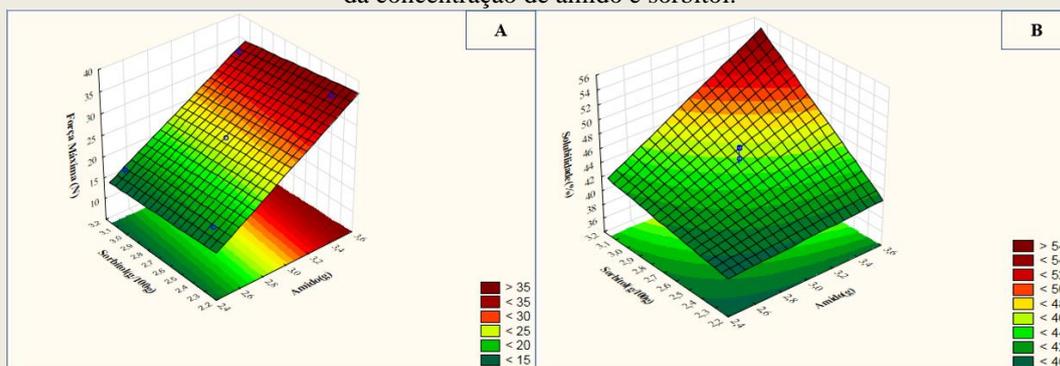
Os FAM (2,5A;3S até 3A:3,5S) apresentaram diferença significativa na força máxima de ruptura comparados aos FAN (Tabela 5), indicando que a adição do amido fosfatado forneceu maior resistência aos FAM. Para Ascheri, Pereira e Bastos (2014), isso ocorre devido à mudança química que ocorre no processo de fosfatação em amidos fosfatados, gerando maior

Revista Mirante, Anápolis (GO), v. 17, n. 1, p. 85-104, dez. 2024. ISSN 1981-4089

força intermolecular, proporcionando, assim, maior estabilidade do filme, resultando em alta resistência coesiva dos filmes. Apenas uma variável independente, o amido modificado, apresentou efeito significativo ($p < 0,05$) (Tabela 3) sobre a força máxima dos FAM, variando linearmente em sentido positivo. Dessa forma, é possível observar que a elevação da concentração de amido modificado até 3,5 %, independente da concentração de sorbitol, aumentou a força de ruptura dos filmes (Figura 4A). Este resultado corrobora com os resultados da correlação de *Pearson* (Tabela 4), visto que a força máxima apresentou alta correlação positiva com a concentração de amido modificado ($r = 0,98$; $p < 0,05$). Dai, Zhang e Cheng (2019) obtiveram comportamento similar em seu estudo e justificam essa correlação pela influência da quantidade de amido na espessura do filme, ao qual confere maior resistência a ruptura, como nos filmes preparados com amido de araruta modificado.

Observou-se, também, que o aumento da concentração de sorbitol afetou negativamente a resistência à tração dos filmes (Figura 4A) e, portanto, apresentou um efeito antiplastificante. Segundo Sandhu *et al.* (2020), isso ocorre porque o sorbitol aumenta a mobilidade das cadeias, distorcendo a ligação de hidrogênio entre as cadeias poliméricas vizinhas e aumentando o espaçamento intermolecular.

Figura 4. Superfície de resposta da força máxima (N) e solubilidade (%) filmes de amido modificado em função da concentração de amido e sorbitol.



Fonte: Autores, 2024.

Solubilidade em água

O amido modificado e o sorbitol apresentaram efeitos negativos significativos ($p < 0,05$), bem como interação positiva sobre a solubilidade dos FAM (Tabela 5), indicando que o aumento do teor amido modificado e sorbitol, diminui a solubilidade em água dos filmes. Menor solubilidade foi alcançada em maiores concentrações de amido (3,5 %) e sorbitol (%) (Figura

4B). O modelo para solubilidade em água dos FAM foi significativo ($p < 0,05$), explicando 75 % da variação dos dados observados (Tabela 3). A solubilidade em água dos FAM correlacionou-se positivamente com o sorbitol ($r = 0,65$; $p < 0,05$) (Tabela 4). Este resultado corrobora com o estudo de Nogueira *et al.* (2019) e Maniglia *et al.* (2017) sobre filmes de araruta e filmes a base de mesocarpo de babaçu, respectivamente. Basiak *et al.* (2017) encontraram valor próximo dos FAM para filme com amido de milho (44,76%). Os mesmos autores enfatizam que essa característica de solubilidade em filmes está ligada, além do tipo de plastificante, às diferentes concentrações de amilose presente no amido, afirmando que quanto maior o teor de amilose, maior é a solubilidade em água.

Houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre a solubilidade em água dos FAN e FAM (Tabela 5), onde os FAM apresentaram menor solubilidade que os FAN, indicando que a modificação foi eficiente na diminuição da solubilidade dos filmes. Resultado similar foi encontrado por Araujo *et al.* (2018) estudando filme de amido de milho. Os autores explicam que a menor solubilidade em filme é provocada pela escassez de grupos hidroxilas livres para formar pontes de hidrogênio com a água. Dessa forma, acredita-se que essa diminuição de solubilidade dos FAM em relação aos FAN, pode ser devido à formação de sistemas altamente reticulados no grânulo de amido modificado. Segundo Wang *et al.* (2017), os sistemas altamente reticulados no grânulo de amido modificado reduzem o número de grupos OH livres para formar ligações com as moléculas de água e dificultam a penetração destas moléculas nos filmes de amido modificado. Os FAN, devido sua maior solubilidade em água que os FAM, podem ser utilizados em encapsulamento de alimentos ou aditivos, visto que estes produtos necessitam de uma rápida solubilização antes do consumo. Já os FAM, com menor solubilidade, podem ser aplicados em produtos alimentares que exijam filmes mais insolúveis para melhorar sua vida útil e resistência à água (SANDHU *et al.*, 2020).

Opacidade

Verificou-se que tanto a concentração de amido como a de sorbitol afetaram negativamente a opacidade dos FAM, com modelo explicando 94 % da variação dos dados observados (Tabela 3). A opacidade do FAM obteve alta correlação negativa com a concentração de sorbitol ($r = -0,92$; $p < 0,05$) e a espessura ($r = -0,72$; $p < 0,05$) (Tabela 4). Esta alta correlação negativa pode ser explicada pela maior compactação da matriz causada pelo

aumento de sólidos, no caso o amido de araruta modificado. Indicando que, quanto maior a concentração de sorbitol menores os valores de opacidade e maior a transparência dos FAM. Esta variação na opacidade dos FAM pode ser observada na Figura 4, onde os menores valores de opacidade são encontrados em maiores concentrações de sorbitol (4 %) e amido (3,5 %). Este resultado concorda com os resultados obtidos por Yan *et al.* (2012) em seu estudo sobre os efeitos da extrusão e teor de plastificante nas propriedades de filme a base de amido de milho. Segundo os autores, o aumento da transparência é causado pela interação intermolecular que ocorre entre as cadeias do amido, com grupamento fosfato inserido, e o plastificante. Essa interação forma um filme mais compacto e transparente, pois a concentração de sorbitol é alta.

Os valores de opacidade encontrados para FAN e FAM (Tabela 5) podem ser considerados baixos se comparados com outros filmes comestíveis feitos com amido de milho por Nouraddini, Esmaili e Mohtarami (2018) e amido de arroz, estudados por Thakur *et al.* (2019), que obtiveram valores de 0,50 a 0,41 μm^{-1} , 0,53 a 0,48 μm^{-1} , respectivamente. A baixa opacidade dos filmes de amido modificado, em relação ao filme de amido nativo e aos filmes reportados pela literatura, indica que a preparação dos filmes com amido modificado de araruta pode conferir uma maior transparência aos filmes.

Os FAN obtiveram valores maiores de opacidade ao serem comparados com os FAM. A maior opacidade dos FAN não inviabiliza a sua aplicabilidade, pois filmes opacos podem ser utilizados para revestir alimentos sensíveis à exposição a luz. Enquanto o FAM será melhor empregado em produtos que não são sensíveis à luz.

Otimização

A função desejabilidade foi utilizada para otimização simultânea das respostas. Visando escolher a melhor combinação de menores PVA, espessura, opacidade, atividade de água e solubilidade, maximizando a força máxima, foi utilizada a função desejabilidade com os valores máximos, mínimos e médios dessas variáveis como uma forma de otimização simultânea. Dessa forma, foi possível escolher uma formulação que otimize as propriedades dos filmes comestíveis com amido modificado de araruta. O nível ótimo dos diferentes parâmetros aplicando a metodologia da função desejada foi obtido sob condição de 3,2 % da concentração de amido e 2,5 % da concentração de sorbitol. Os valores teóricos das respostas

Revista Mirante, Anápolis (GO), v. 17, n. 1, p. 85-104, dez. 2024. ISSN 1981-4089
assim obtidas foram espessura de 1,12 mm, PVA de 1,79 %, 0,59 % μm^{-1} de opacidade
resistência à tração de 30,8 N e solubilidade de 50,1 %.

Conclusão

Os filmes elaborados a partir de amido de araruta nativo e modificado exibiram características desejáveis, incluindo homogeneidade, facilidade de manuseio, transparência e ausência de odor, sugerindo seu potencial para utilização mais ampla. A adição de amido modificado fosfatado resultou em diferenças perceptíveis nos filmes. Comparados aos filmes feitos com amido nativo, aqueles que incorporam amido de araruta modificado apresentaram maior espessura, redução da atividade de água, maior permeabilidade ao vapor de água, maior resistência à tração máxima, menor solubilidade em água e diminuição da opacidade. Esses atributos tornam os filmes de amido de araruta modificado altamente eficientes para aplicação em frutas e hortaliças pós-colheita, garantindo sua integridade até chegar ao consumidor final, servindo como alternativa sustentável às embalagens sintéticas derivadas do refino de petróleo.

Referências

AOAC, Association of Official Analytical Chemists. **Official Methods of Analysis**. 20. ed. Rockville:AOAC International, 2016.

ARAÚJO, A. *et al.* Okra mucilage and corn starch bio-based film to be applied in food. **Polymer Testing**, Estocolmo, v. 71, p. 352–361, outubro 2018.

ARAUJO-FARRO, P. C. *et al.* Development of films based on quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willdenow) starch. **Carbohydrate Polymers**, Paris, v. 81, n. 4, p. 839–848, julho 2010.

ASCHERI, D. P. R.; PEREIRA, L. D.; BASTOS, S. M. C. Chemical, morphological, rheological and thermal properties of Solanum lycocarpum phosphorylated starches. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 61, n. 4, p. 458–466, agosto 2014.

ASSIS, O. B. G.; BRITTO, D. Review: edible protective coatings for fruits: fundamentals and applications. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 17, n. 2, p. 87–97, junho 2014.

ASTM, American Society for Testing and Materials. **Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting**. n. D882-18, West Conshohocken:ASTM International, 2018.

Revista Mirante, Anápolis (GO), v. 17, n. 1, p. 85-104, dez. 2024. ISSN 1981-4089

ASTM, American Society for Testing and Materials. **Standard test methods for water vapor transmission of materials.** n. E96/E96M, West Conshohocken:ASTM International, 2016.

BASIAK, E.; LENART, A.; DEBEAUFORT, F. Effect of starch type on the physico-chemical properties of edible films. **International Journal of Biological Macromolecules**, Greeley, v. 98, p. 348–356, maio 2017.

COLUSSI, R. *et al.* Acetylated rice starches films with different levels of amylose: Mechanical, water vapor barrier, thermal, and biodegradability properties. **Food Chemistry**, Norwich, v. 221, p. 1614–1620, abril 2017.

DAI, L.; ZHANG, J.; CHENG, F. Effects of starches from different botanical sources and modification methods on physicochemical properties of starch-based edible films. **International Journal of Biological Macromolecules**, Greeley, v. 132, p. 897–905, julho 2019.

FAKHOURI, F. M. *et al.* Edible films made from blends of manioc starch and gelatin – Influence of different types of plasticizer and different levels of macromolecules on their properties. **LWT - Food Science and Technology**, Georgia, v. 49, n. 1, p. 149–154, novembro 2012.

FALADE, K. O.; AYETIGBO, O. E. Effects of annealing, acid hydrolysis and citric acid modifications on physical and functional properties of starches from four yam (*Dioscorea* spp.) cultivars. **Food Hydrocolloids**, Wrexham, v. 43, p. 529–539, janeiro 2015.

FERRARI, T. B.; LEONEL, M.; SARMENTO, S. B. S. Characteristics of the rhizomes and starch of arrowroot (*Maranta arundinacea*) harvested at different stages of development. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 8, n. 2, p. 93–98, setembro/outubro 2005.

GONTARD, N.; *et al.* Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. **International Journal of Food Science & Technology**, Reino Unido, v. 29, n. 1, p. 39–50, julho 2007.

GOUS, P. W.; *et al.* Barley genotype expressing “stay-green”-like characteristics maintains starch quality of the grain during water stress condition. **Journal of Cereal Science**, Manitoba, v. 58, n. 3, p. 414–419, novembro 2013.

KOCHKINA, N. E.; LUKIN, N. D. Structure and properties of biodegradable maize starch/chitosan composite films as affected by PVA additions. **International Journal of Biological Macromolecules**, Greeley, v. 157, p. 377–384, agosto 2020.

LEONEL, M.; JACKEY, S.; CEREDA, M. P. Processamento industrial de fécula de mandioca e batata doce - Um estudo de caso. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 18, n. 3, p. 343–345, agosto 1998.

LIMBERGER, V. M.; *et al.* Modificação química e física do amido de quirera de arroz para aproveitamento na indústria de alimentos. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 1, p. 84–88,

Revista Mirante, Anápolis (GO), v. 17, n. 1, p. 85-104, dez. 2024. ISSN 1981-4089
fevereiro 2008.

MANIGLIA, B. C. *et al.* Bioactive films based on babassu mesocarp flour and starch. **Food Hydrocolloids**, Wrexham, v. 70, p. 383–391, setembro 2017.

MAULANI, R. R.; HIDAYAT, A. Characterization of the functional properties of hydroxypropylated and cross-linked arrowroot starch in various acidic pH mediums. **International Journal of Technology**, Depok, v. 7, n. 1, p. 176, janeiro 2016.

MENDES, M. L. M.; RIBEIRO, A. P. L.; ALMEIDA, E. C. Effect of acidification on the physicochemical and functional properties of mango seeds starch (*Mangifera indica* L.), Tommy Atkins Variety. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 62, n. 3, p. 225–232, maio/junho 2015.

NOGUEIRA, G. F. *et al.* Bioactive films of arrowroot starch and blackberry pulp: Physical, mechanical and barrier properties and stability to pH and sterilization. **Food Chemistry**, Norwich, v. 275, p. 417–425, março 2019.

NOGUEIRA, G. F.; FAKHOURI, F. M.; DE OLIVEIRA, R. A. Extraction and characterization of arrowroot (*Maranta arundinaceae* L.) starch and its application in edible films. **Carbohydrate Polymers**, Paris, v. 186, p. 64–72, abril 2018.

NOURADDINI, M.; ESMAILI, M.; MOHTARAMI, F. Development and characterization of edible films based on eggplant flour and corn starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, Greeley, v. 120, p. 1639–1645, dezembro 2018.

PASCHALL, E. F. Phosphation with inorganic phosphate salts. In: WHISTLER, R. L.; *et al.* (Ed.), **Methods in carbohydrate chemistry**. 4. ed. Nova York:Academic Press, 1964. p. 294.

PÉREZ, E. *et al.* Native and cross-linked modified *Dioscorea trifida* (cush-cush yam) starches as bio-matrices for edible films. **Journal of Cellular Plastics**, Toronto, v. 48, n. 6, p. 545–556, novembro 2012.

PUMACAHUA-RAMOS, A.; *et al.* Water adsorption isotherms and isosteric heat of quinoa starch. **Biotechnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial**, Popayán, v. 15, n. 1, p. 95–104, janeiro/junho 2017.

SANDHU, K. S. *et al.* Physical, structural and thermal properties of composite edible films prepared from pearl millet starch and carrageenan gum: Process optimization using response surface methodology. **International Journal of Biological Macromolecules**, Greeley, v. 143, p. 704–713, janeiro 2020.

SOUSA, G. M.; SOARES JÚNIOR, M. S.; YAMASHITA, F. Active biodegradable films produced with blends of rice flour and poly(butylene adipate co-terephthalate): Effect of potassium sorbate on film characteristics. **Materials Science and Engineering: C**, Glasgow, v. 33, n. 6, p. 3153–3159, agosto 2013.

SOUZA, D. C.; *et al.* Influence of irrigation, planting density and vegetative propagation on yield of rhizomes of arrowroot starch. **Revista de Ciências Agrárias**, Lisboa, v. 41, n. 3, p. 683–691, maio 2018.

Revista Mirante, Anápolis (GO), v. 17, n. 1, p. 85-104, dez. 2024. ISSN 1981-4089

THAKUR, R. *et al.* Starch-based films: Major factors affecting their properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, Greeley, v. 132, p. 1079–1089, março 2019.

UDA, C. F.; *et al.* Extraction and characterization of potato starch grain, sweet potato and mandioca. **Revista Uningá**, Maringá, v. 17, n. 1, p. 1–9, setembro 2017.

WANG, K. *et al.* Mechanical properties and solubility in water of corn starch-collagen composite films: Effect of starch type and concentrations. **Food Chemistry**, Norwich, v. 216, p. 209–216, fevereiro 2017.

YAN, Q. *et al.* Effects of extrusion and glycerol content on properties of oxidized and acetylated corn starch-based films. **Carbohydrate Polymers**, Paris, v. 87, n. 1, p. 707–712, 4 janeiro 2012.