

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *Stricto sensu*
MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

AMANDA MILEO FIGUEROA

CARACTERIZAÇÃO DE AMIDOS OBTIDOS DE DIFERENTES FEIJÕES E SUA
APLICAÇÃO EM FILMES BIODEGRADÁVEIS

PONTA GROSSA

2016

AMANDA MILEO FIGUEROA

CARACTERIZAÇÃO DE AMIDOS OBTIDOS DE DIFERENTES FEIJÕES E SUA
APLICAÇÃO EM FILMES BIODEGRADÁVEIS

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito para obtenção do grau de Mestre
em Ciência e Tecnologia de Alimentos pelo
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia de Alimentos da Universidade
Estadual de Ponta Grossa

Orientador: Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate

PONTA GROSSA

2016

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

F475 Figueroa, Amanda Mileo
Caracterização de amidos obtidos de diferentes feijões e sua aplicação em filmes biodegradáveis/ Amanda Mileo Figueroa. Ponta Grossa, 2016.
101f.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos - Área de Concentração: Ciências e Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate.

1.Phaseolus vulgaris. 2.Vigna unguiculata. 3.Amido. 4.Biofilmes. 5.Propriedades tecnológicas. I.Demiate, Ivo Mottin. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos. III. T.

CDD: 664.2

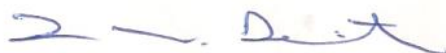
TERMO DE APROVAÇÃO

AMANDA MILEO FIGUEROA

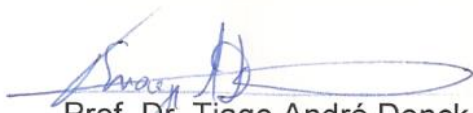
CARACTERIZAÇÃO DE AMIDOS OBTIDOS DE DIFERENTES
FEIJÕES E SUA APLICAÇÃO EM FILMES BIODEGRADÁVEIS.

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no
Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, da Universidade
Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:

Orientador:



Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate – UEPG/PR



Prof. Dr. Tiago André Denck Colman – UFGD/MS



Prof. Dr. Egon Schnitzler – UEPG/PR

Ponta Grossa, 28 de março de 2016.

RESUMO

Os feijões são leguminosas amiláceas, amplamente utilizados na alimentação humana direta, por fornecerem carboidratos, proteínas, fibras, entre outros nutrientes. Dentre os mais cultivados e consumidos estão os feijões dos gêneros *Phaseolus* e *Vigna*. Apesar do alto valor nutricional, os feijões apresentam fatores antinutricionais e suas propriedades tecnológicas sofrem alterações conforme o tempo de armazenamento. Devido à perda de qualidade, pode ocorrer descarte dos grãos depreciados. Para evitar o desperdício, é de grande interesse pesquisar formas de reaproveitar esta matéria-prima, como por exemplo, para produção de isolados protéicos, extração de amido, obtenção de farinhas, entre outras. O presente trabalho tem por objetivo extrair e purificar amido de feijões cultivados no Brasil, caracterizar suas propriedades e aplicá-los na obtenção de filmes biodegradáveis. O estudo foi realizado com doze tipos de feijões comerciais, caracterizados quanto a suas propriedades físicas e a composição centesimal. O rendimento de extração dos amidos foi diferente para os feijões, e a pureza foi constatada pela composição centesimal. Os amidos apresentaram umidade variando de 7,18 a 10,26 %, teores de cinzas, proteínas e lipídeos inferiores a 0,1 %, com teores de amilose de 23,6 a 45,6 %. Os grânulos de amido foram caracterizados em relação ao formato e tamanho, e também por meio de suas propriedades estruturais, tecnológicas, térmicas. O comprimento médio dos grânulos foi de 26,8 µm. Os amidos apresentaram índice de solubilidade máximo de 12,3 % a 90 °C, e o amido de feijão Fradinho foi o que obteve o maior poder de inchamento para esta temperatura, de 32,1 %. As pastas apresentaram claridades próximas a 3 % de transmitância, e sinérese em torno de 50 %. O amido de feijão Fradinho foi o que apresentou maiores viscosidades no perfil viscoamilográfico (RVA) e a maior variação de entalpia no DSC durante a gelatinização. Ambos os amidos apresentaram três estágios de degradação térmica e índices de cristalinidade de aproximadamente 30 % (difração de raios X). Por fim, os amidos foram empregados na elaboração de filmes biodegradáveis, utilizando-se glicerol como agente plastificante. Os filmes foram avaliados em termos de aparência da superfície (microscopia eletrônica de varredura), opacidade, solubilidade, poder de intumescimento, permeabilidade e propriedades mecânicas. Foi possível observar resquícios de grânulos inchados na superfície dos filmes, solubilidades em água próximas a 20 %, maior intumescimento em solução com pH 8,0, e baixa permeabilidade ao vapor d'água. Os ensaios mecânicos mostraram que os filmes elaborados com amidos dos feijões pretos e Rajado apresentaram maiores resistências, enquanto que a elongação variou de 20 a 30 % para os diferentes filmes. De um modo geral, os resultados revelaram que os feijões, assim como seus amidos apresentam características distintas, mesmo que pertençam ao mesmo grupo comercial (feijão preto, por exemplo), havendo influência direta na qualidade dos filmes biodegradáveis.

Palavras chave: *Phaseolus vulgaris*, *Vigna unguiculata*, amido, biofilmes, propriedades tecnológicas.

ABSTRACT

Beans are starchy legumes (pulses) widely used for direct human consumption, because they provide carbohydrates, protein, fiber, and other nutrients. Among the most cultivated and consumed are the beans of *Phaseolus* and *Vigna* genera. Despite the high nutritional value, beans have anti-nutritional factors and their technological properties are altered upon how long they are stored. Due to loss of quality there may occur disposal of depreciated grains. To avoid waste, it is of great interest to research ways of reusing this raw material, for an example, for producing protein isolates, starch extraction, obtaining flour, among others. This present study aims to extract and purify starch of beans grown in Brazil, to characterize their properties and test their performance in the production of biodegradable films. The study was conducted with twelve kinds of commercial beans, considering physical characteristics and chemical composition. The extraction yield of the starches was different for the beans, and the purity was proved by the chemical composition. Starches have moisture contents ranging from 7.18 to 10.26 %, ash content, proteins and lipids lower than 0.1 % with amylose contents from 23.6 to 45.6 %. The starches were characterized in relation to the shape and size of their granules, and also by structural, technological and thermal properties. The average length of the granules was 26.8 micrometers. The starches showed maximum solubility index of 12.3 % at 90 °C, and the starch from Fradinho bean had the largest swelling power (32.1 %) for this temperature. Starch pastes presented clarity values close to 3 % transmittance, and syneresis around 50 %. The *Fradinho* bean starch showed the higher viscosities in viscoamylograph profile (RVA) and the highest enthalpy change in the DSC analysis. Both starches had three stages of thermal degradation and approximately 30 % crystallinity indexes (X-ray diffraction). The starches were used in preparing biodegradable films using glycerol as plasticizer. The films were analyzed for surface appearance, opacity, solubility, swelling power, permeability and mechanical properties. The biodegradable films had solubilities in water close to 20 %, higher swelling in solutions at pH 8.0, and low permeability to water vapor. The mechanical tests showed that the films prepared with starches of black beans and *Rajado* bean showed higher strengths, while the elongation ranged from 20 to 30 % for the different films. The results revealed that the beans and their starches have different characteristics; even if they belong to the same commercial group (black beans, for example) and that directly influence the quality of biodegradable films.

Keywords: *Phaseolus vulgaris*, *Vigna unguiculata*, starch, biofilms, technological properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema da estrutura geral dos polímeros de amilose (a) e amilopectina (b). Fonte: Corradini et al. (2005).	17
Figura 2 – Disposição dos grãos de feijão em placas de Petri para realizar as leituras da análise de cor, sendo: 1 – Bolinha, 2 – Branco, 3 – Carioca, 4 – Cavalo, 5 – Fradinho, 6 – Jalo, 7 – Preto, 8 – IPR Tuiuiú, 9 – BRS Esplendor, 10 – Rajado, 11 – Rosinha, 12 – Vermelho.....	42
Figura 3 – Imagens da microscopia eletrônica de varredura para os diferentes feijões, sendo: 1 – Bolinha; 2 – Branco; 3 – Carioca; 4 – Cavalo; 5 – Fradinho; 6 – Jalo; 7 – Preto; 8 – BRS Esplendor; 9 – IPR Tuiuiú; 10 – Rajado; 11 – Rosinha; 12 – Vermelho (Ampliação de 1.000x).	50
Figura 4 – Solubilidade dos amidos conforme a temperatura.	53
Figura 5 – Poder de inchamento dos amidos conforme a temperatura.	53
Figura 6 – Porcentagem de água liberada durante três ciclos de congelamento e descongelamento de pastas de amido de feijão.	58
Figura 7 – Perfil viscoamilográfico para os amidos de feijão Bolinha, Branco, Carioca, Cavalo, Fradinho e Jalo.	59
Figura 8 – Perfil viscoamilográfico para os amidos de feijão Preto, BRS Esplendor, IPR Tuiuiú, Rajado, Rosinha e Vermelho.	59
Figura 9 – Curva simultânea TG-DTA como exemplo do perfil de degradação térmica dos amidos de feijão.	66
Figura 10 – Difrátogramas de raios X para os amidos de feijão, sendo: A – Bolinha; B – Branco; C – Carioca; D – Cavalo; E – Fradinho; F – Jalo; G – Preto; H – BRS Esplendor; I – IPR Tuiuiú; J – Rajado; L – Rosinha; M – Vermelho.	71
Figura 11 – Visualização da superfície dos filmes, sendo: 1 – Bolinha; 2 – Branco; 3 – Carioca; 4 – Cavalo; 5 – Fradinho; 6 – Jalo; 7 – Preto; 8 – BRS Esplendor; 9 – IPR Tuiuiú; 10 – Rajado; 11 – Rosinha; 12 – Vermelho (Ampliação de 500x).....	77
Figura 12 – Grau de intumescimento (%) em função do tempo, sendo (A) para solução de HCl com pH 1,8 e (B) para a solução de bicarbonato de sódio com pH 8,0.....	82
Figura 13 – Corpos de prova para o ensaio mecânico.	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Massa e volume de mil grãos e densidade dos diferentes feijões.....	39
Tabela 2 – Resultados da determinação da esfericidade dos feijões.....	41
Tabela 3 – Parâmetros de cor dos feijões.....	42
Tabela 4 – Composição centesimal em base seca para os feijões.....	45
Tabela 5 – Rendimento e eficiência da extração do amido.....	47
Tabela 6 – Resultados da composição centesimal do amido, em base seca.....	48
Tabela 7 – Comprimento médio dos grânulos dos amidos de feijão.....	51
Tabela 8 – Resultados do poder de inchamento e solubilidade dos grânulos de amido.....	52
Tabela 9 – Resultados da claridade das pastas, em transmitância (%), para amidos obtidos de diferentes feijões.....	55
Tabela 10 – Resultados de sinérese obtida para as diferentes amostras de amido de feijão gelatinizadas e submetidas a três ciclos de congelamento e descongelamento.....	57
Tabela 11 – Resultados do perfil viscoamilográfico dos amidos de feijão.....	61
Tabela 12 – Resultados obtidos por meio da análise de DSC.....	64
Tabela 13 – Resultados da análise termogravimétrica e da análise térmica diferencial.....	67
Tabela 14 – Resultados do índice de cristalinidade relativa (IC) dos amidos de feijão.....	72
Tabela 15 – Teor de umidade, espessura, gramatura e densidade dos filmes a base de amido de feijão.....	74
Tabela 16 – Resultados para a solubilidade dos filmes elaborados com amido de feijão.....	79
Tabela 17 – Grau de intumescimento (%) dos filmes elaborados com amidos de feijão, para a solução com pH 1,8.....	81
Tabela 18 – Grau de intumescimento (%) dos filmes elaborados com amidos de feijão, para a solução com pH 8,0.....	81
Tabela 19 – Resultados da avaliação da permeabilidade ao vapor d'água dos filmes.....	83
Tabela 20 – Opacidade dos filmes elaborados a partir do amido de feijão.....	85

Tabela 21 – Resultados da resistência máxima a tração e elongação máxima até o momento da ruptura dos filmes biodegradáveis a base de amido de feijão.....	87
--	----

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS	11
2.1 OBJETIVO GERAL	11
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1 FEIJÃO	12
3.1.1 O feijão no Brasil	13
3.1.2 Aspectos nutricionais e antinutricionais dos feijões	13
3.1.3 Fatores que influenciam as propriedades tecnológicas dos feijões	14
3.2 AMIDO	16
3.2.1 Estrutura do amido	16
3.2.2 Amido nativo e modificado	18
3.2.3 Propriedades tecnológicas do amido	19
3.2.4 Amido de feijão	20
3.2.5 Amido resistente (AMR)	21
3.3 FILMES BIODEGRADÁVEIS	22
3.3.1 O potencial do amido na elaboração de filmes biodegradáveis	22
3.3.1.1 Técnicas de elaboração	23
4 MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1 MATERIAIS	25
4.2 MÉTODOS	25
4.2.1 Caracterização física da matéria prima	25
4.2.2 Extração de amido dos feijões	27
4.2.3 Composição centesimal do feijão e amido	27
4.2.4 Caracterização das propriedades tecnológicas do amido de feijão	30
4.2.5 Elaboração dos filmes biodegradáveis	34
4.2.6 Caracterização dos filmes biodegradáveis	34
4.2.7 Análise estatística	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DA MATÉRIA-PRIMA	39
5.1.1 Massa, volume e densidade dos grãos	39
5.1.2 Esfericidade dos grãos	40

5.1.3 Análise de cor dos feijões (com tegumento)	41
5.2 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DOS FEIJÕES	44
5.3 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DO AMIDO	47
5.4 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DOS AMIDOS	49
5.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	49
5.4.2 Poder de inchamento e solubilidade	51
5.4.3 Claridade das Pastas	55
5.4.4 Resistência a ciclos de congelamento e descongelamento	56
5.4.5 Propriedades de pasta (RVA)	59
5.4.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	63
5.4.7 Termogravimetria e análise térmica diferencial (TG-DTA)	66
5.4.8 Difração de raios X (DRX)	70
5.5 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOFILMES DE AMIDO DE FEIJÃO	73
5.5.1 Umidade, espessura, densidade e gramatura	73
5.5.2 Microscopia da superfície dos filmes (FEG)	77
5.5.3 Solubilidade dos filmes em água	78
5.5.4 Grau de intumescimento	80
5.5.5 Permeabilidade ao vapor d'água	83
5.5.6 Opacidade dos filmes	84
5.5.7 Propriedades mecânicas	86
6. CONCLUSÕES	91
REFERÊNCIAS	93

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, o feijão tem grande importância econômica e social. Cultivado o ano todo, seus grãos ficam armazenados em silos ou em embalagens nos períodos entre as safras aguardando comercialização. Durante o armazenamento, ficam susceptíveis ao ataque de insetos e alterações em suas propriedades tecnológicas, envolvendo principalmente escurecimento e endurecimento. Estas alterações pós-colheita resultam em depreciação dos grãos e perdas da produção.

A constante busca por minimizar as perdas de produção e desperdício de grãos que sofreram alterações de qualidade faz com que estudos, que visem desde melhorias no processo de produção e comercialização, até o reaproveitamento dos grãos depreciados, sejam desenvolvidos.

A extração do amido de feijão é uma opção para o uso dos grãos depreciados devido à perda de qualidade durante o armazenamento. O amido de feijão ainda não tem aplicação industrial em grande escala devido ao alto custo de obtenção. Suas propriedades, entretanto, são diferentes em relação aos amidos de outras fontes, como os de cereais, raízes e tubérculos. O elevado teor de amilose presente no amido de feijão é o principal responsável por estas diferenças, sendo uma delas a rápida retrogradação.

A crescente preocupação com o impacto causado por materiais descartados, como os plásticos sintéticos, torna grande o interesse em pesquisas que visam o desenvolvimento de materiais biodegradáveis, sustentáveis e de fontes renováveis. O amido é um biopolímero natural, de baixo custo e alta disponibilidade, que pode ser empregado na elaboração de biofilmes, com potencial para substituir materiais plásticos produzidos a partir de derivados do petróleo.

A formação dos filmes biodegradáveis a base de amido está diretamente relacionada à capacidade de retrogradar dos géis de amido. Sendo assim, o objetivo do presente trabalho foi avaliar as propriedades de amidos isolados de diferentes feijões e aplicá-los no desenvolvimento de filmes biodegradáveis pela técnica de “*casting*”, utilizando glicerol como agente plastificante.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi caracterizar os amidos obtidos de diferentes variedades de feijão e aplicá-los na elaboração de filmes biodegradáveis.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar as características físicas e a composição centesimal de feijões comerciais cultivados no Brasil;
- Obter amidos purificados de diferentes variedades de feijões comerciais;
- Caracterizar os amidos por meio de técnicas que permitam avaliar seu poder de inchamento e solubilidade, claridade das pastas, resistência a ciclos de congelamento e descongelamento, suas propriedades tecnológicas de pasta (RVA), a energia necessária para gelatinização (DSC) e de sua estabilidade térmica e decomposição (TG-DTA), e também suas características estruturais por meio da difração de raios X (DRX) e da microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Elaborar filmes biodegradáveis com os amidos obtidos das diferentes variedades de feijão;
- Avaliar as características de superfície por meio da microscopia eletrônica de varredura com efeito de campo (FEG) e as propriedades de permeabilidade ao vapor d'água, solubilidade, intumescimento e mecânicas dos filmes obtidos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 FEIJÃO

Os feijões pertencem à família *Fabaceae*, assim como o amendoim, a ervilha, a lentilha, o grão de bico e o tremoço. Na maioria dos casos os feijões são empregados na alimentação humana direta com a função de fornecer proteína quando a de origem animal é escassa ou auto-imposta por questões religiosas ou culturais. Dentre os feijões, o gênero *Phaseolus* é o mais cultivado e consumido em todo o mundo, enquanto o gênero *Vigna* é produzido e consumido em menor escala (AIDAR, 2003; BOYE et al., 2010; Li et al., 2013).

Os feijões do gênero *Phaseolus* e suas diversificações possuem origem nas Américas. Vestígios arqueológicos da espécie chegam a idades próximas a 10.000 anos a.C.. Algumas linhagens selvagens de feijão ainda crescem no continente desde o Norte do México até o Norte da Argentina, não sendo encontradas, entretanto, no Brasil. A grande variedade de grãos com diferentes cores, formatos e tamanhos, surgiu a partir de linhagens selvagens, que foram levadas para outros países e continentes pelos colonizadores (GEPTS; DEBOUCK, 1991; FREITAS, 2006; MARQUEZI, 2013). Segundo Debouck (1993) aproximadamente 55 espécies já foram descritas para o gênero *Phaseolus*, sendo que o feijão comum (*Phaseolus vulgaris* L.) está entre os mais cultivados.

Os feijões do gênero *Vigna* possuem origem Africana. Os colonizadores portugueses foram os responsáveis por introduzir a cultura no Brasil, que ocorreu pelo estado da Bahia. A espécie *V. unguiculata* é cultivada em maior escala na região Norte e Nordeste do país, para produção do grão verde e seco. O feijão *Vigna unguiculata* (L.) Walp recebe diversas denominações populares conforme a região do país, sendo algumas delas feijão Fradinho, Caupi, Macassar, de Corda, entre outras (FREIRE FILHO et al., 2011).

3.1.1 O feijão no Brasil

No Brasil, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento estabelece critérios padrões de caracterização para o feijão comum (*Phaseolus vulgaris* L.), e para o feijão Fradinho (*Vinga unguiculata* L. Walp). Dentre os critérios, são considerados os requisitos de identidade e qualidade, amostragem, o modo de apresentação e marcação ou rotulagem (BRASIL, 2008; FREIRE FILHO et al., 2011; SALVADOR, 2014).

De acordo com um levantamento realizado pela Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2016), a produção brasileira no ano de 2015 foi estimada em cerca de 3,4 milhões de toneladas do grão. O feijão é cultivado em sistemas diversificados por pequenos e grandes produtores, em todas as regiões brasileiras, devido à sua facilidade de adaptação. O cultivo ocorre em três ciclos de semeadura-colheita, o que torna o Brasil um dos maiores produtores mundiais (AIDAR, 2003; MAPA, 2014).

O consumo nacional tem variado entre 3,3 e 3,6 milhões de toneladas nos últimos anos, em razão da disponibilidade interna e dos preços praticados no mercado, que induzem o consumidor a adquirir mais ou menos produto. Desta forma, toda a produção do Brasil, é consumida no próprio país (CONAB, 2016). A preferência do consumidor é regionalizada e diferenciada principalmente quanto ao tipo e cor do grão (AIDAR, 2003; ABREU, 2005; FREIRE-FILHO et al., 2011).

A cultura do feijão tem papel relevante na economia, devido principalmente à geração de renda pela mão-de-obra empregada durante o ciclo da cultura, sendo ela familiar ou contratada (ABREU, 2005; FREIRE-FILHO et al., 2011). O Paraná como sendo o maior produtor nacional de feijão, obteve cerca de 69 bilhões de reais com a safra de 2013 (SALVADOR, 2014; IBGE, 2015). Além da importância econômica, deve-se considerar sua importância nutricional para a sociedade.

3.1.2 Aspectos nutricionais e antinutricionais dos feijões

Do ponto de vista nutricional, o feijão é um alimento altamente nutritivo, sendo um dos mais importantes constituintes da dieta do brasileiro (AIDAR, 2003).

Ele desempenha um papel relevante na nutrição, principalmente para as famílias de baixa renda nos países em desenvolvimento, por apresentar elevado teor protéico, calórico e de fibras alimentares. Supre até 20 % das necessidades diárias de nutrientes para adultos, e também têm baixo custo em relação a outros alimentos, como os de origem animal (REMIREZ-CARDENASI; LEONEL; COSTA, 2008; PROLLA et al., 2010; MARQUEZI, 2013).

A composição centesimal do feijão é variável e depende de inúmeros fatores, tais como as condições de plantio, incluindo solo, adubação e irrigação, armazenamento, conforme variedade genética e espécie. De um modo geral, o feijão apresenta cerca de 20 % de proteína, sendo rico em aminoácidos essenciais, como a lisina. O conteúdo de carboidratos fica em torno de 60 %, sendo o amido seu principal constituinte, que junto com a fração fibrosa, em média de 25 %, composta por pectina, celulose e hemicelulose, confere ao feijão efeito hipoglicêmico e hipocolesterolêmico. O feijão ainda apresenta baixo teor lipídico e também é uma excelente fonte de minerais, como ferro, cálcio, zinco, fósforo, potássio e magnésio (TACO, 2006; BONETT et al., 2007; SILVA; ROCHA; CANNIATTI-BRAZACA, 2009; PROLLA et al., 2010; BOYE et al., 2010).

Apesar de ser um alimento com alto valor nutricional, o feijão apresenta alguns fatores antinutricionais, que são compostos ou classes de compostos presentes em alimentos, que alteram seu valor nutritivo e digestibilidade, como alguns inibidores de proteases, compostos fenólicos, fitatos, fibras e amido resistente. No entanto, a digestibilidade e absorção de nutrientes são aumentadas após o processo de maceração e cozimento dos grãos (MECHI; CANNIATTI-BRAZACA; ARTHUR, 2005; BONETT et al., 2007; PROLLA et al., 2010).

3.1.3 Fatores que influenciam as propriedades tecnológicas dos feijões

Existem alguns fatores de depreciação relacionados com as propriedades tecnológicas dos grãos. O feijão, quando armazenado em condições de temperatura e umidade relativa inadequada, tende a endurecer sendo denominado *hard to cook* (HTC). Este defeito gera alterações sensoriais, devido a mudanças físicas e químicas, e ao ser cozido, o feijão absorve água, mas não se torna macio. Ainda

ocorrem processos de endurecimento da casca (*hardshell*), que impedem a reidratação do grão, favorecido pela baixa umidade relativa na atmosfera de armazenamento e uma elevada umidade no grão (RIOS et al., 2003; RUIZ-RUIZ et al., 2012). O endurecimento dos grãos está relacionado à ação de polifenóis, que se polimerizam no tegumento ou pela lignificação dos cotilédones (DELFINO; CANNIATTI-BRAZACA, 2010).

De um modo geral, condições de temperaturas e umidade relativa inadequadas, em conjunto com a incidência de luz e a presença de oxigênio, proporcionam o rápido escurecimento dos tegumentos dos feijões, além de favorecerem seu endurecimento. A alteração na coloração dos tegumentos ocorre devido a reações enzimáticas de oxidação dos compostos fenólicos presentes. Os consumidores relacionam os grãos que apresentam coloração escurecida com a dificuldade no cozimento e, conseqüentemente, há rejeição destes grãos (ESTEVES et al., 2002; RIOS et al., 2003; SILVA, ROCHA, CANNIATTI-BRAZACA, 2009; SHIGA; CORDENUNSI; LAJOLO, 2011).

Como o feijão é produzido em três safras ao longo do ano, e sempre ocorrem perdas durante a colheita, secagem, armazenamento e também devido a alterações de qualidade. É crescente o interesse em pesquisas sobre o valor nutricional destes grãos e novas aplicações tecnológicas para minimizar estas perdas. Um exemplo é o estudo de Rios et al. (2003), no qual se avaliou o efeito da estocagem e das condições de colheita sobre algumas propriedades físicas, químicas e nutricionais de três cultivares de feijão (*P. vulgaris*, L.). Em um trabalho similar, Prolla et al. (2010) avaliaram se a qualidade nutricional do feijão comum é influenciada pela cultivar, ano de cultivo e condições de armazenamento. Outros trabalhos disponíveis reportam a produção de isolados protéicos, processos de descascamento e maceração de grãos, aplicação de tecnologias para redução do ataque de pragas e extração do amido (BOYE et al., 2010; BRIGIDE; CANNIATTI-BRAZACA, 2011; RUIZ-RUIZ et al., 2012; BEDIN, 2014).

3.2 AMIDO

O amido é um polissacarídeo considerado como a principal substância de reserva para plantas e vegetais superiores. Também é uma das mais importantes fontes de carboidratos para o homem, conferindo muitas vezes grande parte das calorias. Encontrado na forma de grânulos, estão presentes em raízes, rizomas, sementes, tubérculos e frutas imaturas, podendo ser extraído e isolado (SAJILATA; SINGHAL; KULKARNI, 2006; ROCHA; DEMIATE; FRANCO, 2008; DENARDIN; SILVA, 2009; CHIOU et al., 2011). Durante o processo de extração do amido pode haver carreamento de substâncias indesejáveis tais como proteínas, lipídeos e cinzas. Estes contaminantes, mesmo em pequenas quantidades, afetam características físico-químicas e também as propriedades tecnológicas do amido (CEREDA, 2002; HOOVER et al., 2010).

Os grânulos de amido são formados nas plantas por ação enzimática, devido ao processo fotossintético e reserva de carbono. A biossíntese ocorre no interior dos cloroplastos e amiloplastos onde estão localizadas enzimas que catalisam a síntese de polímeros, utilizando como material básico a glucose produzida pela fotossíntese. Após a síntese, os polímeros de amilose e amilopectina formados se associam por meio de ligações de hidrogênio formando os grânulos semicristalinos (CEREDA, 2002; NOVELO-CEN; BENTANCUR-ANCONA, 2005; DENARDIN; SILVA, 2009).

3.2.1 Estrutura do amido

A proporção de amilose e amilopectina varia conforme a fonte botânica do amido, variedades de uma mesma espécie e de acordo com o grau de maturação. A amilose é formada por ligações glucosídicas α -1,4 entre monômeros de α -D-glucose, resultando em um polímero linear, com massa molar de até 10^6 kg.mol^{-1} . A amilopectina, por outro lado, é um polímero ramificado, formado por ligações glucosídicas α -1,4 entre α -D-glucoses e também há ligações α -1,6 (nas ramificações), apresentando massa molar de até 10^9 kg.mol^{-1} (CORRADINI et al., 2005; SAJILATA; SINGHAL; KULKARNI, 2006; DENARDIN; SILVA, 2009; HOOVER

et al., 2010; ZEEMAN; KOSSMANN; SMITH, 2010). As estruturas dos polímeros de amilose e amilopectina podem ser observadas na Figura 1.

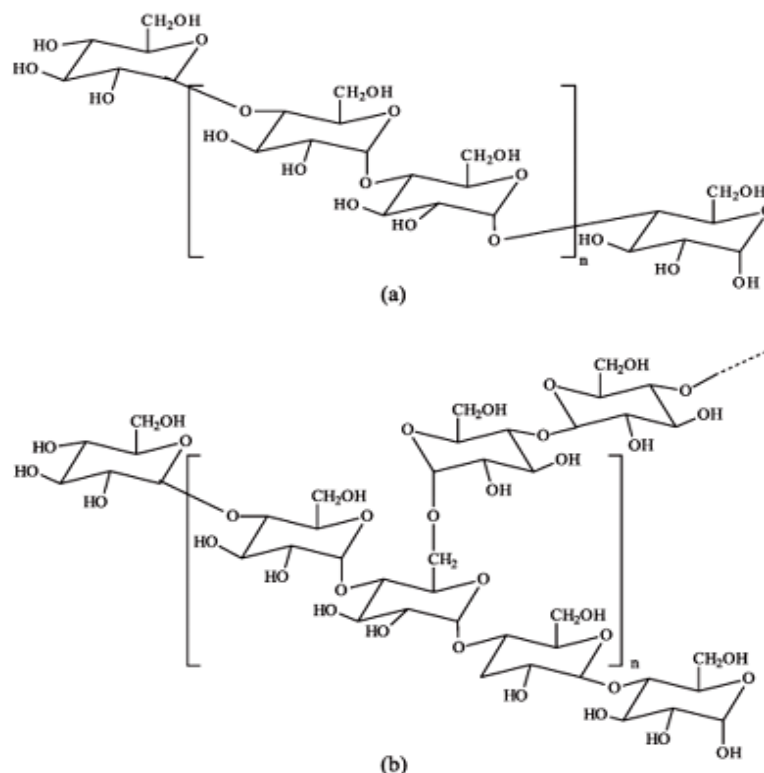


Figura 1 – Esquema da estrutura geral dos polímeros de amilose (a) e amilopectina (b). Fonte: Corradini et al. (2005).

Os polímeros amilose e amilopectina se organizam de forma radial no grânulo de amido, formando zonas cristalinas e amorfas. Embora a amilose apresente estrutura linear, sua conformação dificulta a associação com outras moléculas. Porém quando associada com a amilopectina, em função das ligações de hidrogênio, a formação regiões amorfas nos pontos de ramificação é favorecida. As ramificações de amilopectina apresentam-se como duplas hélices empacotadas e favorecem a formação de áreas cristalinas, que são responsáveis por manter a estrutura do grânulo e também determina suas propriedades funcionais (ROCHA; DEMIATE; FRANCO, 2008; DENARDIN; SILVA, 2009; HOOVER et al., 2010; WATERSCHOOT et al., 2015).

A cristalinidade do grânulo de amido é determinada pela amilopectina, devido às suas ramificações, e também depende do tipo e grau de associação intermolecular existente entre os componentes do amido, e do comprimento das cadeias, que variam conforme a origem botânica. Os arranjos cristalinos são

avaliados por meio da difração de raios X, e os amidos são classificados de acordo com padrões de difração conforme a presença de picos em determinados ângulos 2θ . Os padrões de classificação são divididos em tipo A, para aqueles que apresentam picos em 15, 17, 18 e 23 °, tipo B em 5,6, 15, 17, 18 e 23 ° e tipo C quando apresentarem picos em 2θ misturados de A e B. De um modo geral, os amidos oriundos de cereais são classificados como tipo A, os de raízes, tubérculos e de cereais com elevado teor de amilose como tipo B e os amidos de leguminosas como tipo C (ROCHA; DEMIATE; FRANCO, 2008; DENARDIN; SILVA, 2009; HOOVER et al., 2010, RUPOLLO et al., 2011; AMBIGAIPALAN et al., 2011; OVANDO-MARTÍNEZ et al., 2011; VANIER et al., 2012; LI et al., 2013).

O tamanho e a forma dos grânulos dependem de vários fatores, dentre os quais a organização e proporção dos polímeros amilose e amilopectina, que também interferem em suas propriedades físico-químicas e influenciam decisivamente nas aplicações tecnológicas. Estas variações são observadas conforme a origem botânica, e até mesmo a partir da mesma cultivar de plantas que foram cultivados sob condições diferentes (COPELAND et al., 2006; ROCHA; DEMIATE; FRANCO, 2008; DENARDIN; SILVA, 2009; WATERSCHOOT et al., 2015).

3.2.2 Amido nativo e modificado

O amido ainda pode ser classificado em nativo ou modificado. O primeiro é o amido natural, que não sofreu modificações após sua extração, enquanto o segundo passou por algum procedimento que modificasse a estrutura dos polissacarídeos e suas propriedades. Os amidos nativos são geralmente adequados ao uso em produtos preparados para o consumo imediato. Porém, nem sempre os amidos na sua forma nativa apresentam as propriedades desejadas para determinado processamento, necessitando de modificações para resistirem a condições e ambientes de preparo mais drásticas (CEREDA, 2002; CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003; COPELAND et al., 2009; GANI et al., 2012).

As modificações nos amidos podem ser feitas por meio de agentes físicos como o calor, radiação e cisalhamento; químicos com agentes oxidantes, que promovem substituições, novas ligações e degradações da cadeia; enzimáticos ou

combinados por dois ou mais agentes. Conforme o tipo de modificação empregada, podem ocorrer reações de degradação, onde as propriedades não são mais reconhecidas, e reações não degradativas, com preservação de algumas propriedades e de boa parte da estrutura física em relação ao amido nativo (CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003; HOOVER et al., 2010).

3.2.3 Propriedades tecnológicas do amido

As propriedades de solubilidade em água, inchamento, gelatinização, retrogradação são controladas pela estrutura do grânulo de amido. Elas também influenciam outros parâmetros, tais como a viscosidade, a claridade de pastas e a possibilidade de formar filmes, por exemplo, (CEREDA, 2002; ROCHA; DEMIATE; FRANCO, 2008; COOPELAND et al., 2009).

De um modo geral, os grânulos exibem uma capacidade limitada de absorção de água a temperatura ambiente ($\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$), que atinge até 30 % do seu peso seco. A absorção de água pelo grânulo tem início nas regiões amorfas, devido à fragilidade das ligações de hidrogênio. Este processo é reversível pela secagem, porém quando há elevação da temperatura ocorre um aumento na capacidade de absorção de água, fazendo com que os grânulos inchem (SINGH et al., 2003; DENARDIN; SILVA, 2009; HOOVER et al., 2010; WATERSCHOOT et al., 2015).

À medida que os grânulos de amido continuam inchando, quando suspensos em excesso de água e aquecidos, ocorre parcial lixiviação de amilose da fase intergranular para a fase aquosa, resultando em aumento substancial das propriedades reológicas do sistema, perda da birrefringência óptica e da ordem cristalina. Este processo é denominado empastamento ou gelatinização e é irreversível, ocorrendo em uma ampla faixa de temperatura característica conforme a origem do amido (RATNAYAKE; HOOVER; WARKENTIN, 2002; SINGH et al., 2003; COOPELAND et al., 2009; DENARDIN; SILVA, 2009; HOOVER et al., 2010).

O amido gelatinizado quando armazenado e resfriado, sofre retrogradação. Neste processo as macromoléculas constituintes do amido gelatinizado perdem energia durante o resfriamento, favorecendo a reassociação por ligações de hidrogênio entre as cadeias com expulsão da água que foi absorvida durante a

etapa de gelatinização. O processo de expulsão da água que ocorre na retrogradação é denominado sinérese. Pode haver formação de um gel opaco, de menor volume que a pasta inicial, e conseqüentemente apresenta um aumento na viscosidade do sistema (RATNAYAKE; HOOVER; WARKENTIN, 2002; DENARDIN; SILVA, 2009; HOOVER et al., 2010; AMBIGAIPALAN et al., 2013).

A compreensão das características físicas, químicas e funcionais dos amidos é importante na determinação das aplicações tecnológicas. Ao se utilizar amido em um processo específico ou para fins alimentares, várias destas propriedades estão envolvidas ao mesmo tempo, as quais podem ser analisadas em laboratório, com o auxílio de equipamentos e condições padronizadas (CEREDA, 2002; ROCHA; DEMIATE; FRANCO, 2008; WATERSCHOOT et al., 2015).

3.2.4 Amido de feijão

Os amidos mais utilizados mundialmente são os de milho, mandioca, batata e trigo (ROCHA; DEMITE; FRANCO, 2008; WATERSCHOOT et al., 2015). Porém, a demanda crescente da indústria resulta em grande pressão sobre as fontes comerciais de amido, havendo necessidade da busca contínua por outras fontes economicamente viáveis (ZEEMAN; KOSSMANN; SMITH, 2010).

O amido é o principal carboidrato de reserva das leguminosas amiláceas, denominadas “*pulses*” em língua inglesa. Para as diferentes cultivares de feijão, o teor de amido é variável e pode atingir 45 % em base seca. Os grânulos apresentam quantidades elevadas de amilose quando comparados aos amidos provenientes de outras fontes convencionais, como cereais, raízes e tubérculos. Na maioria dos casos, os grânulos de amido de feijão apresentam formato oval, também podendo ser encontradas formas redondas, elípticas ou irregulares, com tamanho variando de 14 a 42 μm (HOOVER; RATNAYAKE, 2002; HOOVER et al., 2010; AMBIGAIPALAN et al., 2011; OVANDO-MARTINEZ et al., 2011).

Os amidos de leguminosas, principalmente o de feijão, possuem aplicações limitadas a nível industrial, devido ao alto custo de extração e purificação. Suas propriedades, entretanto, têm chamado a atenção de pesquisadores, por mostrarem potencialidades para aplicação tecnológica. De um modo geral, apresentam baixo

poder de inchamento e capacidade de dispersão em água, alta temperatura de gelatinização, rápida retrogradação, resistência ao cisalhamento e elevado teor de amido resistente, que se deve ao alto teor de amilose em comparação com amidos de outras fontes (HOOVER et al., 2010; CHIBBAR; AMBIGAIPALAN; HOOVER, 2010; VANIER et al., 2012; AMBIGAIPALAN et al., 2011; MAARAN et al., 2014). A quantidade de amido resistente faz com que seja digerido lentamente, tenha baixo valor glicêmico e também há fermentação no intestino, produzindo ácidos graxos de cadeias curtas, que fazem bem ao cólon, propiciando um apelo funcional para seu uso (HUGHES et al., 2009).

3.2.5 Amido resistente (AMR)

Considerando-se o amido na alimentação humana, sua digestão inicia na boca e segue até o intestino delgado, por meio de enzimas alfa-amilase, glucoamilase, sacarase-isomaltase, entre outras, que catalisam a ruptura de ligações glucosídicas, produzindo glucose livre, absorvida pelo organismo. Porém, nem todo amido é digerido e absorvido no intestino, sendo a fração residual denominada amido resistente (AMR) (SAJILATA; SINGHAL; KULKARNI, 2006; FUENTES-ZARAGOZA et al., 2010).

O AMR é subdividido em quatro frações AMR_1 , AMR_2 , AMR_3 e AMR_4 . O AMR_1 é caracterizado por ser inacessível às enzimas, pois se encontra envolvido por fibras e corpos protéicos em grãos e sementes parcialmente moídos. No AMR_2 , os grânulos não se apresentam disponíveis para a hidrólise enzimática, devido à estrutura compacta e desidratada, que impede a ação enzimática, como ocorre no amido não gelatinizado, com alto teor de amilose e na banana verde, por exemplo. O AMR_3 é encontrado na maioria dos alimentos que passaram por processos térmicos, como o cozimento e refrigeração, estando retrogradado ou recristalizado. Na subdivisão AMR_4 são encontrados os amidos que foram modificados quimicamente, havendo alteração da sua estrutura, tornando-a inacessível à digestão pelas enzimas (SAJILATA; SINGHAL; KULKARNI, 2006; YADAV; SHARMA; YADAV, 2009).

O AMR tem assumido importância devido a suas propriedades benéficas à saúde como a redução do risco de doenças cardiovasculares, diabetes, obesidade, câncer de cólon, por se comportar como fibra solúvel, juntamente com a crescente preocupação das pessoas em serem saudáveis e procurarem por alimentos ricos em fibras (FUENTES-ZARAGOZA et al., 2010; CHIOU et al., 2011). Suas propriedades são desejáveis em alguns produtos, em substituição a algum ingrediente, como a farinha de trigo, pois geralmente apresentam alta temperatura de gelatinização, baixa capacidade de retenção de água, aptidão à extrusão, facilidade de formação de película, além de permitirem a elaboração de produtos ricos em fibras, com melhor textura e aparência em comparação aos tradicionais (SAJILATA; SINGHAL; KULKARNI, 2006).

3.3 FILMES BIODEGRADÁVEIS

Nos últimos anos, é crescente a preocupação com a poluição ambiental e o impacto causado pelos materiais sintéticos descartados diariamente. Os poluentes mais comuns são os plásticos derivados de petróleo, que possuem baixo custo e são amplamente usados como embalagens para muitos produtos industrializados. Este fato levou à realização de estudos visando o desenvolvimento de materiais que se degradem mais rapidamente, através de mineralização ou adição de biopolímeros, de modo sustentável (ZHANG e HAN, 2010; PAULI et al., 2011; JIMÉNEZ et al., 2012; PEELMAN et al., 2013).

3.3.1 O potencial do amido na elaboração de filmes biodegradáveis

O amido é um dos biopolímeros mais utilizados na produção de materiais biodegradáveis, como os biofilmes, por exemplo, tanto na forma nativa quanto modificada, devido a sua biodegradabilidade unida ao baixo custo, alta disponibilidade e ao fato de ser renovável. A formação de filmes biodegradáveis de amido está relacionada à propriedade de retrogradação dos géis de amido, que formam uma película fina e semelhante a um filme de celulose, resistente e transparente (HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO, 2008; PAULI et al., 2011; MATTA et al., 2011; JIMÉNEZ et al., 2012).

Interações entre as cadeias de amilose e amilopectina contribuem para a formação do filme a base de amido, mas conforme a intensidade pode fazer com que se tornem quebradiços e rígidos. As propriedades dos filmes à base de amido podem ser melhoradas com a adição de agentes plastificantes, como alguns hidrocolóides e polióis, tendo efeito positivo nas suas características mecânicas e barreira a gases. A presença destes agentes plastificantes reduz as ligações de hidrogênio entre as cadeias e assim modificam as propriedades dos filmes (MATTA et al., 2011; VIEIRA et al., 2011; ACOSTA et al., 2013).

A escolha do plastificante é baseada na compatibilidade entre os componentes, nas características do processo, propriedades requisitadas do produto final, resistência à água, produtos químicos e radiação solar, toxicidade e custo. Também podem ser adicionados agentes antimicrobianos, vitaminas, antioxidantes, pigmentos e aromatizantes (ZHANG e HAN, 2010; VIEIRA et al., 2011; ACOSTA et al., 2013).

Os filmes de amido, além de biodegradáveis, podem ser comestíveis e têm diversas aplicações. Uma delas é o revestimento direto de alguns alimentos, como frutos, legumes, carnes, para aumentar a conservação e também manter sua aparência. A aplicação de filmes retarda o crescimento microbiano, evita processos de oxidação, controla a atividade de água, além de limitar a transferência de umidade (VIEIRA et al., 2011; JIMÉNEZ et al., 2012; PEELMAN et al., 2013).

3.3.1.1 Técnicas de elaboração

A elaboração de filmes biodegradáveis a base de amido pode ser feita por dois modos diferentes. Um deles é a técnica de “*casting*”, a qual necessita de uma suspensão formadora do filme contendo elevada porcentagem de água, que é disposta em uma placa ou forma e então segue para uma etapa de secagem. A outra técnica consiste na elaboração do filme por meio de processos termoplástico (extrusão, por exemplo), e necessita menor quantidade de água. O amido nativo, entretanto, não possui as características suficientes para passar pelo processo termoplástico. Para que isso seja possível, o amido é misturado com um plastificante em uma extrusora em temperaturas de até 160 °C, pressão e cisalhamento

controlados, havendo o rompimento dos grânulos e dando origem ao amido termoplástico (JIMÉNEZ et al., 2012; PEELMAN et al., 2013).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Os feijões Bolinha, Branco, Cavalo, Fradinho, Jalo, Rajado, Rosinha da marca “Camil” (São Paulo, SP) e Carioca, Preto e Vermelho da marca “Pontarollo” (Ponta Grossa, PR) foram adquiridos no comércio local de Ponta Grossa, PR, Brasil. Os feijões pretos BRS Esplendor e IPR Tuiuiú foram fornecidos pela beneficiadora de grãos Big Safra (Mafra, SC) e por um produtor local da cidade de Ponta Grossa – PR, Brasil. Os feijões foram acondicionados em garrafas PET fechadas e armazenadas ao abrigo da luz e em local fresco e ventilado até a realização das análises e extração do amido.

Os equipamentos e utensílios utilizados foram os disponíveis no Centro de Tecnologia Agroalimentar (CTA)/Departamento de Engenharia de Alimentos, no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LabMu) e no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa (Ponta Grossa, PR), e também na Universidade Positivo (Curitiba, PR).

Todos os reagentes utilizados eram de grau analítico e as enzimas foram adquiridas da empresa Megazyme (Wicklow, Irlanda), nos kits TSTA (*Total Starch Assay Kit*) e TDF (*Total Dietary Fiber Assay Kit*). Os padrões de amilose (Amilose tipo III de batata, A-0512) e amilopectina de batata (Fluka 10118) foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich e Fluka (St. Louis, MO, EUA).

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Caracterização física da matéria prima

4.2.1.1 Massa, volume e densidade

De acordo com as Regras para Análise de Sementes (Brasil, 2009), a massa de mil grãos foi calculada por meio da equação (1), a partir da pesagem em uma balança analítica de uma amostragem aleatória contendo cem grãos de feijão.

$$\text{Massa de mil grãos} = \frac{\text{massa da amostra} \times 1.000}{n^{\circ} \text{ total de grãos}} \text{ (Eq. 1)}$$

O volume de mil grãos foi estimado a partir do deslocamento de água destilada contida em uma proveta após a adição dos grãos. A densidade foi calculada pela razão entre a massa e o volume, ambos de mil grãos, conforme as metodologias utilizadas por Silva; Rocha e Canniatti-Brazaca (2009) e Nalepa e Ferreira (2013). As determinações foram realizadas em triplicata.

4.2.1.2 Esfericidade dos grãos

A esfericidade dos grãos foi determinada de acordo com as metodologias utilizadas por Resende et al. (2005) e Araujo et al. (2014), que consiste em medir as dimensões comprimento (X), largura (Y) e espessura (Z), com o auxílio de um paquímetro digital (Insize - 150, China), de 10 grãos selecionados de modo aleatório, em triplicata. Então a esfericidade do grão é calculada conforme a equação (2).

$$\text{Esfericidade} = \frac{\text{Média geométrica das Medidas}}{\text{Maior média}} = \frac{(X.Y.Z)^{1/3}}{X} \text{ (Eq. 2)}$$

4.2.1.3 Cor dos grãos

A cor do tegumento dos grãos de feijão foi determinada com o uso de um colorímetro portátil, modelo Mini Scan EZ da Hunter Lab (HunterLab, Reston VA, EUA), previamente calibrado com o padrão branco e preto. Os feijões foram acondicionados em placas de Petri para a realização das leituras. Os resultados foram expressos conforme a escala CIELAB, por intermédio dos parâmetros L*, a* e b*. O parâmetro L* é referente à claridade da amostra (luminosidade), e varia do branco (100) ao preto (0). O a* varia do verde (-a*) ao vermelho (+a*), enquanto o parâmetro b* corresponde à transição da cor azul (-b*) para a amarela (+b*). Foram realizadas seis leituras para cada amostra (HUNTERLAB, 1996; SILVA; ROCHA; CANNIATTI-BRAZACA, 2009; BEDIN, 2014).

4.2.2 Extração de amido dos feijões

A extração de amido foi baseada nas metodologias descritas por Betancur-Ancona et al. (2001), Novelo-Cen e Betancur-Ancona (2005); Polesi; Sarmento e Anjos (2011); Ruiz-Ruiz et al. (2012) e Bedin (2014).

Os feijões foram secos em estufa com circulação de ar (Tecnal, TE 394/1 Piracicaba SP, Brasil) a 45 °C por 24 h e moídos em moinho rotor com posterior micronização em moinho IKA M-20 (IKA-Werke, Staufen, Alemanha). Para a extração do amido, 150 g de farinha de feijão foram dispersos em uma solução de NaOH 0,005 mol.L⁻¹ na proporção de 1:10 (farinha:água), que foi mantida sob agitação por 45 min, em um agitador mecânico IKA RW 20 (IKA-Werke, Staufen, Alemanha). Após isso, a suspensão foi centrifugada em uma centrífuga refrigerada a 8.514×g a 10 °C por 10 min (Hettich, Rotina 420R, Tuttlingen, Alemanha). O sobrenadante foi reservado para obtenção da proteína solúvel por adição de HCl até pH<4,0. Do precipitado foram obtidos dois resíduos, um deles proteína insolúvel, que foi retirada manualmente com uma espátula, congelada a -80 °C e liofilizada. O outro resíduo depositado na parte inferior corresponde ao amido e fibras com o tegumento decantado, que foi re-suspenso em água e tamisado em peneiras para a remoção da fração fibrosa (primeiro de 60 mesh para remoção grosseira, finalizando com 325 mesh). Após a purificação do amido, por meio de ciclos de remoção de proteína, re-suspensão em água e centrifugação, o pH da suspensão foi ajustado a 6,5 com HCl 0,01 mol.L⁻¹. O amido foi filtrado com auxílio de bomba de vácuo, sendo lavado três vezes com água para remover os sais. Por fim, o amido foi seco na estufa de circulação de ar a 40 °C por 24 h, peneirado em malha de 60 mesh e armazenado em recipientes fechados.

4.2.3 Composição centesimal do feijão e amido

4.2.3.1 Umidade

A umidade foi determinada de acordo com a metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (1985). Foram pesados 3 g de amostra em cadinhos de porcelana, previamente tratados a 105 °C e resfriados em dessecador, que em

seguida foram colocados em estufa a 105 °C por 24 h. Após isso, os cadinhos foram retirados, resfriados em dessecador e pesados. A umidade foi determinada em triplicata, e calculada pela diferença de massa e expressa em porcentagem.

4.2.3.2 Teor de cinzas

O teor de minerais, ou cinzas, foi determinado em triplicata, de acordo com a metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (1985), que consiste em pesar 3 g de amostra em cadinhos previamente calcinados em mufla a 550 °C. A amostra foi carbonizada em chapa de aquecimento e submetida à completa incineração na mufla a 550°C por 6 h. O teor de cinzas foi calculado de acordo com a equação (3), onde M_{cc} é a massa do cadinho com as cinzas, M a massa do cadinho vazio e Ma a massa da amostra. O resultado é expresso em gramas por cem gramas (%).

$$Cinzas(g\%) = \frac{M_{cc}-M}{Ma} \times 100 \text{ (Eq. 3)}$$

4.2.3.3 Proteínas

O conteúdo protéico foi determinado de acordo com a metodologia de Kjeldahl, descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (1985). Foram pesados 0,5 gramas de amostra e adicionados o catalisador sulfato de cobre e o ácido sulfúrico concentrado em tubos Kjeldahl, para a etapa de digestão ácida em bloco digestor, em triplicata. Após isso, a amostra digerida foi destilada em destilador Kjeldahl, neutralizando com hidróxido de sódio a 12,5 mol.L⁻¹. Aproximadamente 100 mL de destilado foram coletados em um erlenmeyer contendo ácido bórico e titulado com HCl 0,1 mol.L⁻¹. A quantidade de proteínas bruta pode ser calculada pela equação (4), utilizando 6,25 como fator de conversão de nitrogênio para proteína.

$$Proteína \text{ total } (\%) = \frac{V \times N \times f \times 1,4008 \times 6,25 \times 100}{m} \text{ (Eq. 4)}$$

Onde V é o volume gasto de HCl, N a concentração em mol.L⁻¹ do HCl, f o fator de correção do HCl em m a massa da amostra.

4.2.3.4 Lipídeos

A determinação da fração lipídica foi realizada em triplicata, por meio da extração com Soxhlet utilizando hexano, seguindo a metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (1985). Em um cartucho feito com papel de filtro, foram pesados 3 g de amostra e colocado no extrator de Soxhlet. O extrator foi acoplado em um balão contendo 200 mL de hexano e mantido sob aquecimento. O conjunto permaneceu em refluxo por 4 h. A matéria graxa foi determinada por diferença de massa e expressa em porcentagem.

4.2.3.5 Fibra alimentar

O teor de fibra alimentar foi quantificado a partir da metodologia 991.43 da AOAC (1995), que consta no manual do kit enzimático da Megazyme, “*Total Dietary Fiber*” (Megazyme International, Wicklow, Irlanda). A análise foi realizada em quadruplicata e o resultado expresso em porcentagem de fibra alimentar.

4.2.3.6 Teor de amido

O teor de amido foi determinado conforme a metodologia 996.11 da AOAC (1995), utilizando-se o kit enzimático “*Total Starch (K-TSTA)*” (Megazyme International, Wicklow, Irlanda) para amostras que contêm amido resistente, em triplicata. Foram pesados 0,1 g de amido em tubos de centrífuga de 50 mL, adicionados 0,2 mL de etanol 80 %. O tubo foi agitado em vortex, seguido de adição de KOH 2 M e uma barra magnética. Os tubos foram colocados em um béquer contendo água gelada e mantidos sob agitação por 20 min em agitador magnético. Após isso, foram adicionados 8 mL de tampão acetato de sódio 1,2 M (pH 3,8), 0,1 mL de alfa-amilase e 0,1 mL de amiloglicosidase. Os tubos foram agitados novamente e colocados em banho a 50 °C, sob agitação por 30 min. Por fim o conteúdo do tubo foi transferido quantitativamente para um balão de 100 mL e o teor de glucose foi determinado por intermédio do reativo GOD, a 510 nm (Espectrofotômetro UV Mini, Shimadzu, Quioto, Japão).

4.2.3.7 Teor de amilose total

O teor de amilose total foi determinado conforme a metodologia de Hoover e Ratnayake descrita em Wroslad (2005). Em um tubo de vidro com tampa foram pesados 20 mg (± 1 mg) de amido, seguido da adição de 8 mL de Dimetilsulfoxido (DMSO). O tubo foi mantido sob agitação em vortex por 2 min, então incubado em banho a 85 °C sob agitação por 15 min. Após isso, o tubo foi resfriado e seu volume transferido para um balão de 25 mL, completando com água destilada. Para realizar as leituras, fez-se a diluição adicionando-se 1 mL do primeiro balão mais 5 mL de uma solução de iodo em um balão de 50 mL, que foi agitado. Após 15 min, a leitura foi feita a 600 nm em espectrofotômetro (UV Mini, Shimadzu, Japão), em triplicata. O equipamento foi zerado com o branco, que foi preparado com o mesmo procedimento, porém sem adição de amido. Então o teor de amilose total foi calculado a partir da curva padrão conforme a equação (5).

$$\% \text{ Amilose Total} = \frac{Abs - 5,913324 \times 10^{-2}}{1,918741 \times 10^{-3}} \text{ (Eq. 5)}$$

A curva padrão foi elaborada a partir de padrões de amilose e amilopectina de batata, conforme o procedimento, nas concentrações de 0, 10, 25, 40, 50, 60, 85 e 100 % de amilose.

4.2.4 Caracterização das propriedades tecnológicas do amido de feijão

4.2.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os grânulos de amido foram visualizados por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura, com o equipamento Tescan – VEGA 3 (Kohoutovice, República Checa). Foi utilizada uma tensão de voltagem de 15 kV e uma ampliação de 1.000 x. Ainda foi possível determinar o comprimento dos grânulos com o *software* ImageJ 1.47 para Windows (OLIVEIRA et al., 2014; GRANZA et al., 2015).

4.2.4.2 Poder de inchamento e solubilidade

A avaliação do poder de inchamento e solubilidade dos grânulos de amido foi realizada em triplicata, de acordo com as metodologias utilizadas por Aplevicz e Demiate (2007), Rupollo et al. (2011), Vanier et al. (2012), Bedin (2014) e Granza (2015) para as temperaturas de 60, 70, 80 e 90 °C . Em tubos de centrífuga foram preparadas suspensões 1 % (p/v) de amido em 40 mL de água deionizada. Os tubos foram mantidos em banho de aquecimento, para as respectivas temperaturas, sob agitação constante por 30 min. Em seguida os tubos foram centrifugados a 2.000 *g* por 10 min, em centrífuga (CELM mod. Combate, São Paulo SP). A fase sobrenadante foi coletada e seca em estufa a 45 °C por 48 h, para a determinação da fração solúvel. A fase decantada, composta pelos grânulos de amido intumescidos, no fundo do tubo foi pesada para a quantificação do inchamento dos grânulos. A fração solúvel, ou solubilidade foi determinada pela razão da massa do sobrenadante seco em relação à massa inicial de amido. O poder de inchamento foi obtido como a razão da massa dos grânulos inchados em relação à massa inicial do amido.

4.2.4.3 Claridade das pastas

A claridade das pastas foi determinada por medidas de transmitância (%) em espectrofotômetro (UV-Mini, Shimadzu, Quioto, Japão) a 650 nm, de suspensões aquosas contendo amido a 1 % (p/v) em água deionizada, de acordo com as metodologias utilizadas por Novelo-Cen et al. (2005), Demiate e Aplevicz (2007) e Bedin (2014). As suspensões foram aquecidas em banho de água fervente por 30 min, com agitação em intervalos regulares e resfriada até temperatura ambiente antes das leituras serem realizadas. O experimento foi realizado em triplicata.

4.2.4.4 Resistência a ciclos de congelamento e descongelamento

A avaliação da resistência das pastas de amido de feijão a ciclos de congelamento e descongelamento foi realizada em triplicata. As amostras de amido

foram suspensas na proporção 10 % (p/v) em água deionizada e gelatinizada sob agitação por 10 min. Após resfriado, o gel foi dividido em três porções de 50 g e acondicionado em embalagens plásticas e congeladas em freezer (-18 °C). As amostras foram submetidas a três ciclos de congelamento e descongelamento, cada um de 72 h. Ao final de cada ciclo, as amostras foram totalmente descongeladas em estufa a 45 °C e uma delas foi selecionada para se avaliar gravimetricamente a perda de água. A quantidade de solução liberada foi expressa como porcentagem de perda de massa a partir da massa de amido gelatinizado (WOSIACKI; CEREDA, 1985; APLEVICZ; DEMIATE, 2007; BEDIN, 2014; GRANZA, 2015; GRANZA et al., 2015).

4.2.4.5 Propriedades de pasta (RVA)

As propriedades de pasta dos amidos foram avaliadas utilizando-se o Viscoanalisador Rápido (RVA-4, Newport Scientific, Austrália), que permitiu obter curvas de viscosidade aparente de uma suspensão de amido submetida à agitação, aquecimento e resfriamento controlados. Para isso, foram preparadas suspensões contendo 8 % de amido, em base seca, em água destilada, totalizando 28 g em um recipiente do próprio equipamento. O perfil de análise utilizado foi o equilíbrio da amostra a 50 °C por um min, seguido do aquecimento contínuo de 50 até 95 °C, a uma taxa de 6 °C.min⁻¹, então a temperatura foi mantida constante a 95 °C por 5 min, resfriado a uma taxa de 6 °C.min⁻¹ até 50 °C, e mantido nesta temperatura por mais dois min (DEMIATE et al., 2005; AMBIGAIPALAN et al., 2011; BEDIN, 2014; GRANZA et al., 2015). A determinação das propriedades de pasta foi realizada em triplicata.

4.2.4.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise calorimétrica exploratória diferencial foi realizada no equipamento DSC Q-200 (TA Instruments, New Castle, EUA), previamente calibrado com um padrão de índio 99,99%. Em cadinhos de alumínio foram pesados 2 mg de amostra e adicionado água deionizada na proporção 1:4 (amido:água), que então foram

selados e mantidos em repouso por 1 h para equilíbrio da umidade. Após isso, os cadinhos selados foram submetidos a uma faixa de aquecimento de 30 a 100 °C, a uma razão de 10 °C.min⁻¹. As curvas obtidas foram analisadas com o software Universal Analysis (TA Instruments, New Castle, EUA), e obtidas as temperaturas iniciais (T₀), de pico (T_p) e de conclusão (T_c) e a variação de entalpia de transição (ΔH) do evento. Esta análise foi feita em triplicata.

4.2.4.7 Termogravimetria e análise térmica diferencial (TG-DTA)

A análise termogravimétrica dos amidos de feijão foi conduzida com o sistema de análise térmica DTG-60 System (Shimadzu, Quioto, Japão), na Universidade Positivo (Curitiba, PR). Aproximadamente 5 mg de amostra foram pesados em cadinho de alumina, que então foi submetido ao aquecimento de 30 a 600 °C, a uma razão de 10 °C min⁻¹. O experimento foi conduzido em ar sintético a uma vazão de 50 mL min⁻¹. O equipamento foi previamente calibrado com um padrão de oxalato de cálcio monoidratado. Todas as perdas de massa foram determinadas utilizando-se o *software* TA-60 WS (MALUCELLI et al., 2015).

4.2.4.8 Difração de raios X (DRX)

Os padrões de difração de raios X das amostras foram determinados em um difratômetro Ultima IV (Rigaku, Tóquio, Japão), disponível no Complexo de Laboratórios Multiusuário (C-LabMu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa. As amostras de amidos foram submetidas à radiação de Cu (λ=1.542 Å), à 40 kV e 20 mA. O índice de cristalinidade relativa (IC) foi estimado por meio do padrão de difração de 3 ° a 30 ° 2θ, e calculado pela razão entre a área da região cristalina (A_c) e área total coberta pela curva (A_c + A_a), composta pela área da região cristalina (A_c) e a área da região amorfa (A_a), conforme a equação (6) (OLIVEIRA et al., 2013; LACERDA et al., 2014; MALUCELLI et al., 2015; GRANZA et al., 2015).

$$IC (\%) = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100 \quad (\text{Eq. 6})$$

4.2.5 Elaboração dos filmes biodegradáveis

Os filmes biodegradáveis a base de amido de feijão foram preparados a partir de uma suspensão aquosa contendo 4 % de amido em base seca e 25 % de glicerol em relação à massa de amido. A suspensão foi gelatinizada no Viscoanalisador Rápido (RVA-4, Newport Scientific, Austrália) programado para as condições de temperatura a 95 °C por 13 min, a 160 rpm, contendo 30 g de suspensão em seu porta amostra. Após isso a pasta foi vertida em uma placa de Petri quadrada plana e seca em estufa a 40 °C com circulação de ar por 4 h, conforme a técnica de “*casting*”. Os filmes foram e armazenados em dessecadores com controle de umidade relativa, por meio de solução salina saturada de NaCl (HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO, 2008; PAULI et al., 2011; BEDIN, 2014).

4.2.6 Caracterização dos filmes biodegradáveis

4.2.6.1 Umidade

A umidade foi determinada por secagem em estufa a 105 °C, conforme a metodologia descrita no 4.2.3.1, a partir de 16 cm² do filme biodegradável de amido.

4.2.6.2 Espessura, densidade e gramatura

A espessura foi determinada a partir da média de 15 medidas realizadas com o auxílio de um paquímetro digital (Insize - 150, China), com precisão de 0,01 mm, em diferentes locais nos filmes. As amostras com 16 cm² foram pesadas em balança analítica. A densidade foi determinada pela razão da massa do filme pelo volume (área x espessura), expressa em g.cm⁻³ e a gramatura foi calculada conforme a equação (7), onde G é a gramatura (g.m⁻²), m a massa do filme (g) e a a área do filme (cm²) (BEDIN, 2014). A determinação da espessura, densidade e gramatura foram feitas em triplicata.

$$G = 10.000 \times \frac{m}{a} \text{ (Eq. 7)}$$

4.2.6.3 Visualização da superfície (FEG)

A avaliação do aspecto visual das superfícies dos filmes de amido de feijão foi feita por microscopia eletrônica de varredura com efeito de campo (FEG), utilizando 7 kV e ampliação de 500 x, com o equipamento Tescan – MIRA 3 (Kohoutovice, Republica Checa).

4.2.6.4 Solubilidade dos filmes em água

A solubilidade foi determinada gravimetricamente, por meio da diferença de massa inicial e final do filme. Primeiramente as amostras de filme contendo 9 cm² foram secas em estufa a 105 °C por 24 h. O filme foi pesado em balança analítica e imerso em tubo de centrífuga contendo 40 mL de água destilada. Os tubos foram tampados, agitados e mantidos a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) por 24 h. Após isso, a “solução” foi filtrada em papel filtro previamente seco em estufa por duas h. O papel filtro com o material retido foi seco em estufa a 105 °C por 24 h e pesado. A solubilidade dos filmes foi feita em triplicata, calculada conforme a equação (8) e o resultado expresso em porcentagem (MATTA et al., 2011a; PAULI et al., 2011; BEDIN, 2014).

$$\text{Solubilidade (\%)} = \frac{M_{\text{inicial}} - M_{\text{final}}}{M_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (\text{Eq. 8})$$

4.2.6.5 Grau de intumescimento

A avaliação do grau de intumescimento dos filmes biodegradáveis elaborados a partir de amido de diferentes feijões foi realizada em triplicata e conforme a metodologia descrita por Bunhak et al. (2007) e Pauli et al. (2011). Os filmes contendo 9 cm² foram dispostos em duas soluções, uma de ácido clorídrico com pH 1,8 e outra de bicarbonato de sódio (NaHCO₃) com pH 8,0 em temperatura ambiente. Os filmes foram mantidos nas soluções em intervalos de tempo de 1, 5, 30 e 60 min, então foram retirados e tiveram o excesso de água removido com o auxílio de um papel absorvente. O grau de intumescimento (GI) foi calculado por

meio da equação (9), onde M_s é a massa do filme seco e M_i é a massa do filme intumescido, e o resultado foi expresso em porcentagem.

$$GI (\%) = \frac{M_i - M_s}{M_s} \times 100 \text{ (Eq. 9)}$$

4.2.6.6 Permeabilidade ao vapor d'água

A permeabilidade ao vapor d'água dos filmes foi avaliada gravimetricamente, conforme o ensaio da ASTM E96 (2015). Em cápsulas de vidro foram adicionados 5 g de cloreto de cálcio anidro granulado. As cápsulas foram seladas com o filme de amido de feijão com área de $1,32 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ e colocadas em dessecador contendo solução saturada de cloreto de sódio (NaCl), conferindo 75 % de umidade relativa. Os dessecadores contendo as cápsulas foram armazenados em uma incubadora BOD (Tecnal, Piracicaba, Brasil) a 25 °C. Durante sete dias, foram realizadas pesagens do conjunto cápsula e biofilme e por meio da regressão entre o ganho de peso e o tempo, foi obtida a permeabilidade do filme de amido de feijão, conforme a equação 10 (PAULI et al., 2011; BEDIN, 2014).

$$PVA = \frac{W \times A}{p(R1 - R2) \times e} \text{ (Eq. 10)}$$

W é o ganho de massa em função do tempo (g/s), A a área do biofilme (m^2), p é a pressão de vapor da água a 25 °C (Pa), $R1$ é a umidade relativa no interior do dessecador, $R2$ a umidade relativa dentro da cápsula, e e a espessura do filme (m). Nestas condições, a pressão de vapor $p(R1 - R2)$ é 1753,55 Pa. A permeabilidade ao vapor d'água (PVA) foi expressa em $\text{g} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. O experimento foi realizado em triplicata.

4.2.6.7 Opacidade

A opacidade dos filmes foi medida em um espectrofotômetro UV-Vis (Varian Cary 50, Santa Clara, EUA), com espectro de absorção ajustado entre 300 e 800 nm, disponível no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LabMU) da UEPG. Amostras de 1 cm^2 foram fixadas no acessório de refletância para a leitura. A partir

da absorvância obtida em 600 nm, foi calculada a opacidade do filme por meio da razão entre a absorvância e a espessura. As leituras foram realizadas em triplicata (BEDIN, 2014; DAI et al., 2015).

4.2.6.8 Propriedades mecânicas

Os ensaios mecânicos foram realizados seguindo-se as normas da ASTM D-882 (2012), em um equipamento para ensaios Shimadzu AG-I 10 kN (Shimadzu, Quioto, Japão), disponível no Laboratório de Ensaios Mecânicos do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

A norma estabelece que os corpos de prova tenham uniformidade de espessura, variando até 10 % ao longo do comprimento entre as garras. A largura dos corpos de prova deve estar entre 5 e 25,4 mm. A distância inicial entre as garras e o comprimento dos filmes deve ser baseada conforme o percentual de alongação até a quebra do material. Com isso, os corpos de prova foram preparados com 25 mm de largura, 100 mm de comprimento e distância inicial entre as garras de 50 mm. Foram realizadas oito repetições para cada amostra de filme, tendo a espessura determinada com o auxílio de um paquímetro digital (Insize - 150, China) em cinco pontos ao longo do comprimento.

Os corpos de prova foram acondicionados em dessecador com umidade relativa controlada a 75 %, por meio de solução salina saturada de cloreto de sódio, durante sete dias antes da realização dos ensaios. As extremidades dos filmes foram revestidas com fita crepe e presas na garra. Então os corpos de prova foram tracionados a uma velocidade de $0,8 \text{ mm.s}^{-1}$, em um ambiente com umidade relativa do ar de 40 %.

A partir da força máxima registrada e da área da seção transversal mínima inicial da amostra, foi determinada a resistência a tração (MPa). O percentual de alongação até a ruptura também foi determinado, sendo dado pela razão entre o alongamento total da amostra até a ruptura e da distância inicial entre as garras.

4.2.7 Análise estatística

Os resultados foram expressos como média seguida pelo desvio padrão. Foi realizado tratamento estatístico para avaliar a normalidade pelo teste de Brown-Forsythe. A análise de variância por ANOVA *One way* foi feita para os dados que seguiam distribuição normal ($p > 0,05$), enquanto que para os que não seguiram, foi realizado o teste de Welch. O teste de comparação de médias por Fisher LSD, com nível de confiança de 95 % ($p\text{-Anova} < 0,05$) foi adotado (GRANATO; CALADO; JARVIS, 2014). Os resultados foram tratados estatisticamente no Sistema *Action* (Estatcamp) integrado ao *Microsoft Office Excel* 2010 (*Microsoft Corporation*, EUA) e pelo software *Statística* 7.0.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DA MATÉRIA-PRIMA

5.1.1 Massa, volume e densidade dos grãos

Os valores da massa e volume de mil grãos e da densidade dos diferentes feijões são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Massa e volume de mil grãos e densidade dos diferentes feijões.

Amostra	Massa de mil grãos (g)	Volume de mil grãos (cm ³)	Densidade (g.cm ⁻³)
Bolinha	372,5 ± 8,2 ^d	290 ± 10 ^d	1,28 ± 0,02 ^{ab}
Branco	580,9 ± 23,3 ^a	466 ± 30 ^a	1,25 ± 0,04 ^{abc}
Carioca	275,7 ± 2,6 ^e	226 ± 11 ^e	1,22 ± 0,06 ^{cde}
Cavalo	508,6 ± 8,9 ^b	393 ± 11 ^b	1,29 ± 0,02 ^a
Fradinho	215,0 ± 1,6 ^g	190 ± 10 ^f	1,13 ± 0,05 ^f
Jalo	426,2 ± 19,0 ^c	340 ± 20 ^c	1,25 ± 0,02 ^{abc}
Preto	236,7 ± 7,9 ^f	200 ± 0,1 ^f	1,18 ± 0,04 ^{def}
BRS Esplendor	176,9 ± 1,0 ^h	143 ± 5 ^g	1,24 ± 0,06 ^{abcd}
IPR Tuiuiú	262,4 ± 7,7 ^e	210 ± 10 ^{ef}	1,25 ± 0,03 ^{abc}
Rajado	374,7 ± 2,6 ^d	320 ± 20 ^c	1,17 ± 0,08 ^{ef}
Rosinha	217,6 ± 6,6 ^g	191 ± 10 ^f	1,15 ± 0,03 ^f
Vermelho	389,6 ± 9,3 ^d	326 ± 11 ^c	1,19 ± 0,02 ^{def}
p-valor*	0,687	0,645	0,841
p-valor**	< 0,001	< 0,001	< 0,001

Dados com letras iguais na mesma coluna não são significativamente diferentes ($p < 0,05$) pelo teste de Fisher. *p-valor obtido pelo teste de homogeneidade de variâncias por Brown-Forsythe. **p-valor obtido por ANOVA One-Way.

Os feijões apresentaram diferenças significativas (p-valor ANOVA < 0,001) nos parâmetros avaliados. O feijão Branco foi o que apresentou a maior massa e volume de mil grãos, enquanto o feijão BRS Esplendor obteve os menores. Os feijões apresentaram densidades em torno de 1,22 g.cm⁻³, sendo que a menor foi para o feijão Fradinho e a maior para o Cavalo.

Os parâmetros massa, volume e densidade são de grande importância durante o armazenamento, transporte, no dimensionamento de equipamentos de transporte e beneficiamento dos feijões. Podem ser utilizados para avaliar processos de secagem e também caso haja absorção de água pelo grão por excesso de

umidade relativa do ambiente, em conjunto com outros métodos para assim garantir a qualidade dos grãos (ALENCAR et al., 2009).

Em um estudo da avaliação da qualidade do feijão preto, Nalepa e Ferreira (2013) obtiveram volume de mil grãos e densidades variando de 176 a 200 cm³ e 1,19 a 1,42 g.cm⁻³ respectivamente, e massa de mil grãos de em média 235 g para diferentes amostras de feijão preto comercializadas em Curitiba. Silva; Rocha e Canniatti-Brazaca (2009) obtiveram, respectivamente, uma massa de mil grãos e densidade de 248 g e 1,11 g.cm⁻³ para o feijão carioca (BRS Pontal), 216 g e 1,17 g.cm⁻³ para o feijão preto (BRS Supremo) e 597 g e 1,19 g.cm⁻³ para o feijão branco (WAF 75). Perina et al. (2014), que avaliaram a qualidade tecnológica de feijão comum colhido em diferentes estações, observaram que os feijões apresentavam qualidade tecnológica (massa, volume, densidade, entre outras) diferente conforme a época de colheita.

5.1.2 Esfericidade dos grãos

A esfericidade é utilizada para determinar o formato de um grão ou partícula, variando de esférico (100 %) a qualquer outra forma (0 %). Os feijões possuem um formato considerado como esferóide oblato (LIMA et al., 2010).

Os valores de esfericidade dos feijões estão mostrados na Tabela 2. Os doze tipos de feijão apresentaram diferenças significativas (p-valor ANOVA < 0,001) em relação a esfericidade. O grão de feijão Bolinha, Vermelho e Fradinho se apresentaram o mais próximo do formato esférico, com esfericidade acima de 73 %, enquanto os grãos de feijão Branco e Cavalo foram os que ficaram mais distantes da forma esférica.

Tabela 2 – Resultados da determinação da esfericidade dos feijões.

Amostra	Esfericidade (%)
Bolinha	78,30 ± 2,69 ^a
Branco	59,29 ± 5,02 ^f
Carioca	69,15 ± 2,54 ^{cd}
Cavalo	59,07 ± 2,10 ^f
Fradinho	73,46 ± 2,47 ^b
Jalo	63,95 ± 2,28 ^e
Preto	68,00 ± 2,10 ^{cd}
BRS Esplendor	67,32 ± 2,36 ^d
IPR Tuiuiú	68,61 ± 2,05 ^{cd}
Rajado	60,73 ± 1,65 ^f
Rosinha	69,74 ± 3,19 ^c
Vermelho	74,36 ± 2,50 ^b
p-valor*	0,635
p-valor**	<0,001

Valores médios ± desvio padrão. Dados com letras iguais na mesma coluna não são significativamente diferentes ($p < 0,05$) pelo teste de Fisher. * p -valor obtido pelo teste de homogeneidade de variâncias por Brown-Forsythe. ** p -valor obtido por ANOVA *One-Way*.

A esfericidade também é um dos parâmetros avaliados durante a secagem dos grãos de feijão. Neste processo, pode ocorrer redução no tamanho dos grãos e alterações consideráveis em seu formato. Existem vários estudos na literatura que avaliam estas modificações durante o processo, como o de Resende et al. (2005) que observaram um aumento de 3,18 % na esfericidade durante o processo de secagem de feijão comum (*Phaseolus vulgaris* L.). Lima et al. (2010) relataram comportamentos distintos entre duas variedades de feijão comum, onde uma delas teve a esfericidade aumentada e a outra reduzida com a secagem. Em um estudo realizado com amendoim, por Araujo et al. (2014), foi constatado que a esfericidade diminuiu proporcionalmente à redução da umidade.

5.1.3 Análise de cor dos feijões (com tegumento)

A Figura 2 mostra como os feijões foram dispostos em placas de Petri para a realização das leituras.



Figura 2 – Disposição dos grãos de feijão em placas de Petri para realizar as leituras da análise de cor, sendo: 1 – Bolinha, 2 – Branco, 3 – Carioca, 4 – Cavalo, 5 – Fradinho, 6 – Jalo, 7 – Preto, 8 – IPR Tuiuiú, 9 – BRS Esplendor, 10 – Rajado, 11 – Rosinha, 12 – Vermelho.

Os resultados da análise de cor dos feijões estão apresentados na Tabela 3; pode ser observado que os parâmetros L^* , a^* , b^* apresentaram diferenças significativas entre as amostras, exceto para os feijões Preto, BRS Esplendor e IPR Tuiuiú.

Tabela 3 – Parâmetros de cor dos feijões.

Amostra	L^*	a^*	b^*
Bolinha	$48,54 \pm 0,44^d$	$7,12 \pm 0,06^e$	$34,34 \pm 1,71^a$
Branco	$74,17 \pm 1,21^a$	$1,45 \pm 0,21^g$	$12,60 \pm 0,07^e$
Carioca	$50,87 \pm 0,24^c$	$11,44 \pm 0,42^d$	$18,26 \pm 0,51^d$
Cavalo	$26,47 \pm 0,72^h$	$15,52 \pm 0,47^b$	$8,20 \pm 0,85^f$
Fradinho	$61,15 \pm 0,82^b$	$6,06 \pm 0,08^f$	$22,16 \pm 0,32^c$
Jalo	$43,56 \pm 0,54^i$	$12,50 \pm 0,21^c$	$26,11 \pm 1,55^b$
Preto	$20,13 \pm 0,76^j$	$0,13 \pm 0,01^h$	$0,52 \pm 0,03^g$
BRS Esplendor	$21,12 \pm 0,95^i$	$0,20 \pm 0,03^h$	$0,18 \pm 0,03^g$
IPR Tuiuiú	$18,57 \pm 0,45^j$	$0,33 \pm 0,07^h$	$0,54 \pm 0,18^g$
Rajado	$47,30 \pm 0,3^e$	$12,99 \pm 0,41^c$	$16,55 \pm 0,65^d$
Rosinha	$43,37 \pm 0,20^f$	$12,87 \pm 0,30^c$	$21,75 \pm 1,69^c$
Vermelho	$40,22 \pm 0,22^g$	$23,34 \pm 0,69^a$	$14,17 \pm 1,89^e$
p-valor*	0,793	0,349	0,603
p-valor**	<0,001	<0,001	<0,001

Valores médios $\pm$ desvio padrão. Dados com letras iguais na mesma coluna não são significativamente diferentes (p -valor ANOVA <0,05) pelo teste de Fisher. * p -valor obtido pelo teste de homogeneidade de variâncias por Brown-Forsythe. ** p -valor obtido por ANOVA One-Way.

Os feijões Branco foi o que apresentou maior valor de L^* , ou luminosidade, como esperado, pois seu tegumento possui a coloração mais clara, ao contrário dos feijões pretos (Preto, BRS Esplendor e IPR Tuiuiú), que apresentaram a menor luminosidade. A cromaticidade a^* , que varia do verde ao vermelho, indicou que o feijão Vermelho apresentou maior intensidade para a cor vermelha em comparação com as outras variedades. Além dos feijões pretos (Preto, BRS e IPR), os feijões Rajado, Rosinha e Jalo não apresentaram diferenças significativas para a^* . Em relação à cromaticidade b^* que vai do azul ao amarelo, mostrou que o feijão Bolinha possui maior intensidade para o amarelo e que alguns feijões tiveram semelhanças, como o Rajado e o Carioca. A variação dos parâmetros de luminosidade, cromaticidade a^* e b^* ocorrem devido aos compostos presentes no tegumento dos feijões.

Em um estudo com feijão comum (*Phaseolus vulgaris* L.), Silva; Rocha e Caniatti-Brazaca (2009) obtiveram 44,84 de luminosidade L^* , 7,21 e 12,92 de cromaticidade a^* e b^* para uma cultivar de feijão Carioca (BRS Supremo), 18,13, 0,32 e 0,47 para feijão Preto (BRS Pontal) e 63,24, 1,29 e 10,12 para feijão Branco (WAF 75). Porcu e Xavier (2014) obtiveram respectivamente, para cultivares de feijões BRS Jalo, BRS Cavalo e IPR Uirapuru, valores de luminosidade L^* de 52,30, 50,38 e 12,26, cromaticidade a^* de 6,88, 10,42 e -1,48 e cromaticidade b^* de 29,15, 25,07 e 2,69. O feijão da cultivar BRS Cavalo se aproxima ao feijão Rajado do presente estudo.

De modo geral, os feijões Branco, Carioca e Fradinho quando colhidos, apresentam tegumentos mais claros, que escurecem gradativamente conforme as condições e tempo de armazenamento, devido a reações enzimáticas de oxidação de compostos fenólicos. Os consumidores de feijão associam o escurecimento do tegumento ao envelhecimento, endurecimento e mau cozimento, havendo dificuldade de comercialização do grão escurecido (ESTEVES et al., 2002; SILVA; ROCHA; CANNIATTI-BRAZACA, 2009; SHIGA; CORDENUSI; LAJOLO, 2011). Devido a isso, o parâmetro de luminosidade (L^*) se torna relevante na avaliação da qualidade dos grãos. Ribeiro; Storck e Poersh (2008) afirmaram que feijões do tipo Carioca, que apresentam L^* superior a 55 têm maior valor no mercado, enquanto para feijão preto o L^* deve ser inferior a 22, pois valores maiores indicam a presença de grãos arroxeados, que estão associados à baixa qualidade.

5.2 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DOS FEIJÕES

Os feijões apresentaram diferenças significativas (p-valor ANOVA/Welch $<0,001$) em sua composição centesimal (Tabela 4). A umidade dos feijões variou de 8 a 15 %, sendo que o BRS Esplendor obteve a menor e o Vermelho a maior. As variações podem ser explicadas devido às condições de colheita, processos de secagem e de armazenamento pelas quais os grãos passaram. Marquezi (2013) encontrou para algumas cultivares de feijão Vermelho, Carioca e Preto umidades de 8,21 % até 11,88 %, dentre estas, a BRS Esplendor que obteve umidade de 10,10 %. Bedin (2014) comparou a umidade do feijão novo e envelhecido para o Carioca e Preto (IPR Tuiuiú), verificando uma redução na umidade após o processo. Porcu e Xavier (2014) obtiveram umidade máxima de 6,87 % para uma variedade de feijão Preto (IPR 88 Uirapuru), 6,61 % para o BRS Jalo e 6,02 % para o BRS Cavalo, afirmando também que os baixos níveis de umidade são desejáveis para alimentos, pois assim os microorganismos não conseguem se desenvolver, resultando em menor taxa de deterioração.

O percentual de cinzas apresentado pelos feijões avaliados foi em torno de 4 %, sendo que feijão preto BRS Esplendor foi o que obteve o maior percentual enquanto o Fradinho, o menor. O teor de matéria lipídica foi inferior a 2,5 % para os feijões. O feijão Rosinha foi o que apresentou menor fração de lipídeos e o Fradinho a maior. Algumas variedades apresentaram teor de cinzas e de lipídeos semelhantes, e os valores obtidos estão próximos aos encontrados por Silva; Rocha e Canniatti-Brazaca (2009), que avaliaram estes parâmetros para variedades de feijão Carioca (BRS Pontal), Preto (BRS Supremo) e Branco (WAF 75), e obtiveram 4,91, 4,95 e 4,65 % de cinzas e 2,28, 2,56 e 1,93 % de lipídeos para as respectivas amostras. Marquezi (2013) obteve valores semelhantes aos de cinzas de 3,44 a 4,44 %, porém percentuais lipídicos menores, de no máximo 1,66 %. Bedin (2014) e Porcu e Xavier (2014) também encontraram valores de cinzas e lipídeos semelhantes aos obtidos no presente trabalho.

Tabela 4 – Composição centesimal em base seca para os feijões.

Amostra	Umidade (%)	Cinzas (%)	Proteína (%)	Lipídeos (%)	Fibra Alimentar (%)	Teor de Amido (%)
Bolinha	11,01 ± 0,35 ^f	3,52 ± 0,06 ^f	24,74 ± 0,62 ^{bc}	2,31 ± 0,22 ^a	26,00 ± 2,45 ^d	30,99 ± 1,32 ^{ef}
Branco	12,26 ± 0,55 ^e	4,07 ± 0,03 ^{bc}	23,21 ± 0,28 ^e	1,39 ± 0,13 ^{ef}	27,61 ± 1,36 ^d	35,46 ± 0,37 ^{bc}
Carioca	12,53 ± 0,61 ^e	3,70 ± 0,06 ^e	21,74 ± 0,51 ^f	2,14 ± 0,09 ^{ab}	32,06 ± 0,83 ^{bc}	41,44 ± 0,60 ^a
Cavalo	13,22 ± 0,18 ^d	4,16 ± 0,04 ^{bc}	25,40 ± 0,13 ^{ab}	1,56 ± 0,05 ^{de}	35,41 ± 2,71 ^a	30,27 ± 0,37 ^f
Fradinho	12,06 ± 0,75 ^e	3,40 ± 0,04 ^g	26,08 ± 0,09 ^a	2,37 ± 0,47 ^a	21,39 ± 0,67 ^e	33,86 ± 0,73 ^{cd}
Jalo	14,01 ± 0,23 ^{bc}	3,98 ± 0,07 ^d	24,78 ± 0,59 ^{bc}	1,83 ± 0,07 ^{cd}	30,23 ± 0,90 ^c	33,55 ± 2,45 ^{cd}
Preto	14,62 ± 0,09 ^{ab}	4,00 ± 0,06 ^d	20,61 ± 0,32 ^g	2,22 ± 0,01 ^a	35,56 ± 2,82 ^a	32,03 ± 0,24 ^{def}
BRS Esplendor	8,57 ± 0,13 ^g	4,42 ± 0,01 ^a	20,01 ± 0,51 ^g	1,60 ± 0,10 ^{de}	18,77 ± 0,82 ^f	34,82 ± 0,28 ^{bc}
IPR Tuiuiú	12,16 ± 0,27 ^e	4,14 ± 0,03 ^b	24,69 ± 0,17 ^{bc}	1,64 ± 0,04 ^{cde}	34,92 ± 0,18 ^a	32,11 ± 1,82 ^{def}
Rajado	13,55 ± 0,10 ^{cd}	4,09 ± 0,06 ^c	23,55 ± 0,53 ^{de}	1,91 ± 0,13 ^{bc}	30,53 ± 1,17 ^c	34,58 ± 1,45 ^{bc}
Rosinha	13,64 ± 0,50 ^{cd}	4,12 ± 0,02 ^c	24,41 ± 0,72 ^c	1,22 ± 0,21 ^f	34,76 ± 0,86 ^a	32,42 ± 1,70 ^{de}
Vermelho	15,03 ± 0,20 ^a	3,85 ± 0,06 ^e	24,17 ± 0,75 ^{cd}	2,21 ± 0,02 ^a	33,25 ± 3,16 ^{ab}	36,41 ± 0,49 ^b
p-valor*	0,697	0,954	0,91	0,422	0,012	0,623
p-valor**	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,01	< 0,001

Valores médios ± desvio padrão. Dados com letras iguais na mesma coluna não são significativamente diferentes ($p < 0,05$) pelo teste de Fisher. * p -valor obtido pelo teste de homogeneidade de variâncias por Brown-Forsythe. ** p -valor obtido por ANOVA One-Way/Welch.

O percentual protéico dos diferentes feijões apresentou-se superior a 20 %, chegando a no máximo 26 %, como observado para o feijão Fradinho (Tabela 4). Marquezi (2013) obteve teores de proteína de 17,72 a 25,13 % para os feijões comerciais BRS Embaixador e BRS Pitanga (grupo comercial Vermelho), BRS Estilo e Pérola (grupo comercial Carioca), BRS Campeiro e BRS Esplendor (grupo comercial Preto). O elevado teor protéico, acima de 20 %, também foi observado nos trabalhos de Bedin (2014) e Porcu e Xavier (2014). Costa et al. (2006) determinaram o percentual protéico de outras leguminosas, como ervilha, lentilha e grão de bico, além do feijão comum, e observaram que ambos apresentam quantidades elevadas de proteína, próximas ou acima de 20%. Estes percentuais de proteína encontrados no feijão e em outras leguminosas indicam seu potencial como fonte protéica na alimentação (BOYE; ZARE; PLETCH, 2010).

Os resultados de fibra alimentar não seguiram distribuição normal (p -valor Brown Forsythe $< 0,05$), porém as amostras apresentaram diferenças significativas para o teste de variância para dados que não seguem distribuição normal (p -valor Welch $< 0,05$). O percentual de fibra alimentar variou de 18 a 36 % para os diferentes tipos de feijão. Silva; Rocha e Canniatti-Brazaca (2009) observaram que para uma das variedades (BRS Supremo) o teor de fibra alimentar foi de aproximadamente 12%, enquanto que para as outras (BRS Pontal e WAF 75) o percentual ficou acima de 20%. Bedin (2014) e Marquezi (2014) também encontraram uma proporção elevada de fibra alimentar nos feijões. Os dados confirmam que feijão é uma das principais fontes de fibras na alimentação humana.

Bedin (2014) obteve teores de amidos maiores em comparação aos obtidos neste estudo, de 45,06 e 52,38 % para amostras de feijão Carioca e Preto, respectivamente. A metodologia utilizada, entretanto, não foi a mesma. A autora também constatou que os teores de amido não se alteraram com o envelhecimento. No presente trabalho, o feijão Carioca foi o que apresentou o maior teor de amido, enquanto o feijão Cavalo teve o menor (Tabela 4).

Com base no teor de amido e no rendimento médio das extrações de amido, estimou-se a eficiência do processo de extração (Tabela 5). O feijão Fradinho foi o que apresentou maior rendimento e eficiência, enquanto que para o Rosinha foi obtido o menor rendimento e para o feijão Carioca, a menor eficiência. A redução do

rendimento da extração pode ser explicada pela dificuldade de separar a proteína do amido, feita por raspagem manual, onde parte do amido pode ter sido eliminada juntamente com a proteína. Outro ponto é o momento de separar a fração fibrosa, na qual parte do amido pode ter sido descartada.

Tabela 5 – Rendimento e eficiência da extração do amido.

Amostra	Rendimento (%)	Eficiência (%)
Bolinha	26,20 ± 0,25 ^b	84,56
Branco	25,13 ± 0,98 ^{bc}	70,86
Carioca	21,82 ± 0,32 ^f	52,66
Cavalo	23,25 ± 0,19 ^{de}	76,80
Fradinho	31,33 ± 0,96 ^a	92,52
Jalo	22,66 ± 0,54 ^{ef}	67,55
Preto	23,66 ± 0,26 ^{de}	73,86
BRS Esplendor	22,51 ± 0,32 ^{ef}	64,64
IPR Tuiuiú	24,21 ± 1,39 ^{cd}	75,41
Rajado	22,83 ± 1,01 ^{ef}	66,02
Rosinha	19,05 ± 0,84 ^g	58,76
Vermelho	24,26 ± 1,21 ^{cd}	66,63
p-valor*	0,815	-
p-valor**	< 0,001	-

Valores médios ± desvio padrão. Dados com letras iguais na mesma coluna não são significativamente diferentes ($p < 0,05$) pelo teste de Fisher. * p -valor obtido pelo teste de homogeneidade de variâncias por Brown-Forsythe. ** p -valor obtido por ANOVA One-Way.

Em um estudo de composição, estrutura molecular, propriedades e modificação de amidos de leguminosas amiláceas, Hoover et al. (2010) citaram o rendimento obtido da extração do amido de diversas variedades de ervilha, feijão, grão de bico e lentilha. Para os feijões, o rendimento pode chegar até 45 % conforme a variedade.

5.3 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DO AMIDO

Os resultados da composição centesimal dos amidos obtidos a partir dos doze tipos de feijão são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados da composição centesimal do amido, em base seca.

Amostra	Umidade (%)	Cinzas (%)	Proteína (%)	Lipídeos (%)	Amilose Total (%)
Bolinha	9,13 ± 0,19 ^{bcd}	0,09 ± 0,01 ^a	0,07 ± 0,02 ^{bcd}	0,10 ± 0,00 ^b	38,7 ± 0,27 ^c
Branco	9,75 ± 0,57 ^{abc}	<0,01 ^e	0,09 ± 0,01 ^b	0,10 ± 0,01 ^b	35,6 ± 0,47 ^e
Carioca	8,98 ± 0,18 ^{bcd}	0,05 ± 0,03 ^{cd}	0,11 ± 0,02 ^a	0,10 ± 0,00 ^{ab}	31,1 ± 0,72 ^g
Cavalo	9,30 ± 0,27 ^{bcd}	0,08 ± 0,02 ^{ab}	0,06 ± 0,01 ^{ef}	0,05 ± 0,01 ^d	36,8 ± 0,27 ^d
Fradinho	8,38 ± 0,23 ^{de}	0,02 ± 0,01 ^d	0,09 ± 0,01 ^b	0,11 ± 0,01 ^a	23,6 ± 0,72 ^h
Jalo	7,19 ± 0,10 ^f	0,06 ± 0,02 ^{bcd}	0,06 ± 0,01 ^{def}	0,06 ± 0,01 ^d	45,6 ± 1,18 ^a
Preto	9,91 ± 1,34 ^{ab}	0,03 ± 0,00 ^d	0,05 ± 0,01 ^{ef}	0,09 ± 0,00 ^{bc}	32,3 ± 0,47 ^f
BRS Esplendor	7,78 ± 0,30 ^{ef}	0,07 ± 0,01 ^{abc}	0,06 ± 0,01 ^{def}	0,08 ± 0,00 ^c	34,9 ± 0,72 ^e
IPR Tuiuiú	9,36 ± 0,43 ^{abc}	0,03 ± 0,01 ^d	0,05 ± 0,01 ^f	0,05 ± 0,02 ^d	31,7 ± 0,27 ^{tg}
Rajado	7,18 ± 0,67 ^f	0,02 ± 0,01 ^d	0,05 ± 0,01 ^f	0,10 ± 0,00 ^{ab}	39,2 ± 0,27 ^c
Rosinha	10,26 ± 0,64 ^a	0,02 ± 0,01 ^d	0,08 ± 0,01 ^{bc}	0,09 ± 0,01 ^{bc}	38,7 ± 0,72 ^c
Vermelho	8,82 ± 0,55 ^{cd}	0,02 ± 0,01 ^d	0,07 ± 0,01 ^{cde}	0,10 ± 0,01 ^{ab}	43,3 ± 0,54 ^b
p-valor*	0,860	0,901	0,785	0,304	0,798
p-valor**	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001

Valores médios ± desvio padrão. Dados com letras iguais na mesma coluna não são significativamente diferentes ($p < 0,05$) pelo teste de Fisher. * p -valor obtido pelo teste de homogeneidade de variâncias por Brown-Forsythe. ** p -valor obtido por ANOVA One-Way.

O teor de umidade dos amidos é consequência do processo de secagem após a extração. A umidade máxima permitida para farinhas, amido de cereais e farelos é de 15 %, conforme a RDC nº 236 de 22 de setembro de 2005 (Brasil, 2005). Tomando esta informação como base, pode se afirmar que os amidos obtidos dos feijões estão dentro do limite estabelecido, pois apresentaram umidade de no máximo 10,26 %. Também houve diferença significativa (p -valor ANOVA <0,001) do teor de umidade entre as amostras.

Novelo-Cen e Betancur-Ancona (2005) obtiveram um percentual de umidade de 11,93 % para o amido isolado de *Phaseolus lunatus*, 12,72 % para o amido de mandioca e uma variação de 11,61 a 12,47 % para as misturas de ambos. Para Ovando-Martínez et al. (2011) que estudaram o amido isolado de variedades de feijão Preto (Black 8025) e Pinto Durango o teor de umidade foi de 11,28 a 12,79 %. A umidade obtida para os amidos extraídos de diferentes cultivares de grão de bico variou de 8,78 a 11,45 % no trabalho realizado por Hughes et al. (2009).

Conforme a Tabela 6 pode ser observado que os amidos obtiveram baixos percentuais de cinzas, proteína e lipídeos indicando que o processo de purificação do amido foi eficiente. Nos trabalhos de Betancur-Ancona et al. (2001), Hoover et al.

(2010), Hughes et al. (2009), Novelo-Cen e Betancur-Ancona (2005) e Bedin (2014) também foi observado baixos teores destes parâmetros, para os amidos de diferentes tipos de leguminosas, como feijões, lentilha, ervilha, grão de bico, mandioca e batata doce.

Os amidos obtidos apresentaram diferenças significativas (p -valor ANOVA $< 0,001$) entre as amostras para o teor de amilose total, que foi de até 46 %. O amido de feijão Jalo foi o que apresentou o maior percentual, enquanto para o de feijão Fradinho o menor. Os amidos obtidos dos feijões Bolinha, Rajado e Rosinha apresentaram valores estatisticamente semelhantes de amilose. A proporção de amilose:amilopectina varia conforme a fonte botânica do amido, e influencia diretamente suas propriedades tecnológicas. Hoover et al. (2010) reportaram teores de amilose total de até 45 % para algumas variedades de feijão, sendo que para outras leguminosas amiláceas, este teor pode chegar a valores mais altos. De acordo com o trabalho de Novelo-Cen e Betancur-Ancona (2005) pode se observar a diferença nos teores de amilose entre os amidos de feijão *Phaseolus lunatus* e a mandioca *Manihot esculenta*, de 32,4 e 17,3 % respectivamente. Assim como no estudo de Bedin (2014), que obteve valores de amilose aparente de aproximadamente 31,5 % para feijão carioca e preto, 21,9 % para mandioca e 20,4 % para batata doce. Ovando-Martínez et al. (2011), que avaliaram as características do amido de feijão comum (*Phaseolus vulgaris* L.) cultivado em diferentes locais, verificaram que o teor de amilose foi variável conforme a origem e o modo de cultivo do grão de feijão.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DOS AMIDOS

5.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os grânulos de amido obtidos dos doze tipos de feijão apresentaram superfícies lisas, formas e tamanhos variados como pode ser observado na Figura 3.

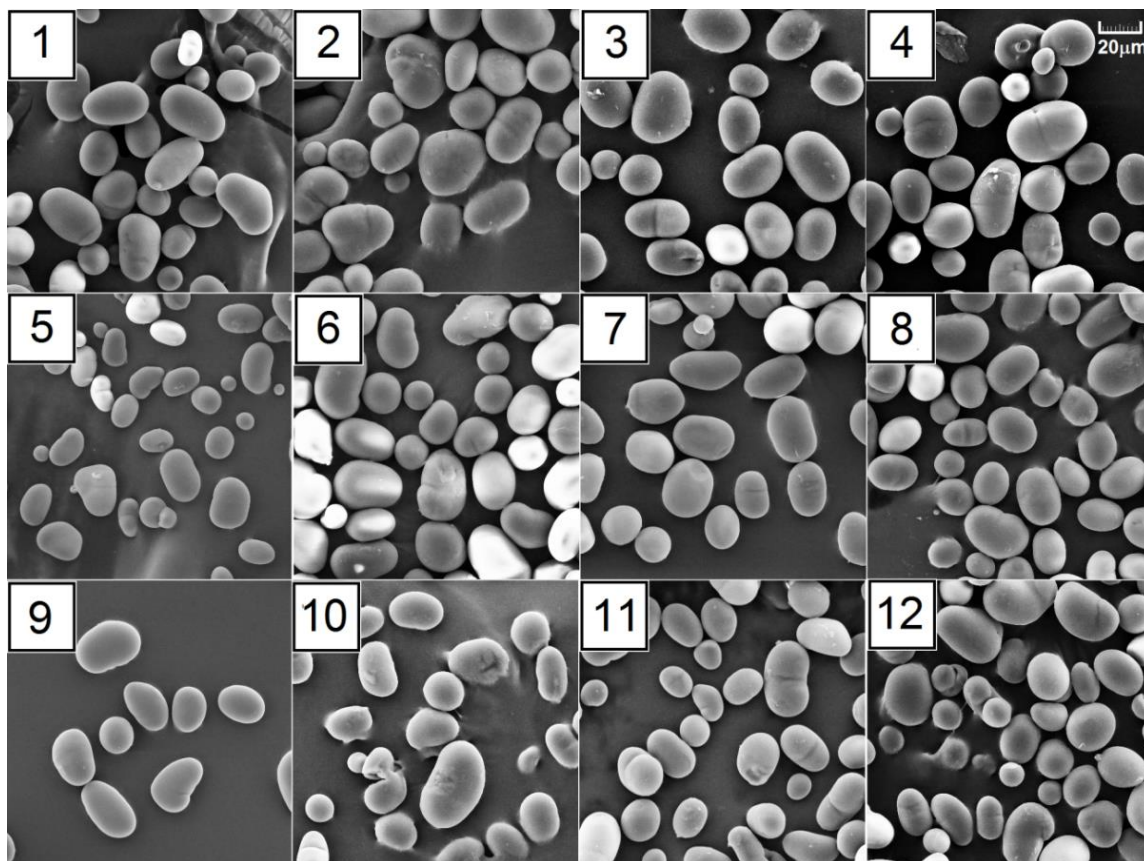


Figura 3 – Imagens da microscopia eletrônica de varredura para os diferentes feijões, sendo: 1 – Bolinha; 2 – Branco; 3 – Carioca; 4 – Cavalo; 5 – Fradinho; 6 – Jalo; 7 – Preto; 8 – BRS Esplendor; 9 – IPR Tuiuiú; 10 – Rajado; 11 – Rosinha; 12 – Vermelho (Ampliação de 1.000x).

Algumas indentações, fissuras ou fendas podem ser notadas nos grânulos. Ambigaipalan et al. (2011) observaram a presença destas fendas nos grânulos do amido obtido do feijão de fava (*Vicia faba*), justificando que o elevado teor de amilose pode refletir na integridade do grânulo, o qual passa a apresentar algumas quebras, ou fissuras.

Na Tabela 7 constam os comprimentos médios dos grânulos de amido, obtidos a partir da medida de 20 grânulos. Os grânulos apresentaram diferenças significativas (p -valor ANOVA $< 0,001$) em seus tamanhos. O amido de feijão Fradinho foi o que apresentou menor comprimento médio, enquanto o de feijão Cavalo foi o maior. Também houve semelhanças entre alguns tipos dos amidos de feijão.

Tabela 7 – Comprimento médio dos grânulos dos amidos de feijão.

Amostra	Comprimento (µm)
Bolinha	27,1 ± 5,8 ^{ab}
Branco	28,7 ± 5,5 ^{ab}
Carioca	28,1 ± 5,9 ^{ab}
Cavalo	30,4 ± 6,4 ^a
Fradinho	22,5 ± 3,6 ^d
Jalo	27,4 ± 6,4 ^{ab}
Preto	28,4 ± 4,6 ^{ab}
BRS Esplendor	26,0 ± 3,7 ^{bc}
IPR Tuiuiú	27,3 ± 6,6 ^{ab}
Rajado	29,4 ± 7,0 ^{ab}
Rosinha	23,3 ± 5,8 ^{cd}
Vermelho	26,7 ± 5,8 ^{bc}
p-valor*	0,260
p-valor**	<0,001

Valores médios ± desvio padrão. Dados com letras iguais na mesma coluna não são significativamente diferentes ($p < 0,05$) pelo teste de Fisher. * p -valor obtido pelo teste de homogeneidade de variâncias por Brown-Forsythe. ** p -valor obtido por ANOVA *One-Way*.

De acordo com Hoover et al. (2010), a maioria dos grânulos de amido de leguminosas apresentam formatos ovais, elípticos, esféricos e irregulares, com superfícies lisas, e algumas variedades podem apresentar grânulos com até 62,0 µm de comprimento. Ovando-Martínez et al. (2011) reportaram comprimentos de 22,6 a 24,9 µm para as cultivares de feijão Pinto Durango e Black 8025, e também observaram que há diferença no tamanho dos grânulos, para as mesmas variedades cultivadas em sistemas de irrigação diferentes; quando há déficit de água, os grânulos tendem a ficar menores. Isso está relacionado ao processo de síntese do amido pelas plantas.

5.4.2 Poder de inchamento e solubilidade

O poder de inchamento e solubilidade depende diretamente do arranjo das moléculas de amilose e amilopectina nos grânulos de amido. Na Tabela 8 são encontrados os resultados obtidos para a solubilidade e o poder de inchamento dos grânulos nas temperaturas de 60, 70, 80 e 90 °C para os amidos de feijão.

Tabela 8 – Resultados do poder de inchamento e solubilidade dos grânulos de amido.

Amostra	Solubilidade (%)			
	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C
Bolinha	0,54 ± 0,05 ^a	4,43 ± 0,01 ^{cd}	6,59 ± 0,27 ^{cde}	10,89 ± 0,48 ^{cde}
Branco	0,47 ± 0,06 ^{ab}	5,03 ± 0,73 ^{bc}	6,96 ± 0,31 ^{bcd}	11,73 ± 0,42 ^{abc}
Carioca	0,35 ± 0,04 ^{cd}	5,46 ± 0,16 ^{ab}	7,23 ± 0,63 ^{bcd}	12,65 ± 0,47 ^a
Cavalo	0,40 ± 0,01 ^{bc}	5,68 ± 0,59 ^{ab}	6,98 ± 0,54 ^{bcd}	11,21 ± 0,65 ^{bcd}
Fradinho	0,31 ± 0,06 ^{de}	3,81 ± 0,56 ^{de}	6,89 ± 0,81 ^{bcd}	12,34 ± 1,00 ^{ab}
Jalo	0,35 ± 0,02 ^{cde}	4,10 ± 0,35 ^{de}	6,42 ± 0,62 ^{de}	9,94 ± 0,28 ^{def}
Preto	0,34 ± 0,04 ^{cde}	6,04 ± 0,15 ^a	8,22 ± 0,11 ^a	11,14 ± 0,89 ^{bcd}
BRS Esplendor	0,34 ± 0,04 ^{cde}	5,05 ± 0,18 ^{bc}	7,25 ± 0,46 ^{bcd}	11,82 ± 1,58 ^{abc}
IPR Tuiuiú	0,29 ± 0,09 ^{de}	4,28 ± 0,78 ^{de}	7,31 ± 0,65 ^{bc}	12,63 ± 0,88 ^a
Rajado	0,27 ± 0,025 ^e	4,01 ± 0,35 ^{de}	7,62 ± 0,35 ^{ab}	9,83 ± 0,56 ^{ef}
Rosinha	0,47 ± 0,03 ^{ab}	3,56 ± 0,41 ^e	6,43 ± 0,43 ^{de}	8,47 ± 0,63 ^g
Vermelho	0,40 ± 0,01 ^{bc}	3,57 ± 0,28 ^e	5,77 ± 0,55 ^e	9,33 ± 0,26 ^{fg}
p-valor*	0,914	0,82	0,97	0,909
p-valor**	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001

Amostra	Inchamento (g/g)			
	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C
Bolinha	3,89 ± 0,4 ^{cd}	8,81 ± 0,38 ^b	9,61 ± 0,73 ^{cde}	11,21 ± 0,23 ^{ef}
Branco	3,42 ± 0,35 ^{ef}	8,87 ± 0,75 ^b	10,18 ± 0,09 ^c	12,50 ± 0,79 ^{cd}
Carioca	2,92 ± 0,07 ^{gh}	8,06 ± 0,55 ^{bcd}	11,85 ± 0,68 ^b	13,38 ± 0,48 ^b
Cavalo	4,57 ± 0,46 ^a	8,53 ± 0,06 ^{bc}	9,87 ± 0,96 ^{cd}	11,65 ± 0,35 ^{de}
Fradinho	3,07 ± 0,11 ^{tgh}	13,80 ± 0,79 ^a	21,48 ± 0,7 ^a	32,08 ± 0,61 ^a
Jalo	4,35 ± 0,18 ^{ab}	7,55 ± 0,24 ^d	8,72 ± 0,30 ^e	9,92 ± 0,29 ^{gh}
Preto	3,19 ± 0,30 ^{etg}	8,59 ± 0,34 ^{bc}	10,06 ± 0,49 ^c	13,56 ± 0,90 ^b
BRS Esplendor	2,73 ± 0,15 ^h	6,55 ± 1,04 ^e	9,57 ± 0,95 ^{cde}	13,00 ± 0,47 ^{bc}
IPR Tuiuiú	2,64 ± 0,11 ^h	7,36 ± 0,33 ^{de}	9,46 ± 0,47 ^{cde}	11,77 ± 0,35 ^{de}
Rajado	3,19 ± 0,19 ^{etg}	7,81 ± 0,36 ^{cd}	8,94 ± 0,59 ^{de}	11,09 ± 0,60 ^{ef}
Rosinha	3,55 ± 0,26 ^{de}	7,16 ± 0,47 ^{de}	8,90 ± 0,26 ^{de}	10,58 ± 0,32 ^{tg}
Vermelho	4,03 ± 0,21 ^{bc}	8,57 ± 0,02 ^{bc}	9,47 ± 0,39 ^{cde}	9,53 ± 0,21 ^h
p-valor*	0,928	0,666	0,963	0,877
p-valor**	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001

Valores médios ± desvio padrão. Dados com letras iguais na mesma coluna não são significativamente diferentes ($p < 0,05$) pelo teste de Fisher. * p -valor obtido pelo teste de homogeneidade de variâncias por Brown-Forsythe. ** p -valor obtido por ANOVA One-Way.

Os amidos de feijão apresentaram menores valores para poder de inchamento e solubilidade na temperatura de 60 °C, porque não foi atingida a temperatura para completa gelatinização. Observou-se um aumento gradual destes parâmetros conforme a elevação da temperatura, como pode ser visto nas Figuras 4

e 5. Os amidos apresentaram diferenças significativas (p -valor ANOVA $< 0,001$) entre si para essas propriedades.

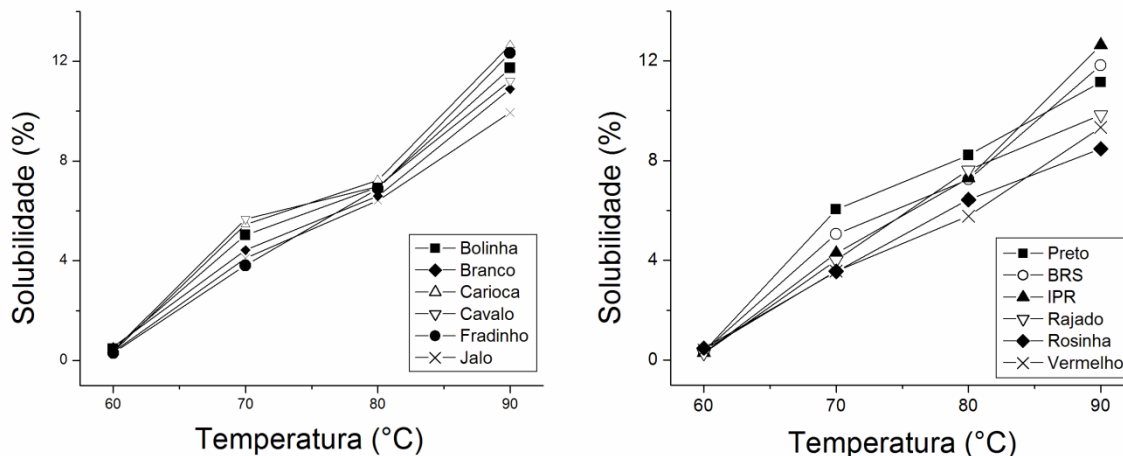


Figura 4 – Solubilidade dos amidos conforme a temperatura.

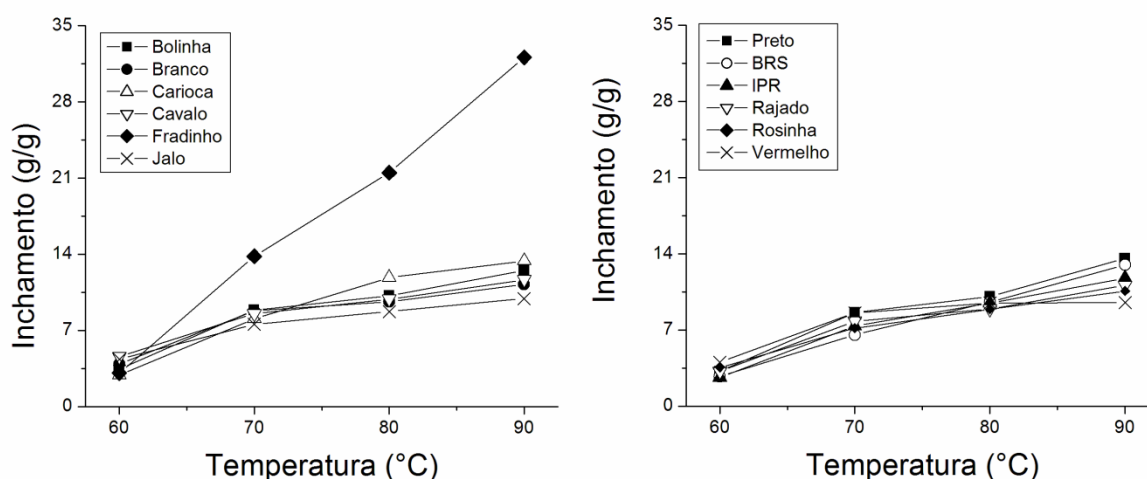


Figura 5 – Poder de inchamento dos amidos conforme a temperatura.

Os amidos de feijão preto da cultivar IPR Tuiuiú e o de feijão Carioca foram os que apresentaram as maiores variações de solubilidade com a elevação da temperatura. Um aumento de 12,3 % ocorreu quando as solubilidades a 60 e 90 °C foram comparadas. O amido de feijão Fradinho apresentou variação de solubilidade entre as temperaturas de 60 e 90 °C de 12,0 %. Os amidos de feijão Rosinha e Vermelho foram os que sofreram as menores variações de solubilidade.

Os maiores percentuais do poder de inchamento foram observados para o amido de feijão Fradinho a partir da temperatura de 70 °C, sendo que em 90 °C o inchamento dos grânulos foi de 32,1 %, enquanto os demais amidos atingiram

inchamento de no máximo 13,6 % para a mesma temperatura. Os fatores que podem ter afetado a solubilidade e o poder de inchamento dos grânulos, são as diferenças no teor de amilose, conteúdos lipídicos e a interação entre as cadeias de amilose e amilopectina, que refletem na organização estrutural do grânulo (HOOVER; RATNAYAKE, 2002; RUPOLLO et al., 2011; OVANDO-MARTÍNEZ et al., 2011).

Hoover et al. (2010) relataram que amidos provenientes de leguminosas amiláceas não possuem inchamento do grânulo ou lixiviação de alimose significativos em temperaturas de até 60 °C, porém em temperaturas superiores a 70 °C ocorre um aumento pronunciado no inchaço e no teor de amilose lixiviada. O elevado teor de amilose proporciona a formação de zonas compactas e amorfas que necessitam maior energia térmica para serem quebradas, permitindo assim a saída de amilose e entrada de água no grânulo, resultando em seu inchamento. Este processo foi observado e avaliado nos trabalhos de Hoover e Ratnayake (2002), Novelo-Cen e Betancur-Ancona (2005), Hughes et al. (2009), Ambigaipalan et al. (2011) e Maaran et al. (2014).

Rupollo et al. (2011) observaram que não houve diferenças significativas no inchamento e solubilidade de grânulos de amido obtidos de feijões armazenados em condições de atmosferas diferentes. A modificação do amido afeta a solubilidade e o intumescimento do grânulo, como visto no estudo de Vanier et al. (2012), onde a oxidação do amido de feijão com hipoclorito de sódio acarretou uma maior solubilidade e menor poder de inchamento dos grânulos em relação ao amido nativo.

Os amidos de batata e de mandioca apresentam maior poder de inchamento e solubilidade em relação ao de feijão. Bedin (2014) obteve maiores percentuais de inchamento e solubilidade para os amidos de mandioca e batata doce em relação aos de feijão Carioca e Preto; também observou uma redução destes conforme aumentava a proporção de amido de feijão em misturas destes amidos. Waterschoot et al. (2015) relataram que o amido de batata apresenta elevados valores para poder de inchamento e solubilidade em relação a outros amidos, pois possui mono-ésteres de fosfato carregados negativamente associados aos grânulos.

5.4.3 Claridade das Pastas

A claridade das pastas é um atributo importante em diversas aplicações de amido em alimentos, que varia conforme a fonte botânica e está relacionada ao processo de retrogradação. O pH, a presença de sais e o procedimento de solubilização também afetam a transparência das pastas (CEREDA, 2002; WATERSCHOOT et al., 2015).

Os valores de transmitância (%) obtidos na avaliação da claridade das pastas dos amidos de feijão estão mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 – Resultados da claridade das pastas, em transmitância (%), para amidos obtidos de diferentes feijões.

Amostra	Transmitância (%)
Bolinha	3,07 ± 0,50 ^{bc}
Branco	3,40 ± 0,36 ^b
Carioca	3,03 ± 0,42 ^{bc}
Cavalo	3,30 ± 0,44 ^b
Fradinho	3,13 ± 0,23 ^{bc}
Jalo	2,70 ± 0,17 ^c
Preto	2,97 ± 0,12 ^{bc}
BRS Esplendor	3,13 ± 0,45 ^{bc}
IPR Tuiuiú	3,93 ± 0,15 ^a
Rajado	3,20 ± 0,10 ^b
Rosinha	2,97 ± 0,06 ^{bc}
Vermelho	2,63 ± 0,06 ^c
p-valor*	0,672
p-valor**	0,003

Valores médios ± desvio padrão. Dados com letras iguais na mesma coluna não são significativamente diferentes ($p < 0,05$) pelo teste de Fisher. * p -valor obtido pelo teste de homogeneidade de variâncias por Brown-Forsythe. ** p -valor obtido por ANOVA One-Way.

Os amidos apresentaram pastas com transmitância inferiores a 4 %. O amido de feijão Vermelho foi o que apresentou pasta com a menor transmitância. Novelo-Cen e Betancur-Ancona (2005) obtiveram pastas com claridade de gel inferior para o feijão de fava (*Phaseolus lunatus*) em relação à de mandioca (*Manihot esculenta*), transmitâncias de 23,84 e 51,76 %, respectivamente. Bedin (2014) obteve pastas com transmitância de 6,09 % para o feijão Carioca, 7,77 % para o amido de feijão Preto (IPR Tuiuiú), 44 % para o de batata doce e 38 % para o de

mandioca. Waterschoot et al. (2015) citaram que o amidos de batata apresentam pastas com elevada claridade, sendo que as transmitâncias variam de 42 a 96 %; pastas de amido de mandioca, apresentaram transmitâncias entre 51 e 81 % e de amidos de cereais, entre 13 e 62 %.

A claridade das pastas é influenciada diretamente pelo poder de inchamento dos grânulos de amido, além do grau de gelatinização e das proporções de amilose e amilopectina. Durante o armazenamento, a claridade dos géis pode ser alterada à medida que as cadeias de amilose e amilopectina se reorganizem (NOVELO-CEN; BETANCUR-ACONA, 2005; WATERSCHOOT et al., 2015).

5.4.4 Resistência a ciclos de congelamento e descongelamento

A estabilidade aos ciclos de congelamento e descongelamento é um aspecto importante na qualidade de amidos, principalmente quando estes são aplicados em alimentos que passam por refrigeração ou são congelados. Os géis ou pastas de amido quando congelados e descongelados liberam água, no processo denominado sinérese. Os fatores que podem afetar a estabilidade das pastas são a velocidade de congelamento, a origem botânica do amido, o conteúdo de amilose, a concentração do amido, o número de ciclos e o preparo da amostra. A velocidade do congelamento pode favorecer a formação de cristais maiores ou menores, que afetam diretamente a estrutura do gel (HOOVER; RATNAYAKE, 2002; APLEVICZ; DEMIATE, 2007; HOOVER et al., 2010; WATERSCHOOT et al., 2015).

Durante o congelamento, a água incorporada na pasta favorece a formação de cristais de gelo. Quando descongelada, a água não é reabsorvida pelo gel de amido, havendo a formação de duas fases, sendo uma aquosa e outra esponjosa formada pelas cadeias de amilose e amilopectina. A fase aquosa é liberada, e tende a ser maior conforme o número de ciclos (APLEVICZ; DEMIATE, 2007; WATERSCHOOT et al., 2015).

Os amidos de feijão, que foram gelatinizados em excesso de água e submetidos aos ciclos de congelamento e descongelamento, apresentaram

diferenças significativas (p -valor ANOVA $< 0,05$) entre as amostras. Os resultados podem ser observados na Tabela 10.

Tabela 10 – Resultados de sinérese obtida para as diferentes amostras de amido de feijão gelatinizadas e submetidas a três ciclos de congelamento e descongelamento.

Amostra	Ciclo A (%)	Ciclo B (%)	Ciclo C (%)
Bolinha	$55,6 \pm 2,4^{ab}$	$56,9 \pm 2,1^{ab}$	$56,8 \pm 1,9^a$
Branco	$54,8 \pm 1,2^{abc}$	$55,0 \pm 1,4^{abc}$	$53,9 \pm 0,4^{ab}$
Carioca	$55,9 \pm 1,6^{ab}$	$58,2 \pm 0,3^a$	$49,2 \pm 2,7^c$
Cavalo	$51,2 \pm 3,8^d$	$53,8 \pm 3,9^{abcd}$	$53,7 \pm 2,4^{ab}$
Fradinho	$42,1 \pm 2,0^f$	$49,1 \pm 3,7^d$	$49,8 \pm 0,1^{bc}$
Jalo	$56,4 \pm 3,3^a$	$54,6 \pm 0,5^{abc}$	$54,9 \pm 2,0^a$
Preto	$49,7 \pm 0,6^{de}$	$50,6 \pm 0,2^{cd}$	$50,3 \pm 3,4^{bc}$
BRS Esplendor	$49,1 \pm 0,8^{de}$	$52,9 \pm 2,2^{bcd}$	$50,5 \pm 2,6^{bc}$
IPR Tuiuiú	$52,7 \pm 1,0^{bcd}$	$51,9 \pm 4,3^{cd}$	$57,4 \pm 1,8^a$
Rajado	$47,1 \pm 2,3^e$	$53,0 \pm 3,7^{bcd}$	$57,0 \pm 2,6^a$
Rosinha	$51,6 \pm 2,6^{cd}$	$56,8 \pm 2,9^{ab}$	$55,1 \pm 3,8^a$
Vermelho	$50,7 \pm 1,4^{de}$	$55,8 \pm 3,5^{abc}$	$55,1 \pm 4,1^a$
p-valor*	0,484	0,645	0,904
p-valor**	$<0,001$	0,017	0,002

Valores médios $\pm$ desvio padrão. Dados com letras iguais na mesma coluna não são significativamente diferentes ($p < 0,05$) pelo teste de Fisher. * p -valor obtido pelo teste de homogeneidade de variâncias por Brown-Forsythe. ** p -valor obtido por ANOVA One-Way.

Os amidos de feijão Fradinho e Rajado foram os únicos que apresentaram aumento gradual de sinérese com o passar dos ciclos, o que pode ser observado na Figura 6. Também se pode afirmar que o segundo ciclo (Ciclo B) teve maior liberação de água em relação ao primeiro (Ciclo A) para todas as amostras. Enquanto que o terceiro (Ciclo C) apresentou variações maiores ou menores de liberação de água para as amostras.

A pasta do amido de feijão Jalo foi a que apresentou a maior liberação de água no primeiro ciclo, enquanto a de amido de feijão Fradinho apresentou o menor percentual. No segundo ciclo, a amostra que liberou mais água foi a de amido de feijão Carioca, e o Fradinho foi o que menos liberou. Já no terceiro ciclo, a amostra que apresentou o maior índice de liberação de água foi o amido de feijão IPR Tuiuiú, seguido pelo Rajado, enquanto o Carioca ficou com o menor.

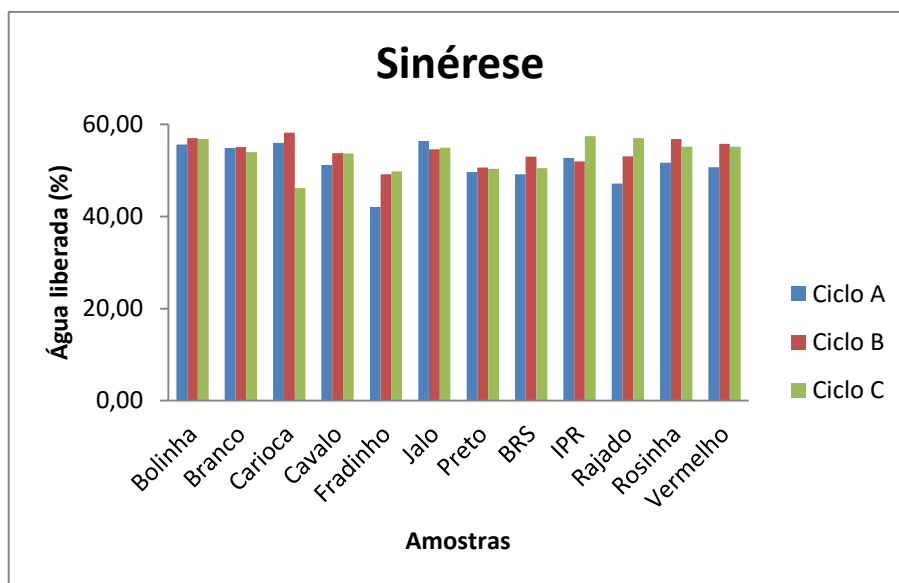


Figura 6 – Porcentagem de água liberada durante três ciclos de congelamento e descongelamento de pastas de amido de feijão.

Bedin (2014) obteve um percentual de liberação de água de aproximadamente 66 % no primeiro ciclo de descongelamento para os feijões Carioca e preto IPR Tuiuiú. Neste mesmo estudo, foram obtidos percentuais de aproximadamente 22 e 38 % para os amidos de mandioca e batata doce. Foi evidenciado que a mistura dos amidos de feijão, mandioca e batata doce proporcionaram maiores quantidades de água liberada. Também foi possível observar que os amidos isolados de mandioca e batata doce apresentaram tendência a liberar mais água no segundo e terceiro ciclos, chegando a valores próximos a 60 %.

A modificação do amido por acetilação resultou em redução na sinérese do amido de feijão Carioca, como visto por Granza et al. (2015). Novelo-Cen e Batancur-Ancona (2005) obtiveram maiores índices de liberação de água para o amido de feijão (*Phaseolus lunatus*) em relação ao de mandioca (*Manihot esculenta*). De um modo geral, os amidos de feijão e outras leguminosas amiláceas apresentam maiores percentuais de sinérese quando comparados aos de cereais (HOOVER et al., 2010).

Ovando-Martínez et al. (2011) sugerem que pode haver interações entre as cadeias do amido durante o armazenamento, causando baixa sinérese. Isto foi observado na liberação de água de amidos isolados de duas variedades de feijão oriundas de duas formas de cultivo diferentes. A redução da sinérese para algumas amostras no terceiro ciclo de avaliação do presente trabalho pode ser justificada

devido a estas interações, juntamente com o fato de que pode ter ocorrido alguma perda de líquido das embalagens plásticas durante o descongelamento das amostras.

5.4.5 Propriedades de pasta (RVA)

Os perfis viscoamilográficos obtidos dos amidos de feijão podem ser observados nas Figuras 7 e 8. As propriedades de pasta possuem grande importância nas aplicações tecnológicas que envolvem aquecimento e resfriamento de suspensões aquosas de amido (OVANDO-MARTÍNEZ et al., 2011).

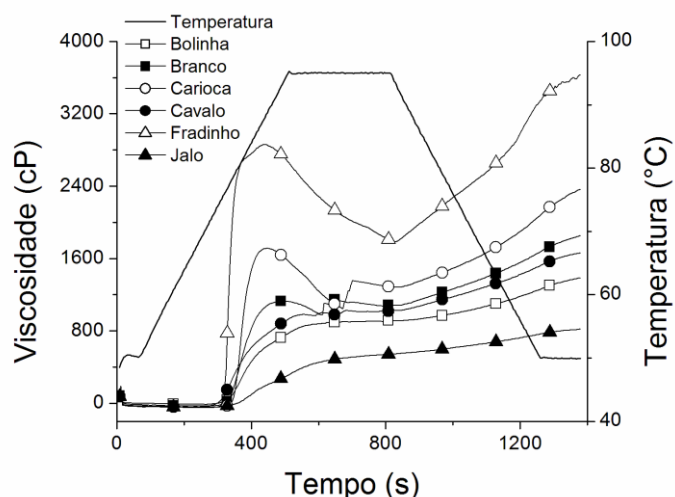


Figura 7 – Perfil viscoamilográfico para os amidos de feijão Bolinha, Branco, Carioca, Cavalo, Fradinho e Jalo.

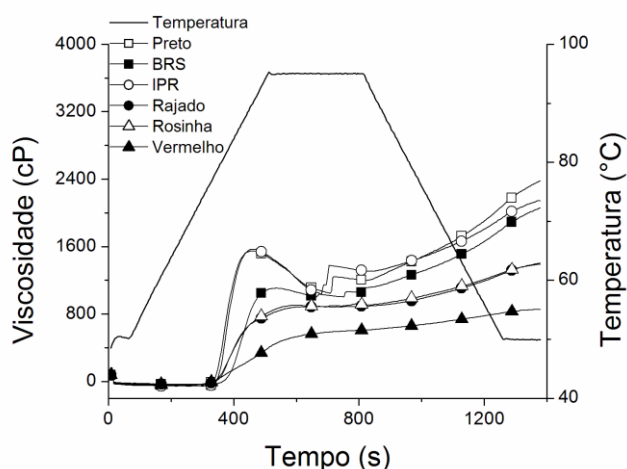


Figura 8 – Perfil viscoamilográfico para os amidos de feijão Preto, BRS Esplendor, IPR Tuiuiú, Rajado, Rosinha e Vermelho.

O amido quando aquecido em excesso de água sofre uma transição de fase chamada gelatinização durante um intervalo de temperatura característico, conforme a fonte botânica. A transição está associada com a difusão de água no grânulo, acarretando seu inchamento, alterações de ordem cristalina, com lixiviação da amilose para o meio e formação de pasta ou gel. Após o início deste processo, ocorrem variações de viscosidade no meio conforme a temperatura, e as propriedades de pasta são avaliadas (HOOVER et al., 2010; AMBIGAIPALAN et al., 2011; WATERSCHOOT et al., 2015; MALUCELLI et al., 2015).

O perfil viscoamilográfico possibilita determinar o pico de viscosidade máxima e mínima, o tempo para atingir o pico máximo, a temperatura de pasta e a viscosidade final. Com estes parâmetros pode-se calcular a quebra de viscosidade e a retrogradação. Estes dados estão mostrados na Tabela 11, e a partir deles, é possível escolher e dimensionar equipamentos de uma linha de produção, além de verificar se há compatibilidade entre seu comportamento e as características requeridas para sua aplicação.

Por meio das Figuras 7 e 8, e dos dados da Tabela 11, pode-se verificar que os amidos de feijão apresentaram diferentes comportamentos de viscosidade quando suspensos em água e submetidos a variações de temperatura. O amido de feijão Fradinho foi o que apresentou as maiores viscosidades, seguido pelos amidos de feijão Carioca, IPR Tuiuiú, Preto, Branco, BRS Esplendor, Branco, Cavalo, Bolinha, Rosinha, Rajado, Vermelho e Jalo. Estas variações são atribuídas ao poder de inchamento dos grânulos, cristalinidade, teor de amilose e a organização das cadeias de amilose e amilopectina no grânulo. As moléculas de amilose tendem a se reorganizar mais rapidamente, devido a sua estrutura linear, sendo as principais responsáveis pela ocorrência da retrogradação (RUPOLLO et al., 2011; OVANDO-MARTÍNEZ et al., 2011).

Tabela 11 – Resultados do perfil viscoamilográfico dos amidos de feijão.

Amostra	Viscosidade (cP)					Tempo de pico (min)	Temperatura de pasta (°C)
	Máxima	Mínima	Quebra	Final	Retrogradação		
Bolinha	943 ± 21 ^f	932 ± 25 ^{de}	11 ± 4 ^g	1449 ± 60 ^f	517 ± 46 ^f	13,0 ± 0,2 ^{ab}	78,0 ± 0,35 ^c
Branco	1162 ± 17 ^d	1067 ± 5 ^c	95 ± 17 ^e	1850 ± 28 ^d	783 ± 25 ^d	10,4 ± 0,2 ^d	76,8 ± 0,03 ^d
Carioca	1714 ± 48 ^b	1280 ± 68 ^b	434 ± 21 ^b	2361 ± 93 ^b	1081 ± 26 ^c	7,4 ± 0,1 ^e	78,0 ± 0,06 ^c
Cavalo	1036 ± 48 ^e	1013 ± 46 ^{cd}	24 ± 2 ^{fg}	1662 ± 127 ^e	650 ± 83 ^e	11,4 ± 1,4 ^{bcd}	75,0 ± 0,28 ^f
Fradinho	2864 ± 21 ^a	1782 ± 48 ^a	1082 ± 56 ^a	3628 ± 35 ^a	1845 ± 71 ^a	7,4 ± 0,1 ^e	75,1 ± 0,22 ^e
Jalo	534 ± 19 ^g	534 ± 19 ^f	0,67 ± 0,6 ^g	818 ± 23 ^g	283 ± 11 ^g	12,9 ± 0,1 ^a	75,7 ± 21 ^f
Preto	1552 ± 148 ^c	1197 ± 190 ^b	354 ± 91 ^c	2376 ± 158 ^b	1179 ± 131 ^b	7,6 ± 0,1 ^e	77,3 ± 0,62 ^d
BRS Esplendor	1123 ± 30 ^{de}	1056 ± 33 ^c	67 ± 3 ^{ef}	2055 ± 24 ^c	999 ± 11 ^c	11,1 ± 1,8 ^{cd}	81,2 ± 0,43 ^a
IPR Tuiuiú	1570 ± 22 ^c	1305 ± 4 ^b	264 ± 19 ^d	2145 ± 32 ^c	839 ± 30 ^d	7,7 ± 0,1 ^e	78,1 ± 0,19 ^c
Rajado	900 ± 41 ^f	882 ± 42 ^e	17 ± 2 ^{fg}	1402 ± 46 ^f	520 ± 10 ^f	11,7 ± 0,9 ^{abcd}	79,2 ± 0,4 ^b
Rosinha	930 ± 33 ^f	901 ± 35 ^e	29 ± 4 ^{fg}	1390 ± 48 ^f	489 ± 14 ^f	11,9 ± 1,8 ^{abc}	78,8 ± 0,06 ^b
Vermelho	602 ± 29 ^g	601 ± 30 ^f	1 ± 1 ^g	854 ± 40 ^g	252 ± 12 ^g	13,0 ± 0,1 ^a	75,1 ± 0,62 ^f
p-valor*	0,373	0,308	0,066	0,823	0,296	0,252	0,729
p-valor**	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001

Valores médios ± desvio padrão. Dados com letras iguais na mesma coluna não são significativamente diferentes ($p < 0,05$) pelo teste de Fisher. * p -valor obtido pelo teste de homogeneidade de variâncias por Brown-Forsythe. ** p -valor obtido por ANOVA One-Way.

A viscosidade máxima revela o pico de inchamento dos grânulos de amido, e a partir deste momento, com agitação e temperatura constante, há um rompimento na estrutura do grânulo, podendo ocorrer redução de viscosidade, até atingir um ponto mínimo. A diferença entre estes dois pontos de viscosidade permite o cálculo da viscosidade de quebra. Com o resfriamento, ocorre a reorganização das frações poliméricas de amilose e amilopectina, também denominado por retrogradação, que pode ser calculada pela diferença entre a viscosidade final e a mínima (MALUCELLI et al., 2015; FIGUEROA et al., 2015). Uma vez que a programação do equipamento encerra a análise em 50 °C, e o processo de reorganização dos polímeros é lento, pode-se dizer que é indicado apenas uma tendência a retrogradação (GRANZA, 2015).

Hoover et al. (2010) relataram que a maioria dos amidos de leguminosas amiláceas apresentam elevadas temperaturas de pasta, ausência de picos de viscosidade, e alta tendência a retrogradação. Esta ausência dos picos foi observada para os amidos dos feijões Bolinha, Cavalo, Jalo, Rajado, Rosinha e Vermelho, conforme as Figuras 7 e 8. Os amidos também apresentaram valores de viscosidade final maiores que o pico máximo, confirmando a elevada tendência a retrogradação. Esta, por sua vez, é fundamental para a formação de filmes biodegradáveis e também para determinar aplicações em produtos que sejam resfriados ou congelados (APLEVICZ; DEMIATE, 2007; HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO, 2008; PAULI et al., 2011).

Os amidos de feijão apresentaram elevadas temperaturas de pasta, variando de 75 a 81 °C, para o Cavalo e BRS Esplendor, respectivamente. A temperatura de pasta é determinada no momento no qual a viscosidade do meio começa a aumentar. Uma aplicação interessante para amidos com elevada temperatura de gelatinização, é no preparo de molhos e sopas que precisem ser cozidos por determinado período de tempo, o que favorece o intumescimento gradual dos grânulos (SILVA et al., 2006)

As viscosidades foram maiores para o amido de feijão preto IPR Tuiuiú quando comparado com o feijão Carioca no trabalho de Bedin (2014), com temperaturas de pasta de 76 e 82 °C respectivamente. Também é possível observar que os amidos de mandioca e batata doce apresentaram picos de viscosidade

maiores e temperaturas de pasta mais baixas, de até 70 °C. Novelo-Cen e Betancur-Ancona (2005) também observaram diferenças nas viscosidades e temperaturas de pasta quando compararam o amido de feijão (*Phaseolus lunatus*) com o de mandioca (*Manihot esculenta*).

Granza et al. (2015) observaram uma redução nas temperaturas de pasta e aumento na viscosidade após a modificação do amido de feijão Carioca por acetilação. Vanier et al. (2012) não obtiveram diferenças significativas nas temperaturas de pasta com a oxidação do amido de feijão, e observaram um aumento da viscosidade para o amido oxidado com cloro ativo a 0,5 %, devido as ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. As amostras de amido oxidado mostraram menor retrogradação quando comparadas ao nativo.

As propriedades de pasta dos amidos também foram avaliadas por Hughes et al. (2009) para diferentes cultivares de grão de bico do Canadá; por Ambigaipalan et al. (2011) para três variedades de feijão (um *Vicia faba* e dois *P. vulgaris*) e por Maaran et al. (2014) para cinco tipos de feijões cultivados no Canadá. De um modo geral, os amidos de leguminosas possuem propriedades de pasta diferenciadas quando comparadas aos de mandioca, batata e demais raízes, tubérculos e cereais (HOOVER et al., 2010; WATERSCHOOT et al., 2015).

5.4.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) permite avaliar as propriedades térmicas dos amidos, e possibilita determinar o gasto energético para o cozimento do amido. A técnica é baseada na diferença de energia fornecida a uma amostra e um material de referência, que é registrada conforme o perfil de temperatura na qual o conjunto é submetido. Deste modo, o DSC fornece medidas quantitativas do fluxo de calor associado à gelatinização, que é representado por meio de picos endotérmicos em uma faixa característica para cada fonte botânica, como a energia e as temperaturas envolvidas no processo (HOOVER et al., 2010; RUPOLLO et al., 2011; IONASHIRO, 2014; LEVER et al., 2014).

Os resultados apresentaram diferenças significativas (p-valor ANOVA < 0,001) para os parâmetros de temperatura inicial (T_0) de pico (T_p) e de conclusão

(T_c) e variação de entalpia de gelatinização (ΔH), que estão mostradas na Tabela 12.

Tabela 12 – Resultados obtidos por meio da análise de DSC.

Amostra	T_0 (°C)	T_p (°C)	T_c (°C)	ΔT (°C)	ΔH (J.g ⁻¹)
Bolinha	61,2 ± 0,59 ^f	69,3 ± 0,17 ^f	78,3 ± 0,10 ^{bcd}	17,1 ± 0,49 ^a	8,4 ± 0,12 ^g
Branco	62,7 ± 0,04 ^e	71,9 ± 0,01 ^e	75,6 ± 0,01 ^{ef}	12,9 ± 0,04 ^{cd}	12,1 ± 0,24 ^b
Carioca	67,2 ± 0,02 ^c	75,2 ± 0,01 ^b	77,1 ± 0,02 ^{cde}	9,9 ± 0,03 ^e	11,0 ± 0,07 ^d
Cavalo	57,5 ± 0,08 ⁱ	67,3 ± 0,01 ^g	73,6 ± 0,01 ^f	10,1 ± 0,09 ^{ab}	11,6 ± 0,19 ^c
Fradinho	69,1 ± 1,16 ^a	75,1 ± 0,01 ^b	84,3 ± 0,01 ^a	15,2 ± 1,17 ^{abc}	14,6 ± 0,12 ^a
Jalo	60,4 ± 0,11 ^g	71,7 ± 0,01 ^e	76,2 ± 0,03 ^{de}	15,9 ± 0,13 ^{ab}	6,6 ± 0,12 ⁱ
Preto	64,4 ± 0,09 ^d	73,1 ± 0,10 ^d	78,8 ± 4,89 ^{bc}	14,4 ± 4,77 ^{bc}	9,1 ± 0,07 ^f
BRS Esplendor	67,9 ± 0,04 ^b	73,7 ± 0,01 ^c	79,7 ± 0,14 ^b	11,8 ± 0,11 ^{de}	8,9 ± 0,09 ^f
IPR Tuiuiú	68,3 ± 0,04 ^b	75,9 ± 0,01 ^a	82,8 ± 0,07 ^a	14,4 ± 0,07 ^{bc}	9,9 ± 0,12 ^e
Rajado	68,5 ± 0,24 ^{ab}	73,2 ± 0,01 ^d	78,8 ± 0,29 ^{bc}	10,4 ± 0,29 ^e	8,1 ± 0,16 ^h
Rosinha	64,1 ± 0,02 ^d	73,3 ± 0,01 ^d	75,3 ± 0,01 ^{ef}	11,2 ± 0,03 ^{de}	8,5 ± 0,12 ^g
Vermelho	58,5 ± 0,03 ^h	64,8 ± 0,57 ^h	67,9 ± 0,04 ^g	9,4 ± 0,06 ^e	6,5 ± 0,08 ⁱ
p-valor*	0,617	0,503	0,444	0,509	0,975
p-valor**	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001

Valores médios ± desvio padrão. Dados com letras iguais na mesma coluna não são significativamente diferentes ($p < 0,05$) pelo teste de Fisher. * p -valor obtido pelo teste de homogeneidade de variâncias por Brown-Forsythe. ** p -valor obtido por ANOVA One-Way.

O processo de gelatinização teve início em temperaturas próximas a 57 °C, sendo que os picos de gelatinização ocorreram em torno de 72 °C e a conclusão do evento em temperaturas de até 84 °C. O amido de feijão Vermelho foi o que apresentou a menor variação de temperatura durante o processo de gelatinização, enquanto que o amido de feijão Jalo foi o que apresentou a maior. A temperatura de empastamento obtida no RVA foi superior a determinada com o DSC, uma vez que os equipamentos possuem sensibilidades diferentes. Esta diferença também foi observada por Oliveira et al. (2014) e Granza (2015).

Em relação à variação de entalpia de gelatinização, o amido de feijão Fradinho foi o que apresentou o maior ΔH , enquanto que os amidos dos feijões Jalo e Vermelho apresentaram os menores. Esta diferença pode estar relacionada ao menor teor de amilose do feijão Fradinho, enquanto o Jalo e Vermelho apresentaram os maiores. As temperaturas e a variação de entalpia de gelatinização são influenciadas pela característica do amido, tais como a proporção de amilose e amilopectina, pela capacidade de difusão e absorção de água, e pela arquitetura

molecular da região amorfa e cristalina. Outros parâmetros que podem influenciar a obtenção dos resultados são as condições de aquecimento, características do equipamento, o fechamento do cadinho e as demais condições de análise (HOOVER et al., 2010; AMBIGAIPALAN et al., 2011).

No estudo realizado por Hoover et al. (2010), foram listados os parâmetros de gelatinização, obtidos por meio da calorimetria exploratória diferencial, para diferentes tipos de feijões, que apresentaram temperaturas iniciais e de conclusão variando de 60 a 90 °C, e as variações de entalpia entre 6 e 18 J.g⁻¹. Ambigaipalan et al. (2011) obtiveram variações de entalpias de 8,6, 13,7 e 14,5 J.g⁻¹ para amidos obtidos dos feijões de fava (*Faba bean*), preto e *Pinto*, e as temperaturas variaram de 65 a 78 °C, em média.

Bedin (2014) observou que o amido de feijão Carioca e o de feijão Preto (IPR Tuiuiú) apresentaram temperaturas similares no início da gelatinização, de aproximadamente 62 °C, porém o Carioca obteve T_p e T_c inferiores, assim como o ΔH , de 8,2 J.g⁻¹, enquanto o Preto obteve um ΔH de 9,1 J.g⁻¹. A autora também avaliou as propriedades térmicas do amido de mandioca e batata doce, as quais apresentaram temperaturas inferiores em relação aos amidos de feijão, porém as variações de entalpias de gelatinização foram maiores, em torno de 11 J.g⁻¹. O amido de mandioca e batata doce apresentam menores proporções de amilose em relação ao amido de feijão, o que sugere a diferença nos resultados.

A modificação do amido de feijão Carioca por acetilação, no estudo realizado por Granza et al. (2015), proporcionou uma redução nas temperaturas iniciais e de pico e um aumento na temperatura de conclusão e ΔH de gelatinização (13,1 J.g⁻¹), em relação ao amido nativo. Com a segunda modificação, onde o amido acetilado foi hidroxipropilado, o amido apresentou T_0 próxima ao do amido nativo, em torno de 67 °C, e as T_p e T_c apresentaram-se inferiores, assim como o ΔH que caiu de 10,2 J.g⁻¹ (nativo) para 3,4 J.g⁻¹. Estas diferenças se devem as modificações ocorridas na estrutura dos grânulos de amido.

5.4.7 Termogravimetria e análise térmica diferencial (TG-DTA)

A técnica envolvida na análise termogravimétrica é baseada na medida da massa da amostra submetida a uma programação de tempo e temperaturas, em atmosfera controlada. A partir da curva termogravimétrica (TG) é possível avaliar a decomposição térmica do amido, que aponta taxas relativas de volatilização e decomposição de polímeros, juntamente com as informações adicionais de sua primeira derivada (DTG), a qual mede a inflexão do momento máximo da perda de massa. Enquanto que a análise térmica diferencial (DTA) é baseada na diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência termicamente estável (LIU et al., 2013; IONASHIRO, 2014; LEVER et al., 2014).

A avaliação da decomposição térmica dos amidos é importante para o desenvolvimento de tecnologias que o utilizem em processamentos térmicos. Alguns fatores que podem influenciar a decomposição são as características da amostra e os fatores instrumentais como a razão de aquecimento e a atmosfera utilizada no forno (IONASHIRO, 2014).

A curva simultânea TG-DTA ilustrada na Figura 9 exemplifica o perfil de degradação térmica dos amidos obtidos de feijão. É possível observar a ocorrência dos estágios de perda de massa, além de um período de estabilidade.

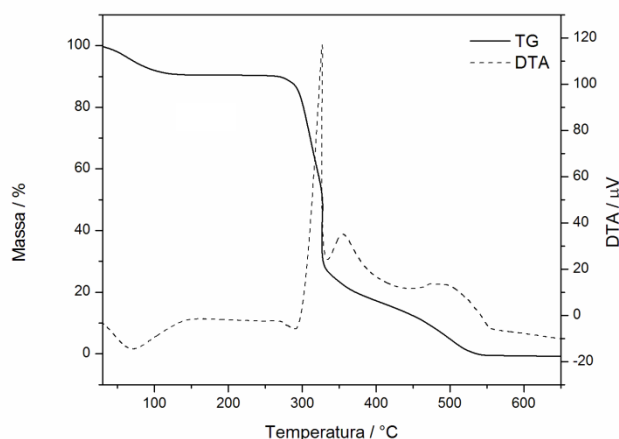


Figura 9 – Curva simultânea TG-DTA como exemplo do perfil de degradação térmica dos amidos de feijão.

Os estágios de perda de massa se referem primeiramente à perda de umidade e compostos voláteis, seguidos da decomposição térmica e oxidação da

matéria orgânica. Após a perda de água há um período de estabilidade, onde não ocorrem perdas. Os resultados referentes às variações de massa, estabilidade e temperaturas podem ser vistos na Tabela 13.

Tabela 13 – Resultados da análise termogravimétrica e da análise térmica diferencial.

(continua)

Amostra	Estágios	TG/DTG			DTA	
		Δm (%)	ΔT (°C)	T_p (°C)	T_p (°C)	
Bolinha	1 ^a	7,53	30 - 137,6	64,9	69,5 (endo)	
	(S)	-	137,6 - 261,5	-	-	
	2 ^a	71,56	261,5 - 403,7	319,7	293,1 (endo), 323,3 (exo) 351,8 (exo)	
	3 ^a	15,46	403,7 - 569,9	493,7	479,2 (exo)	
	Resíduo (%)	5,45	-	-	-	
Branco	1 ^a	8,69	30 - 128,5	63,2	71,4 (endo)	
	(S)	-	128,5 - 268,1	-	-	
	2 ^a	71,67	268,1 - 408,9	324,7	291,1 (endo), 327,2 (exo), 354,6 (exo)	
	3 ^a	16,65	408,9 - 572,1	498,5	473,9 (exo)	
	Resíduo (%)	2,99	-	-	-	
Carioca	1 ^a	8,61	30 - 132,9	61,9	70,3 (endo)	
	(S)	-	132,9 - 257,9	-	-	
	2 ^a	71,6	257,9 - 404,8	314,2	291,9 (endo), 353,9 (exo)	
	3 ^a	17,39	404,8 - 581,4	488,4	473,9 (exo)	
	Resíduo (%)	2,40	-	-	-	
Cavalo	1 ^a	10,73	30 - 133,0	65,3	68,1 (endo)	
	(S)	-	133,0 - 265,1	-	-	
	2 ^a	69,03	265,1 - 390,2	322,9	291,1 (endo), 324,7 (exo), 351,7 (exo)	
	3 ^a	16,85	390,2 - 560,7	495,6	484,49 (exo)	
	Resíduo (%)	3,39	-	-	-	
Fradinho	1 ^a	7,26	30 - 121,7	68,1	75,2 (endo)	
	(S)	-	131,7 - 262,9	-	-	
	2 ^a	73,58	262,9 - 409	319,3	290,2 (endo), 322,3 (exo), 351,2 (exo)	
	3 ^a	16,87	409 - 575,9	491,7	477,3 (exo)	
	Resíduo (%)	2,29	-	-	-	
Jalo	1 ^a	11,81	30 - 135,1	60,3	66,0 (endo)	
	(S)	-	135,1 - 269,8	-	-	
	2 ^a	67,45	269,8 - 404,5	320,6	292,9 (endo), 323,5 (exo), 358,7 (exo)	
	3 ^a	16,71	404,5 - 561,0	497,1	497,5 (exo)	
	Resíduo (%)	4,03	-	-	-	

Tabela 13 - Resultados da análise termogravimétrica e da análise térmica diferencial.

(conclusão)

Amostra	Estágios	TG/DTG			DTA	
		Δm (%)	ΔT (°C)	T_p (°C)	T_p (°C)	
Preto	1 ^a	8,51	30 - 132,8	66,4	72,94 (endo)	
	(S)	-	132,8 - 262,6	-	-	
	2 ^a	71,56	262,6 - 400,7	317,8	292,41 (endo) 322,50 (exo), 352,69 (exo)	
	3 ^a	16,69	400,7 - 559,8	494,5	486,49 (exo)	
	Resíduo (%)	3,24	-	-	-	
BRS Esplendor	1 ^a	8,47	30 - 122,5	71,8	76,7 (endo)	
	(S)	-	122,5 - 268,4	-	-	
	2 ^a	71,64	268,4 - 406,4	315,5	293,6 (endo), 319,6 (exo), 354,5 (exo)	
	3 ^a	16,42	406,4 - 551,5	494,4	485,4 (exo)	
	Resíduo (%)	3,47	-	-	-	
IPR Tuiuiú	1 ^a	9,87	30 - 136,8	64,1	67,0 (endo)	
	(S)	-	136,8 - 267,6	-	-	
	2 ^a	71,22	267,6 - 404,8	320,5	294,0 (endo), 323,6 (exo), 352,7 (exo)	
	3 ^a	14,95	404,8 - 564,9	490,5	478,9 (exo)	
	Resíduo (%)	3,96	-	-	-	
Rajado	1 ^a	6,09	30 - 138,7	75,7	81,8 (endo)	
	(S)	-	138,7 - 264,4	-	-	
	2 ^a	71,41	264,4 - 385,1	316,4	291,6 (endo), 321,0 (exo), 354,3 (exo)	
	3 ^a	20,58	385,1 - 576,3	504,7	499,6 (exo)	
	Resíduo (%)	1,92	-	-	-	
Rosinha	1 ^a	12,26	30 - 135,5	55,7	57,8 (endo)	
	(S)	-	135,5 - 257,9	-	-	
	2 ^a	67,51	257,9 - 389,8	311,9	290,2 (endo), 353,5 (exo), 389,1 (exo)	
	3 ^a	18,5	389,8 - 573,7	500,2	491,3 (exo)	
	Resíduo (%)	1,73	-	-	-	
Vermelho	1 ^a	9,24	30 - 130,1	69,51	72,9 (endo)	
	(S)	-	130,1 - 265,4	-	-	
	2 ^a	72,1	265,4 - 382,2	320,1	294,3 (endo), 324,7 (exo), 358,1 (exo)	
	3 ^a	17,7	382,2 - 559,8	504,76	494,6 (exo)	
	Resíduo (%)	0,96	-	-	-	

(S) estabilidade; Δm perda de massa (%); ΔT variação de temperatura (°C); T_p temperatura de pico.

A primeira perda de massa está associada à perda de água pelo fato de apresentar um pico endotérmico na curva DTA (Figura 9), característico de fusão. A perda ocorreu até temperaturas próximas a 140 °C. É possível observar uma similaridade entre esta perda de massa, com o teor de umidade obtido na

composição centesimal dos amidos (Tabela 6), com algumas variações devido à sensibilidade e precisão das análises.

Os amidos se mostraram estáveis até temperaturas próximas, porém inferiores a 300 °C. Após isso ocorreu mais uma perda de massa, chegando a 73 %, até aproximadamente 410 °C. A última perda de massa registrada chegou a 21 % para algumas amostras, até 600 °C, temperatura atingida no final da análise. Estas últimas duas perdas são caracterizadas por picos endo e exotérmicos nas curvas DTA.

Ao final da análise, o resíduo foi de em média 2,74 %, variando de 0,96 a 5,41 % para as amostras, superior ao teor de cinzas encontrado por meio da composição centesimal, que foi inferior a 0,1 %. Esta diferença pode ser explicada pela precisão das análises, uma vez que o teor de cinzas foi determinado em mufla, com condições de forno, circulação de ar e tempo de análise diferentes as da análise termogravimétrica.

O mesmo perfil de degradação, contendo três estágios de perda de massa, foi observado para amidos de diferentes fontes botânicas, como nos trabalhos de Oliveira et al. (2014) que avaliaram as diferenças entre o amido modificado hidroalcolicamente e nativo de milho ceroso, de Malucelli et al. (2015) que determinaram as propriedades térmicas e de pasta do amido poroso de milho ceroso, e no trabalho de Lacerda et al. (2014) que consideraram o amido obtido do caroço de abacate (*Persea americana*, Miller) nativo e modificado com hipoclorito de sódio. Granza et al. (2015) também obtiveram o mesmo perfil de degradação térmica dos amidos de feijão Carioca nativo e modificado por acetilação e hidroxipropilação. Os autores observaram que a modificação causa pequenas alterações no perfil de degradação, pois a modificação química introduz grupamentos nos polímeros de amilose e amilopectina, os quais possuem características de decomposição diferenciadas.

5.4.8 Difração de raios X (DRX)

Os padrões de difração são obtidos por meio da dispersão de raios pelos cristais presentes na amostra, sem alterações no comprimento de onda. Os raios X difratados por um cristal são primeiramente absorvidos pelos elétrons dos seus átomos, que reemitem a radiação em todas as direções, sem mudanças no comprimento de onda (ALBERS et al., 2002; DONNALD, 2004).

De um modo geral, conforme os padrões de difração de raios X, os amidos podem ser classificados em três grupos a partir dos picos de maior intensidade. Pertencem ao tipo A aqueles que apresentam picos em 15, 17, 18 e 23 °, ao tipo B em 5,6, 15, 17, 18 e 23 ° e ao tipo C quando apresentarem picos em 2 θ misturados de A e B. Os amidos de cereais geralmente são classificados como sendo do tipo A, enquanto os de raízes, tubérculos e aqueles de cereais com elevado teor de amilose são do tipo B; os de leguminosas são do tipo C (HOOVER et al., 2010; RUPOLLO et al., 2011; AMBIGAIPALAN et al., 2011; OVANDO-MARTÍNEZ et al., 2011; VANIER et al., 2012).

A hidratação dos grânulos e condições de análise pode influenciar na resolução dos padrões de difração e na classificação dos amidos nos tipos A, B ou C (DONNALD, 2004). Além disso, o tamanho e quantidade de cristais, que são influenciados pelo teor de amilose e amilopectina e de seus comprimentos de cadeia, pela orientação e interação das duplas hélices nas zonas cristalinas, também interferem nos padrões e no índice de cristalinidade (AMBIGAIPALAN et al., 2011; HOOVER et al., 2010; VANIER et al., 2012).

Os difratogramas de raios X dos amidos podem ser observados na Figura 10.

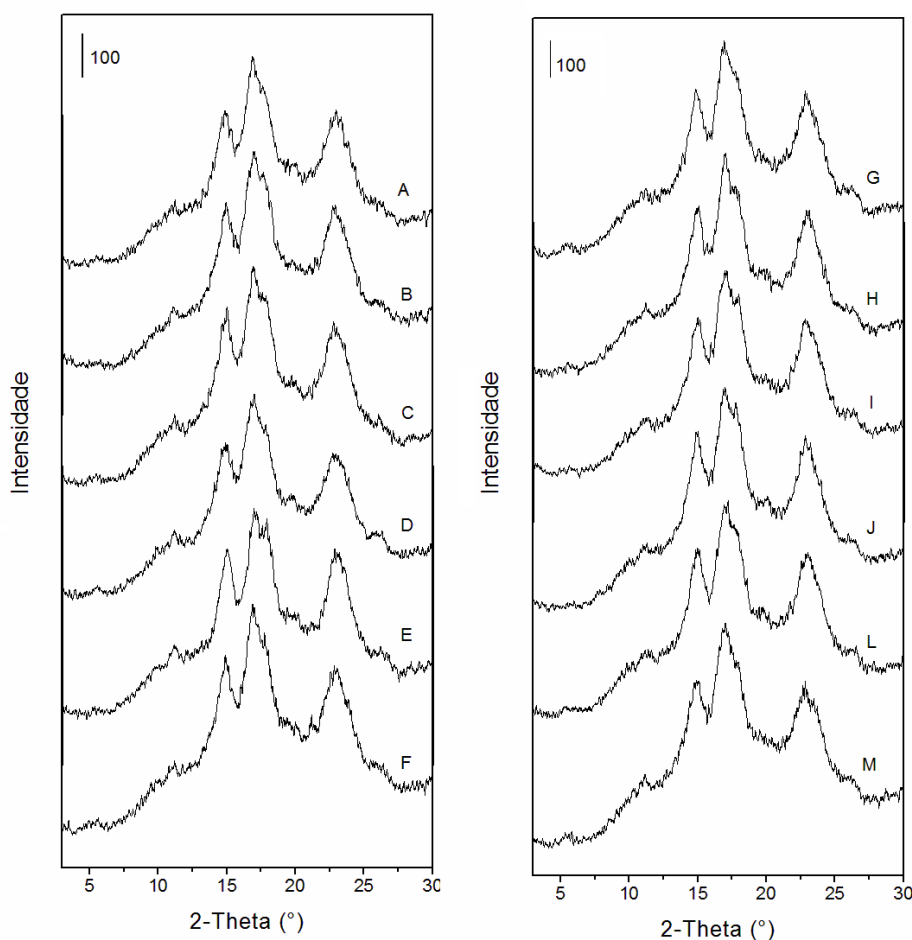


Figura 10 – Difratoformas de raios X para os amidos de feijão, sendo: A – Bolinha; B – Branco; C – Carioca; D – Cavalo; E – Fradinho; F – Jalo; G – Preto; H – BRS Esplendor; I – IPR Tuiuiú; J – Rajado; L – Rosinha; M – Vermelho.

O índice cristalinidade relativa foi determinado a partir das áreas total e dos picos dos difratogramas de raios X. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 14. As amostras apresentaram diferenças significativas (p -valor ANOVA $< 0,001$) para o índice de cristalinidade. O amido de feijão preto IPR Tuiuiú foi o que apresentou maior índice de cristalinidade.

Uma vez que as zonas amorfas e cristalinas são responsáveis pela estrutura do grânulo e de suas propriedades funcionais, pode se observar certa coerência entre os resultados do índice de cristalinidade e da entalpia obtida por meio do DSC (Tabela 12) com o teor de amilose (Tabela 6). Como por exemplo, o amido de feijão Vermelho que apresentou elevado teor de amilose, o que favorece menor índice de zonas cristalinas em sua estrutura, requerindo então menor energia para gelatinização. Enquanto que o amido de feijão Fradinho, contendo o maior teor de

amilopectina, o que favorece a formação de zonas cristalinas, apresentou a segunda maior cristalinidade, e consequentemente o maior ΔH para a gelatinização.

Tabela 14 – Resultados do índice de cristalinidade relativa (IC) dos amidos de feijão.

Amostra	IC(%)
Bolinha	31,6 $\pm$ 0,26 ^{fg}
Branco	33,2 $\pm$ 1,28 ^d
Carioca	32,6 $\pm$ 0,79 ^{de}
Cavalo	34,3 $\pm$ 0,57 ^c
Fradinho	35,2 $\pm$ 0,37 ^b
Jalo	32,3 $\pm$ 0,44 ^{def}
Preto	32,8 $\pm$ 0,25 ^{de}
BRS Esplendor	34,8 $\pm$ 0,03 ^{bc}
IPR Tuiuiú	37,3 $\pm$ 0,41 ^a
Rajado	31,2 $\pm$ 0,42 ^g
Rosinha	32,1 $\pm$ 0,15 ^{efg}
Vermelho	30,1 $\pm$ 0,32 ^h
p-valor*	0,828
p-valor**	<0,001

Valores médios $\pm$ desvio padrão. Dados com letras iguais na mesma coluna não são significativamente diferentes ($p < 0,05$) pelo teste de Fisher. * p -valor obtido pelo teste de homogeneidade de variâncias por Brown-Forsythe. ** p -valor obtido por ANOVA One-Way.

A cristalinidade relativa encontrada para os amidos feijões Carioca e IPR Tuiuiú (preto) foram de 33,0 % e 36,9 %, por Bedin (2014). Ambigaipalan et al. (2011) observaram variações de cristalinidade de 20,2 a 21,9 % para feijão fava (*Vicia faba*), 20,4 a 21,3 % para feijão preto e de 21,5 a 23,1 % para o feijão “Pinto bean”. Maaran et al. (2014) obtiveram uma variação de 19,9 a 26,5 % na cristalinidade para os amidos obtidos de diferentes variedades de feijão. Rupollo et al. (2011) reportaram cristalinidades de até 47,3% para amidos extraídos de feijões armazenados em diferentes condições de atmosfera. Hoover et al. (2010) observaram que a cristalinidade de amidos de leguminosas amiláceas pode variar de 17 a 34 %. Os autores citados visualizaram e classificaram os padrões de difração com o tipo C para os respectivos amidos.

Em um estudo de modificação do amido de feijão Carioca (*Phaseolus vulgaris*) com acetilação, Granza et al. (2015) classificaram o amido nativo como tipo A por apresentar picos nos ângulos de difração 2θ em 15 °, 18 ° e 23 ° e observaram que não houve mudanças nos padrões de difração após as modificações, uma vez

que o intervalo avaliado foi de 7° a $30^\circ 2\theta$. As cristalinidades relativas encontradas variaram de 22,2 a 27,6 %. Neste caso, a modificação só afetou as regiões amorfas do grânulo com a degradação dos polímeros de amilose, enquanto as regiões cristalinas permaneceram intactas. Vanier et al. (2012) identificaram mudanças no padrão de difração do amido de feijão com a modificação por oxidação com hipoclorito de sódio. Também foi observado um aumento da cristalinidade com uso do hipoclorito de sódio a 0,8% (IC = 44,47 %), em relação ao nativo (IC = 43,94 %) em decorrência da oxidação apenas da zona amorfa, porém quando se aumentou a concentração do hipoclorito, houve uma redução na cristalinidade devido à degradação da zona cristalina (IC = 41,1 e 37,9 % para as concentrações de 1 e 1,5 % de hipoclorito).

5.5 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOFILMES DE AMIDO DE FEIJÃO

5.5.1 Umidade, espessura, densidade e gramatura

Os filmes apresentaram diferenças significativas (p -valor ANOVA < 0,05) para os parâmetros avaliados. A umidade indica o teor de água presente no filme, que pode ser relacionado ao processo de secagem e absorção de umidade após ser armazenado no dessecador com umidade relativa próxima a 75 %. A umidade nos filmes chegou a teores próximos a 25 %. A menor umidade encontrada foi para o filme a base de amido obtido do feijão Carioca e a maior para o Rosinha. Os filmes a base do amido de feijão Bolinha, Cavalo, Fradinho, Jalo e BRS Esplendor apresentaram semelhanças em relação à quantidade de água presente. O mesmo foi observado para os filmes elaborados com amido de feijão IPR Tuiuiú, Rajado e Vermelho.

Os resultados obtidos para umidade, espessura, densidade e gramatura de filmes dos amidos de feijões são encontrados na Tabela 15.

Tabela 15 – Teor de umidade, espessura, gramatura e densidade dos filmes a base de amido de feijão.

Amostra	Umidade (%)	Espessura (mm)	Gramatura (g.m ⁻²)	Densidade (g.cm ⁻³)
Bolinha	19,28 ± 1,02 ^d	0,129 ± 0,01 ^{ab}	146,4 ± 1,36 ^{bc}	1,13 ± 0,04 ^{cd}
Branco	17,91 ± 0,55 ^{ef}	0,136 ± 0,04 ^{ab}	151,9 ± 7,24 ^b	1,18 ± 0,35 ^{cd}
Carioca	17,27 ± 1,15 ^f	0,141 ± 0,04 ^a	146,6 ± 3,88 ^{bc}	1,08 ± 0,24 ^d
Cavalo	19,35 ± 0,49 ^d	0,099 ± 0,01 ^c	146,3 ± 5,90 ^{bc}	1,49 ± 0,05 ^a
Fradinho	19,24 ± 0,33 ^d	0,128 ± < 0,01 ^{ab}	169,7 ± 3,88 ^a	1,33 ± 0,04 ^{abcd}
Jalo	19,16 ± 0,88 ^{de}	0,105 ± 0,01 ^c	128,2 ± 6,88 ^{de}	1,23 ± 0,10 ^{bcd}
Preto	21,83 ± 1,04 ^c	0,109 ± 0,01 ^{bc}	144,1 ± 5,66 ^{bcd}	1,33 ± 0,14 ^{abcd}
BRS Esplendor	19,24 ± 0,77 ^d	0,105 ± 0,02 ^c	151,2 ± 7,47 ^b	1,46 ± 0,17 ^{ab}
IPR Tuiuiú	23,33 ± 0,32 ^b	0,107 ± 0,01 ^{bc}	137,7 ± 7,27 ^{cde}	1,29 ± 0,11 ^{abcd}
Rajado	22,60 ± 0,52 ^{bc}	0,101 ± 0,01 ^c	128,4 ± 4,52 ^{de}	1,27 ± 0,08 ^{abcd}
Rosinha	25,52 ± 0,23 ^a	0,097 ± 0,01 ^c	139,3 ± 6,88 ^{cd}	1,44 ± 0,05 ^{ab}
Vermelho	23,42 ± 1,04 ^b	0,099 ± 0,01 ^c	135,6 ± 4,73 ^{de}	1,38 ± 0,06 ^{abc}
p-valor*	0,955	0,814	0,994	0,887
p-valor**	< 0,001	0,044	< 0,001	0,049

Valores médios ± desvio padrão. Dados com letras iguais na mesma coluna não são significativamente diferentes ($p < 0,05$) pelo teste de Fisher. * p -valor obtido pelo teste de homogeneidade de variâncias por Brown-Forsythe. ** p -valor obtido por ANOVA One-Way.

O glicerol, utilizado como agente plastificante, proporcionou mudanças na umidade dos filmes de amido de milho com alto teor de amilose, reportados em estudo realizado por Koch et al. (2010). Os autores observaram que filme sem glicerol apresentou a menor umidade, de 17,8 %, em relação ao que continha (22,8 %); o glicerol é um composto higroscópico e facilita a retenção de moléculas de água. Pauli et al. (2011) realizaram um estudo de produção e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de amido de mandioca oxidado e observaram um teor de umidade de 41,3 %. Bedin (2014) obteve teores de umidade de 16,89 % para o filme contendo amido de feijão Carioca e 22,85 % para o de feijão preto (IPR Tuiuiú).

Cano et al. (2015) avaliaram o teor de umidade durante o armazenamento de filmes contendo amido de ervilha, PVA (álcool polivinílico) e a mistura destes dois componentes. Foi observado que o teor de umidade dos filmes reduziu com o passar do tempo, no início a quantidade de água contida foi de 11,4 % para o filme contendo somente o amido de ervilha, 12,8 % para o filme com PVA e 8,03 % para a mistura dos dois componentes. No final do processo, as umidades foram de 8,7 %, 11,9 % e 7,06 %, respectivamente. Os autores justificaram que a umidade foi menor

para o filme contendo a mistura do amido de ervilha com PVA pelo fato de que houve formação de ligações de hidrogênio entre os dois polímeros, o que reduziu a capacidade de absorção de água.

Em outro estudo realizado por Cano et al. (2014) foi observado que os filmes a base de amidos de ervilha, batata e mandioca também obtiveram uma redução do teor de umidade após cinco semanas de armazenamento. Isto indica que os filmes tendem a atingir um equilíbrio com a umidade relativa do ambiente onde está armazenado. A perda de água provoca uma maior agregação das cadeias na região amorfa, acarretando mudanças nas propriedades ópticas, mecânicas e de barreira. Os filmes que continham amido de ervilha e batata ainda apresentaram teores de umidade maiores em relação ao com mandioca, o fato está associado à cristalinidade do grânulo, uma vez que as moléculas de água possuem interação maior com as zonas cristalinas em relação às amorfas.

Os filmes elaborados a partir dos amidos obtidos de doze tipos de feijão apresentaram espessuras significativamente diferentes (p -valor ANOVA $< 0,05$) quando comparados entre si. O filme contendo amido de feijão Rosinha apresentou a menor espessura, enquanto o com amido de feijão Carioca obteve a maior. Alguns filmes apresentaram espessuras semelhantes.

Henrique; Cereda e Sarmento (2008) obtiveram espessuras variando de 0,06 a 0,12 mm para os filmes elaborados a partir de amidos modificados de mandioca, e constataram que o filme de PVC de baixa densidade apresentava espessura menor, de 0,02 mm, quando comparado. A espessura obtida por Pauli et al. (2011), do filme elaborado a partir de amido de mandioca oxidado foi de 0,08 mm. Matta et al. (2011) determinaram a espessura para filmes de amido de ervilha contendo goma xantana e glicerol, sendo que a menor espessura foi a do filme contendo apenas amido, de 0,055 mm e a maior para o que continha 5 % de amido e 20 % de glicerol, de 0,098 mm. Os autores também afirmaram que a espessura foi maior quanto mais elevado era o teor de amido e de glicerol na solução filmogênica. Bedin (2014) obteve uma espessura média de 0,08 mm para os filmes elaborados de amido de feijão Carioca, preto (IPR Tuiuiú), batata doce, mandioca e misturas destes amidos.

Os filmes elaborados a base de amido de pinhão nativo e hidrolisados com 1 e 3 mL de ácido clorídrico (HCl 36 %) apresentaram espessuras de 0,32, 0,19 e 0,22 mm respectivamente, no trabalho de Luchese et al. (2015). A espessura do filme contendo o amido nativo foi maior devido ao fato de apresentar maior teor de amilose, que não foi hidrolisada pelo ácido. Dai et al. (2015) obtiveram espessuras variando de 0,148 a 0,162 mm para os filmes elaborados a partir de amido de milho, reforçados com nanopartículas de amido de inhame.

A espessura dos filmes influencia diretamente as propriedades de barreira e mecânicas, além do desempenho conforme aplicação. Ela deve ser controlada para obter um material uniforme e facilitar a comparação com outros resultados. A espessura é fortemente influenciada pela natureza do material da qual o filme é elaborado, conforme o tipo de plastificante adicionado e a técnica empregada no preparo dos filmes (HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO, 2008; PAULI et al., 2011; LUCHESE et al., 2015).

A gramatura é dada em função da razão do peso pela área conhecida do filme, e está diretamente associada à resistência mecânica dos filmes. Foram observadas gramaturas de até 170 g.m^{-2} para os filmes de amido de feijão, sendo que os elaborados a partir do amido do Cavalo e Rajado apresentaram as menores e os do BRS Esplendor, Branco e Fradinho obtiveram as maiores.

Henrique; Cereda e Sarmento (2008) observaram gramaturas variando de 200 a 500 g.m^{-2} para os diferentes filmes de amido de mandioca modificados, enquanto que um filme de PVC (policloreto de vinila) apresentou gramatura de aproximadamente 41 g.m^{-2} . Pauli et al. (2011) obtiveram $114,5 \text{ g.m}^{-2}$ de gramatura para o filme elaborado a partir de amido de mandioca oxidado. Para os filmes elaborados com amido de feijão Carioca e preto (IPR Tuiuiú), por Bedin (2014), as gramaturas foram de 93,57 e $92,66 \text{ g.m}^{-2}$.

Os filmes de amido de feijão apresentaram densidades com diferenças significativas ($p\text{-valor ANOVA} < 0,05$) entre si. Foi observada uma variação de 1,0 a $1,5 \text{ g.cm}^{-3}$, sendo que o filme elaborado a partir do amido de feijão Carioca obteve a menor densidade, enquanto os de feijão Rosinha, BRS Esplendor e Cavalo apresentaram as maiores. Dias et al. (2010) obtiveram, para os filmes elaborados com amido ou farinha de arroz, densidades variando de 1,13 a $1,40 \text{ g.cm}^{-3}$. Bedin

(2014) determinou densidades de $1,15 \text{ g.cm}^{-3}$ para o filme elaborado a partir de amido de feijão Carioca e $0,96 \text{ g.cm}^{-3}$ para o de feijão preto (IPR Tuiuiú).

5.5.2 Microscopia da superfície dos filmes (FEG)

Por meio da microscopia eletrônica de varredura com efeito de campo (FEG) foi possível fazer imagens da superfície dos filmes, que podem ser vistas na Figura 11.

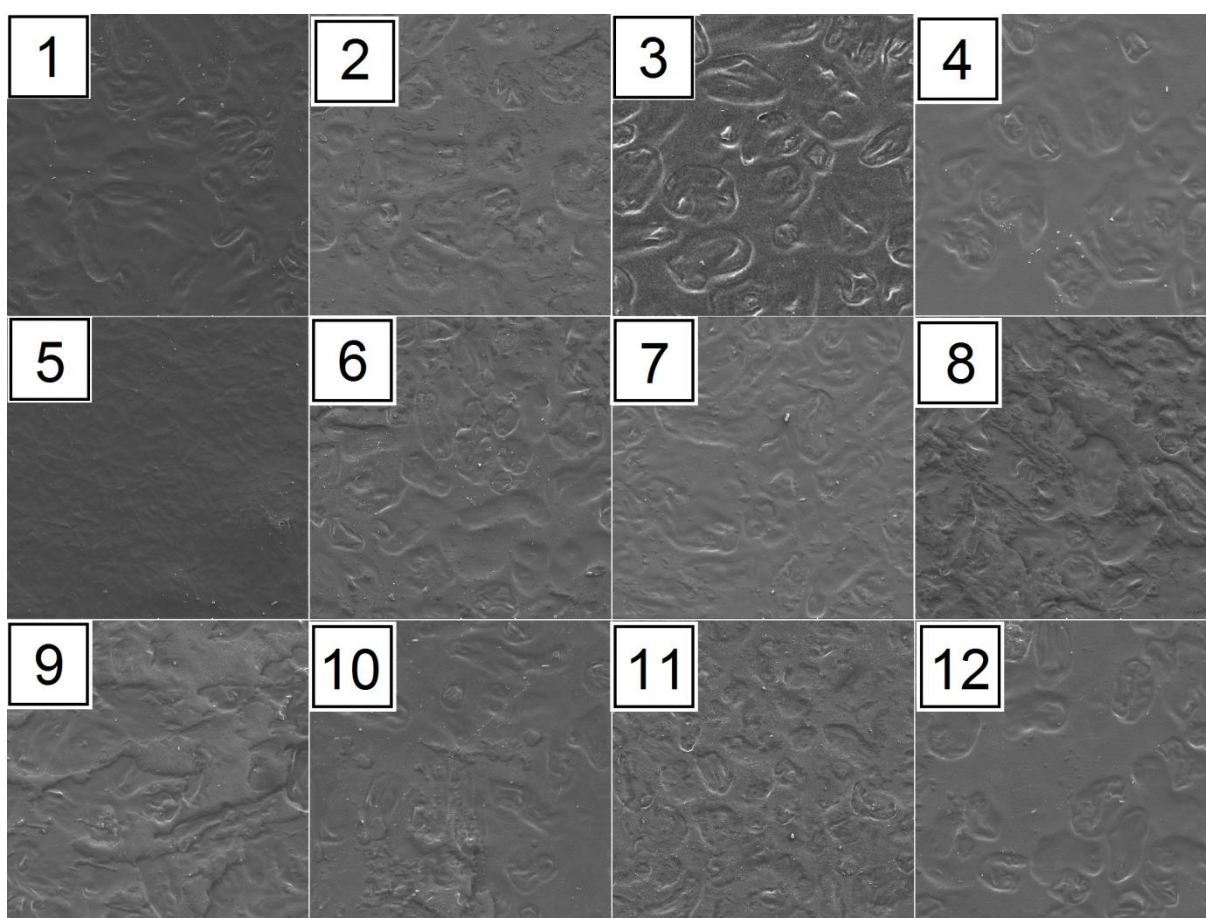


Figura 11 – Visualização da superfície dos filmes, sendo: 1 – Bolinha; 2 – Branco; 3 – Carioca; 4 – Cavalo; 5 – Fradinho; 6 – Jalo; 7 – Preto; 8 – BRS Esplendor; 9 – IPR Tuiuiú; 10 – Rajado; 11 – Rosinha; 12 – Vermelho (Ampliação de 500x).

As superfícies dos filmes se mostraram irregulares, apresentando-se como um arranjo desordenado formados pelos grânulos inchados e seus fragmentos, assim como observado no trabalho de Matta et al. (2011a), em filmes de amido de ervilha adicionados de goma xantana e glicerol. Os autores justificaram este fato que

devido a evaporação da água, boa parte dos grânulos expandidos são agregados ao acaso e compactados para compor os filmes durante a secagem.

Nos trabalhos de Pauli et al. (2011) e Bedin (2014) a visualização das superfícies dos filmes foi feita por microscopia de força atômica, que também permite determinar a rugosidade dos filmes. Pauli et al. (2011) observaram que a oxidação do amido de mandioca proporcionou redução da presença de grânulos e fragmentos nos filmes, e assim obteve filmes mais lisos e homogêneos. Bedin (2014) também observou a presença de grânulos de amido não gelatinizados nos filmes, e determinou a rugosidade dos filmes, que variou de 17 a 370 nm. O filme elaborado somente com amido de feijão preto IPR Tuiuiú apresentou maior rugosidade em relação ao com amido de feijão Carioca.

Muller; Laurindo e Yamashita (2009) observaram superfícies lisas e homogêneas, para os filmes a base de amido com adição de fibras de celulose, evidenciando que as fibras foram bem incorporadas entre as cadeias de amido. Os filmes a base de amido de ervilha adicionados de PVA como plastificante também apresentaram superfícies homogêneas e lisas, sem a presença de grânulos não gelatinizados, no trabalho de Cano et al. (2015).

As superfícies avaliadas microscopicamente no presente trabalho são referentes à parte que não ficou em contato com a placa durante o processo de elaboração dos filmes. A superfície que ficou em contato com a placa no processo de “*casting*” apresentou-se com aparência mais lisa e homogênea, visivelmente, o que pode ter interferido nas imagens obtidas durante a análise e nas comparações com outros estudos.

5.5.3 Solubilidade dos filmes em água

Os filmes elaborados a partir do amido de feijão apresentaram-se inteiros, enrolados e mais opacos após 24 h. Os resultados da solubilidade de água apresentaram diferenças significativas (p-valor ANOVA < 0,001). Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 16.

Tabela 16 – Resultados para a solubilidade dos filmes elaborados com amido de feijão.

Amostra	Solubilidade (%)
Bolinha	18,8 ± 0,22 ^c
Branco	19,3 ± 1,19 ^c
Carioca	19,9 ± 1,21 ^c
Cavalo	18,6 ± 1,03 ^c
Fradinho	15,1 ± 0,29 ^d
Jalo	23,3 ± 1,62 ^b
Preto	23,2 ± 1,18 ^b
BRS Esplendor	22,4 ± 0,59 ^b
IPR Tuiuiú	25,2 ± 1,69 ^a
Rajado	23,4 ± 0,09 ^b
Rosinha	23,7 ± 0,30 ^{ab}
Vermelho	22,3 ± 1,07 ^b
p-valor*	0,808
p-valor**	< 0,001

Valores médios ± desvio padrão. Dados com letras iguais na mesma coluna não são significativamente diferentes ($p < 0,05$) pelo teste de Fisher. * p -valor obtido pelo teste de homogeneidade de variâncias por Brown-Forsythe. ** p -valor obtido por ANOVA *One-Way*.

O filme elaborado com amido de feijão Fradinho foi o que apresentou a menor solubilidade em água, seguido dos com amido de feijão Cavalo, Bolinha, Branco, Carioca, que não diferiram entre si. Os filmes que continham amido dos feijões Vermelho, BRS Esplendor, Preto, Jalo, Rajado e Rosinha também não diferiram. O filme que apresentou a maior solubilidade em água foi aquele obtido com amido do feijão IPR Tuiuiú.

A avaliação da solubilidade dos filmes apresenta fundamental importância na determinação da sua aplicação, pois está relacionada à sua degradabilidade. O agente plastificante sua concentração também podem afetar na solubilidade dos biofilmes, conforme sua capacidade de interação com a água. Como exemplo o glicerol, que quando adicionado interage com a matriz do filme, aumentando o espaço entre as cadeias poliméricas, facilitando a migração de água no filme e assim aumenta a solubilidade (PAULI et al., 2011; MATTA et al., 2011; LUCHESE et al., 2015).

Pauli et al. (2011) obtiveram 41 % de solubilidade para o filme elaborado a partir de amido de mandioca oxidado. A solubilidade dos filmes biodegradáveis com amido de ervilha, avaliado por Matta et al. (2011), foi menor quando somente a

goma xantana foi adicionada, de 3,14 %, enquanto que quando havia glicerol a solubilidade foi maior, de aproximadamente 18%. Cano et al. (2015), que também estudaram filmes biodegradáveis elaborados com amido de ervilha, porém com PVA (álcool polivinílico), observaram que a solubilidade em água para o filme com a mistura de amido de ervilha e PVA foi menor em relação aos filmes com os polímeros puros, justificando que pode ter ocorrido um decréscimo no caráter hidrofílico da matriz, afetando diretamente na solubilidade do filme. Bedin (2014) obteve solubilidades de 28,9 e 29,5 % para filmes a base de amido de feijão Carioca e preto (IPR Tuiuiú), respectivamente. A autora também observou que a solubilidade para filmes elaborados com amido de batata doce (49 %) e mandioca (36 %) foi superior aos de feijão, e quando o filme foi elaborado a partir de uma mistura destes amidos, a solubilidade foi variável conforme as proporções adicionadas.

Luchese et al. (2015) reportaram que filme elaborado com amido de pinhão nativo mostrou menor solubilidade, de 18,7 %, em relação aos com amido hidrolisado com 1 e 3 mL de HCl, que foram de 49,3 e 68,9 %, respectivamente. Os autores sugerem possíveis aplicações para estes filmes, sendo que o filme contendo amido nativo e hidrolisado com 1 mL de HCl poderia servir de embalagem para bolo e pães doces, enquanto que o que obteve a maior solubilidade (amido de pinhão nativo hidrolisado com 3 mL de HCl) poderia ser aplicado como revestimento de frutas e vegetais, devido a sua facilidade para ser removido por lavagem.

5.5.4 Grau de intumescimento

O intumescimento dos filmes está relacionado ao grau de hidratação, que resulta da difusão das moléculas do solvente, ou solução para o interior da fase polimérica, onde ocorre uma acomodação e resulta no inchamento da amostra (Bunhak et al., 2007). Os resultados do grau de intumescimento, nos pH 1,8 e 8,0, dos filmes elaborados com amido de feijão são encontrados nas Tabela 17 e Tabela 18.

Tabela 17 – Grau de intumescimento (%) dos filmes elaborados com amidos de feijão, para a solução com pH 1,8.

Amostra	Tempo de intumescimento (min)			
	1	5	30	60
Bolinha	123,6 ± 11,05 ^{bcd}	156,6 ± 11,25 ^{ab}	202,3 ± 4,94 ^a	214,4 ± 17,37 ^a
Branco	139,0 ± 18,26 ^{ab}	158,8 ± 13,66 ^{ab}	177,8 ± 9,29 ^{bc}	194,4 ± 9,19 ^{bcd}
Carioca	141,6 ± 5,85 ^a	156,9 ± 3,78 ^{ab}	169,4 ± 8,48 ^{cd}	190,5 ± 1,40 ^{cde}
Cavalo	123,7 ± 9,09 ^{bcd}	151,4 ± 2,71 ^{abc}	164,7 ± 2,66 ^{de}	197,2 ± 4,90 ^{bcd}
Fradinho	121,8 ± 14,18 ^{cd}	159,4 ± 6,66 ^a	187,5 ± 14,98 ^b	206,2 ± 9,01 ^{ab}
Jalo	130,4 ± 7,60 ^{abc}	143,4 ± 7,24 ^{cde}	168,9 ± 4,42 ^{cd}	186,6 ± 4,59 ^{de}
Preto	127,6 ± 7,24 ^{abcd}	148,2 ± 5,08 ^{abc}	173,6 ± 7,60 ^{cd}	200,4 ± 1,85 ^{bc}
BRS Esplendor	123,8 ± 5,78 ^{bcd}	143,4 ± 2,89 ^{cde}	161,1 ± 6,48 ^{de}	189,5 ± 4,68 ^{cde}
IPR Tuiuiú	114,8 ± 9,63 ^{cde}	146,8 ± 11,39 ^{abcd}	166,2 ± 8,02 ^{cde}	194,5 ± 3,56 ^{bcd}
Rajado	123,5 ± 4,73 ^{bcd}	146,2 ± 7,27 ^{bcd}	163,9 ± 6,12 ^{de}	193,3 ± 3,47 ^{cde}
Rosinha	101,8 ± 1,15 ^e	132,0 ± 4,22 ^e	156,2 ± 2,12 ^e	184,4 ± 4,82 ^e
Vermelho	113,7 ± 11,17 ^{de}	135,1 ± 4,53 ^{de}	161,3 ± 4,45 ^{de}	187,2 ± 1,98 ^{de}
p-valor*	0,822	0,903	0,816	0,637
p-valor**	0,004	0,002	<0,001	<0,001

Valores médios ± desvio padrão. Dados com letras iguais na mesma coluna não são significativamente diferentes ($p < 0,05$) pelo teste de Fisher. * p -valor obtido pelo teste de homogeneidade de variâncias por Brown-Forsythe. ** p -valor obtido por ANOVA One-Way.

Tabela 18 – Grau de intumescimento (%) dos filmes elaborados com amidos de feijão, para a solução com pH 8,0.

Amostra	Tempo de intumescimento (min)			
	1	5	30	60
Bolinha	78,6 ± 4,23 ^{de}	130,5 ± 15,09 ^{bc}	155,3 ± 6,39 ^e	204,8 ± 17,53 ^{cd}
Branco	80,2 ± 5,85 ^d	129,3 ± 1,07 ^{bc}	173,4 ± 0,96 ^d	215,9 ± 8,01 ^c
Carioca	71,6 ± 1,29 ^{ef}	121,2 ± 3,64 ^c	182,6 ± 3,76 ^c	245,2 ± 7,55 ^b
Cavalo	80,0 ± 4,90 ^d	138,9 ± 13,08 ^b	171,6 ± 1,44 ^d	220,9 ± 11,95 ^c
Fradinho	78,1 ± 6,01 ^{de}	128,2 ± 14,69 ^{bc}	191,9 ± 4,65 ^b	245,7 ± 17,37 ^b
Jalo	100,5 ± 5,53 ^a	161,7 ± 5,98 ^a	204,8 ± 6,71 ^a	254,6 ± 7,96 ^{ab}
Preto	65,3 ± 5,94 ^f	118,2 ± 6,37 ^{cd}	172,6 ± 2,75 ^d	210,4 ± 11,96 ^c
BRS Esplendor	83,4 ± 3,34 ^{cd}	131,5 ± 8,59 ^{bc}	191,1 ± 2,04 ^{bc}	264,9 ± 6,45 ^a
IPR Tuiuiú	95,9 ± 1,48 ^{ab}	154,4 ± 2,16 ^a	203,5 ± 5,30 ^a	270,4 ± 8,91 ^a
Rajado	89,1 ± 3,45 ^{bc}	106,3 ± 6,85 ^{de}	154,0 ± 9,55 ^e	211,9 ± 5,37 ^c
Rosinha	78,4 ± 4,40 ^{de}	103,7 ± 7,56 ^{de}	155,0 ± 4,67 ^e	219,4 ± 7,51 ^c
Vermelho	78,5 ± 6,64 ^{de}	100,6 ± 6,59 ^e	135,9 ± 6,80 ^f	193,8 ± 4,02 ^d
p-valor*	0,973	0,794	0,851	0,977
p-valor**	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001

Valores médios ± desvio padrão. Dados com letras iguais na mesma coluna não são significativamente diferentes ($p < 0,05$) pelo teste de Fisher. * p -valor obtido pelo teste de homogeneidade de variâncias por Brown-Forsythe. ** p -valor obtido por ANOVA One-Way.

As amostras de filmes apresentaram diferenças significativas em todos os tempos de intumescimento (p -valor ANOVA $< 0,05$) e para ambos os valores de pH. Também foi possível observar que quanto maior foi o tempo, maior o intumescimento (Figura 12).

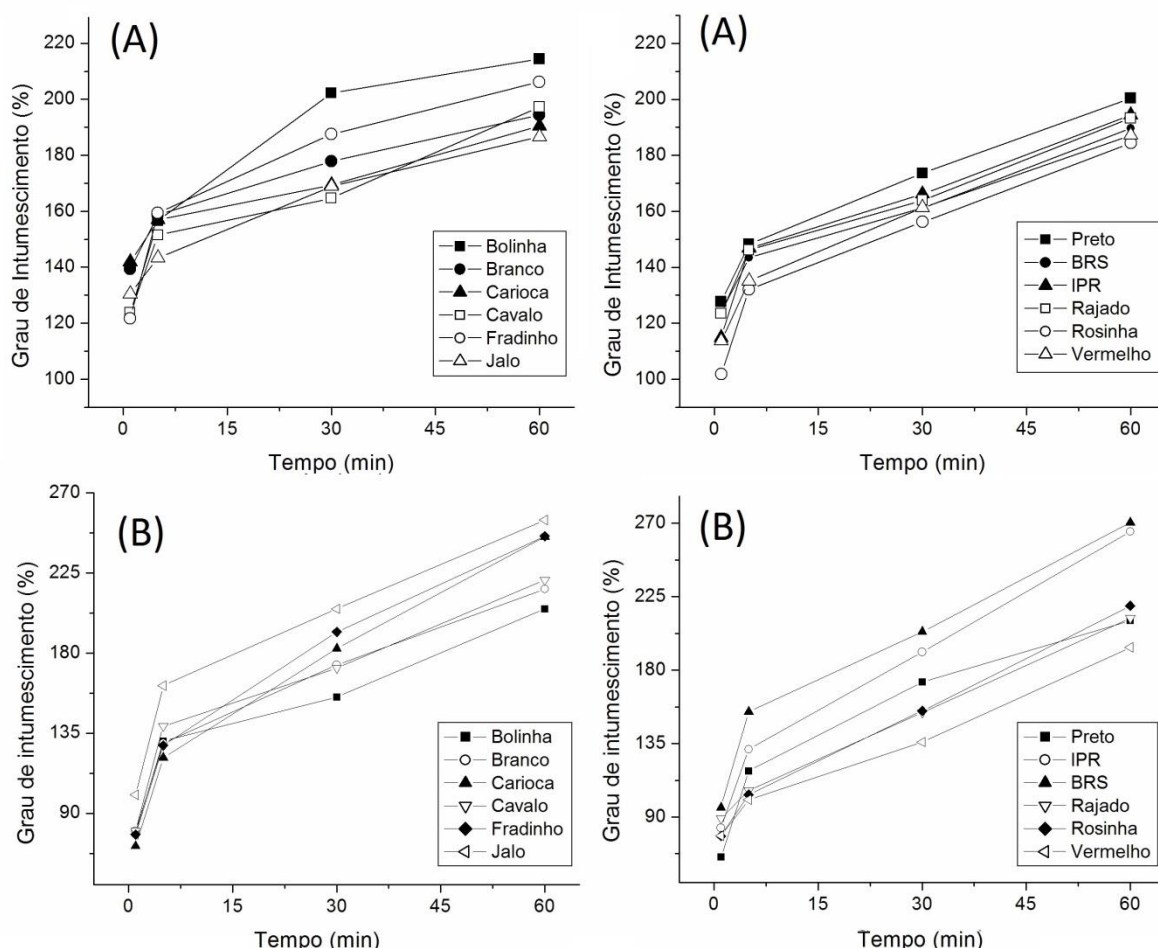


Figura 12 – Grau de intumescimento (%) em função do tempo, sendo (A) para solução de HCl com pH 1,8 e (B) para a solução de bicarbonato de sódio com pH 8,0.

Os filmes apresentaram menor intumescimento quando submersos em solução de bicarbonato de sódio com pH 8,0, para o tempo de um min, porém em 60 min, nesta mesma solução, os filmes apresentaram intumescimento maior em relação aos tratados com solução pH 1,8.

Para os filmes elaborados com amido de mandioca oxidado, no trabalho de Pauli et al. (2011), também foi observado um aumento gradual do intumescimento conforme maior era o tempo de exposição. Os autores também verificaram que o pH da solução não teve efeito sobre os valores de intumescimento até o tempo de 30

min, porém após 60 min o filme apresentou maior intumescimento para o pH 8,0. O intumescimento observado foi sempre maior que 100 %, indicando que o filme absorveu uma quantidade de água maior que a sua própria massa.

5.5.5 Permeabilidade ao vapor d'água

A permeabilidade ao vapor d'água está relacionada à passagem de vapor pelo filme. Os resultados obtidos para os filmes elaborados a partir de amido de feijão podem ser vistos na Tabela 19.

Tabela 19 – Resultados da avaliação da permeabilidade ao vapor d'água dos filmes.

Amostra	Permeabilidade (g.Pa ⁻¹ .s ⁻¹ .m ⁻¹)
Bolinha	4,57E-11 ± 1,79E-12 ^c
Branco	4,70E-11 ± 7,00E-13 ^c
Carioca	5,54E-11 ± 4,84E-12 ^a
Cavalo	5,16E-11 ± 2,24E-12 ^b
Fradinho	4,55E-11 ± 2,23E-12 ^c
Jalo	5,38E-11 ± 1,02E-12 ^{ab}
Preto	3,95E-11 ± 1,41E-12 ^d
BRS Esplendor	3,95E-11 ± 1,51E-12 ^d
IPR Tuiuiú	3,75E-11 ± 1,43E-12 ^{de}
Rajado	3,50E-11 ± 1,15E-12 ^f
Rosinha	4,49E-11 ± 7,84E-13 ^c
Vermelho	4,55E-11 ± 1,51E-12 ^c
p-valor*	0,587
p-valor**	< 0,001

Valores médios ± desvio padrão. Dados com letras iguais na mesma coluna não são significativamente diferentes ($p < 0,05$) pelo teste de Fisher. * p -valor obtido pelo teste de homogeneidade de variâncias por Brown-Forsythe. ** p -valor obtido por ANOVA One-Way.

Os filmes elaborados com amido de feijão Carioca apresentaram a maior permeabilidade. Apesar das amostras possuírem diferenças significativas (p -valor ANOVA < 0,001), algumas apresentaram semelhanças pelo teste de comparação de médias, como os filmes contendo amido de feijão Bolinha, Branco, Fradinho,

Rosinha e Vermelho. Os filmes com os amidos dos feijões pretos Preto, BRS Esplendor e IPR Tuiuiú também apresentaram permeabilidade ao vapor d'água estatisticamente similares.

Os filmes contendo amido de feijão Carioca e preto da cultivar IPR Tuiuiú apresentaram permeabilidades inferiores quando comparados aos elaborados com os mesmos tipos de amido de feijão no estudo de Bedin (2014), que obteve permeabilidade ao vapor d'água de $2,76\text{E-}10$ e $2,17\text{E-}10 \text{ g.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-1}$, respectivamente. Pauli et al. (2011) obtiveram permeabilidade de $1,613\text{E-}9 \text{ kg.dia}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ para filme elaborado com amido de mandioca oxidado a 0,8 % com cloro ativo. O filme de PVC comercial apresentou-se significativamente diferente dos filmes elaborados com amido de mandioca modificados, quando comparados no trabalho de Henrique; Cereda e Sarmento (2008), que ainda verificaram a influência da espessura e da presença de poros na permeabilidade.

O aumento da concentração de glicerol nos filmes do trabalho de Matta et al. (2011) causou aumento da permeabilidade, devido à sua capacidade de interação com a água. Os autores também observaram que os filmes sem a adição de um plastificante (glicerol) apresentaram alta permeabilidade, o que pode ter ocorrido pela presença de fissuras e poros. O filme elaborado com álcool polivinílico (PVA), por Cano et al. (2015), apresentou menor permeabilidade quando comparado a filmes que continham amido, uma vez que o PVA não é de natureza hidrofílica, reduzindo sua capacidade de interação com água.

A permeabilidade ao vapor d'água é influenciada pela espessura, presença de poros, gramatura, tipo e concentração do agente plastificante no filme, e pelas condições de umidade e temperatura do ambiente (BERTUZZI et al., 2007; HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO, 2008; MATTA et al., 2011). O conhecimento deste parâmetro é fundamental para determinar a aplicação dos filmes biodegradáveis.

5.5.6 Opacidade dos filmes

A opacidade dos filmes é dada pela razão entre a absorbância a 600 nm e a espessura. Deste modo, pode-se afirmar que a transparência é inversamente

proporcional a espessura dos filmes. Os resultados obtidos para a opacidade são encontrados na Tabela 20.

Tabela 20 – Opacidade dos filmes elaborados a partir do amido de feijão.

Amostra	Opacidade ($ABS_{600}.mm^{-1}$)
Bolinha	$3,10 \pm 0,21^c$
Branco	$3,06 \pm 0,20^c$
Carioca	$4,01 \pm 0,24^d$
Cavalo	$2,32 \pm 0,18^d$
Fradinho	$1,25 \pm 0,07^e$
Jalo	$3,35 \pm 0,20^c$
Preto	$3,29 \pm 0,22^c$
BRS Esplendor	$3,09 \pm 0,19^c$
IPR Tuiuiú	$4,62 \pm 0,07^a$
Rajado	$3,91 \pm 0,23^b$
Rosinha	$3,17 \pm 0,15^c$
Vermelho	$2,23 \pm 0,02^d$
p-valor*	0,996
p-valor**	< 0,001

Valores médios $\pm$ desvio padrão. Dados com letras iguais na mesma coluna não são significativamente diferentes ($p < 0,05$) pelo teste de Fisher. *p-valor obtido pelo teste de homogeneidade de variâncias por Brown-Forsythe. **p-valor obtido por ANOVA One-Way.

Os filmes elaborados a partir de amido de feijão e glicerol apresentaram diferenças estatísticas (p-valor ANOVA < 0,001) nos resultados obtidos para opacidade. O filme elaborado a partir do amido de feijão Fradinho foi o que apresentou a menor opacidade e maior transparência, enquanto o que continha amido de feijão IPR Tuiuiú foi o que obteve a maior opacidade. Os filmes com amido de feijão Bolinha, Branco, Jalo, Preto, BRS Esplendor e Rosinha apresentaram semelhanças estatísticas em suas opacidades. A presença de semelhanças também foi observada para os com amido do feijão Carioca e Rajado, e do Cavalo e Vermelho.

Os amidos de tuberosas, como a batata doce e mandioca, conferiram maior transparência aos filmes, quando comparadas aos elaborados com amido de feijão no trabalho de Bedin (2014). A autora também observou que quando os filmes foram elaborados com amido de feijão Carioca, apresentaram maiores opacidades quando comparados aos feitos a partir de amido de feijão IPR Tuiuiú. E o filme elaborado

com a mistura de amido de mandioca e feijão Carioca foi o que apresentou a maior opacidade.

O emprego de nanopartículas de amido de inhame em filmes a base de amido de milho proporcionaram um aumento na opacidade, conforme maior era a concentração das nanopartículas. Dai et al. (2015) justificaram este efeito pelo fato de que as nanopartículas foram bem incorporadas nos espaços do filme, impedindo a transmitância da luz. A transparência ou opacidade fornece informações sobre o tamanho das partículas e como estão dispersas dentro da matriz do filme, pois interferem na transmissão da luz visível, conferindo aos filmes características mais opacas, ou transparentes.

Yoon (2015), que avaliou filmes elaborados a partir de amido de batata *cross-linked* com diferentes plastificantes (glicerol, PVA, xilitol e ácido ascórbico), observou que os que continham ácido ascórbico apresentaram menor transmitância de luz quando comparados aos demais. Deste modo, estes filmes eram claros o suficiente para serem utilizados como embalagens ou materiais de revestimento. O autor ainda relata que além da transparência ou opacidade, os filmes biodegradáveis também devem proteger contra os efeitos de luz ultravioleta e radiação.

5.5.7 Propriedades mecânicas

Os filmes de amido devem resistir às tensões e condições a que serão submetidos conforme sua aplicação. Estes filmes são sensíveis a umidade relativa do ambiente, podendo vir a enrolar ou dobrar espontaneamente, tendo suas propriedades alteradas. As propriedades mecânicas dos filmes podem ser melhoradas com a adição de agentes plastificantes e outros polímeros, que proporcionam mudanças nas interações intermoleculares e no empacotamento dos polímeros de amilose durante a retrogradação, conferindo maior maleabilidade, resistência, entre outras características ao filme (MULLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2009; VIEIRA et al., 2012; PEELMAN et al., 2013).

Para a realização dos ensaios mecânicos, os filmes foram previamente preparados com 25 mm de largura de 100 mm de comprimento. Porém, a interação entre a fita crepe e o filme não permitiu a deformação, havendo o rompimento do

filme na junção com a fita. Devido a isto, os corpos de prova foram cortados em formato de gravata, conforme mostrado na Figura 13, obedecendo à distância requerida entre as garras e intervalo de largura estabelecida pela norma ASTM D882 (2012).



Figura 13 – Corpos de prova para o ensaio mecânico.

A resistência máxima à tração e a elongação máxima até a ruptura, obtidas dos ensaios mecânicos com os filmes elaborados com amidos de feijão, estão expressos na Tabela 21.

Tabela 21 – Resultados da resistência máxima a tração e elongação máxima até o momento da ruptura dos filmes biodegradáveis a base de amido de feijão.

Amostra	Resistência máxima a tração (MPa)	Elongação (%)
Bolinha	$7,44 \pm 0,44^{de}$	$25,7 \pm 2,34^{bcd}$
Branco	$8,21 \pm 0,60^{cd}$	$25,2 \pm 2,74^{bcd}$
Carioca	$6,59 \pm 0,30^e$	$23,2 \pm 3,98^{cd}$
Cavalo	$8,22 \pm 0,30^{cd}$	$26,5 \pm 2,98^{abc}$
Fradinho	$8,21 \pm 0,66^{cd}$	$28,9 \pm 7,86^{ab}$
Jalo	$9,05 \pm 1,60^{bc}$	$20,7 \pm 5,95^d$
Preto	$11,46 \pm 1,05^a$	$27,5 \pm 4,86^{abc}$
BRS Esplendor	$11,44 \pm 0,55^a$	$27,5 \pm 4,86^{abc}$
IPR Tuiuiú	$11,28 \pm 1,53^a$	$30,8 \pm 2,49^a$
Rajado	$11,10 \pm 0,70^a$	$26,9 \pm 3,00^{abc}$
Rosinha	$10,02 \pm 0,47^b$	$28,9 \pm 4,82^{ab}$
Vermelho	$8,71 \pm 0,78^c$	$23,8 \pm 3,30^{cd}$
p-valor*	0,003	0,139
p-valor**	< 0,001	0,014

Valores médios $\pm$ desvio padrão. Dados com letras iguais na mesma coluna não são significativamente diferentes ($p < 0,05$) pelo teste de Fisher. *p-valor obtido pelo teste de homogeneidade de variâncias por Brown-Forsythe. **p-valor obtido por ANOVA One-Way/Welch.

Os resultados da resistência máxima a tração não seguiram uma distribuição normal (p-valor Brown-Forsythe $< 0,05$), porém apresentam diferenças significativas pelo teste de Welch (p-valor $< 0,001$). Os filmes elaborados com amido de feijão Preto, BRS Esplendor, IPR Tuiuiú e Rajado foram os que apresentaram as maiores resistências, de aproximadamente 11 MPa, e também obtiveram similaridade estatística pelo teste de comparação de médias. O filme que obteve a menor resistência foi o que continha amido de feijão Carioca, enquanto os demais apresentaram resistências variando de 7,44 a 10,02 MPa.

O filme biodegradável contendo amido de feijão Jalo foi o que obteve a menor alongação até a ruptura, enquanto o com amido de feijão IPR Tuiuiú apresentou a maior alongação. Os demais apresentaram alongações máximas variando de 23,2 a 28,9 %. A presença de bolhas em alguns filmes, devido à incorporação de ar durante o preparo, pode ter afetado as propriedades mecânicas dos filmes.

Bedin (2014) também verificou as propriedades mecânicas de filmes elaborados com os amidos de feijão Carioca e preto IPR Tuiuiú, além de filmes com amido de mandioca, de batata doce e misturas ternárias destes amidos. A autora obteve resistências a tração de 6,20, 5,52, 2,90 e 7,20 MPa e alongações máximas na ruptura de 22,4, 23,6, 42,7, 26,7 % em média, para os filme com amido de feijão Carioca, de feijão preto IPR Tuiuiú, de mandioca e batata doce respectivamente. Enquanto que os filmes elaborados com as misturas em diferentes proporções dos amidos, obtiveram comportamentos intermediários aos com os amidos puros.

O tempo de armazenamento pode influenciar as propriedades mecânicas dos filmes elaborados, como visto por Cano et al. (2015). No estudo, os autores relataram que após cinco semanas, os filmes que continham amido de ervilha e a mistura de amido e PVA (álcool polivinílico), acondicionados em umidade relativa de 53 % a 25 °C apresentaram um aumento de aproximadamente 10 MPa na resistência a tração. Também houve redução de cerca de 6 % no alongamento para o filme contendo somente o amido de ervilha, devido à maior compactação da matriz associada com a perda de água, quando comparados ao armazenado por uma semana nas mesmas condições. Os autores também observaram que o filme elaborado somente com amido apresenta menor resistência a tração e alongação,

quando comparado ao que continha somente PVA e a mistura amido-PVA. Deste modo, fica evidente que o álcool polivinílico pode ser utilizado como agente plastificante para melhorar as propriedades mecânicas em filmes biodegradáveis a base de amido.

Em um estudo realizado por Talja et al. (2007), foi avaliada a influência nas propriedades mecânicas em filmes biodegradáveis elaborados com amido de batata, com a adição dos polióis glicerol, sorbitol e xilitol em diferentes concentrações e acondicionamento em umidades relativas de 33, 54 e 76 %. O aumento da concentração dos polióis e da umidade proporcionou um aumento da elongação do filme até a quebra e um decréscimo na resistência máxima a tração. Estes efeitos foram maiores com glicerol, intermediários com o xilitol e menores com sorbitol. Os autores ainda observaram que os filmes contendo sorbitol e xilitol quando armazenados em umidade relativa de 33 e 54 %, apresentaram cristalização dos polióis, causando manchas brancas na superfície e redução na elongação dos filmes. Dias et al. (2010) observaram um comportamento similar em relação ao alongamento e resistência máxima a tração, porém para os filmes com amido e farinha de arroz, comparando a ação do glicerol e sorbitol. Os autores justificaram o comportamento pela estrutura molecular do glicerol, que possui cadeia pequena, o que facilita a entrada na cadeia polimérica.

Pauli et al. (2011) avaliaram as propriedades mecânicas de filmes elaborados com diferentes concentrações de amido nativo e oxidados a 0,8 e 2,0 % com hipoclorito de sódio. A concentração de amido utilizada na elaboração do filme proporcionou alterações significativas nos parâmetros de resistência a tração e elongação. A maior resistência a tração foi para o filme com 4 % de amido oxidado a 0,8 %, de aproximadamente 90 MPa, enquanto a menor foi para o elaborado com 5 % de amido nativo, de 20 MPa. A maior elongação observada foi para o filme contendo 3 % de amido oxidado, de aproximadamente 60 %, enquanto a menor foi para o com 2 % de amido oxidado a 2,0 %, de no máximo 5 %. Independente da concentração, os filmes com o amido nativo obtiveram os maiores percentuais de elongação em relação aos oxidados.

Muller; Laurindo e Yamashita (2009) avaliaram a influência da adição de fibras de celulose nas propriedades mecânicas de filmes a base de amido de

mandioca e glicerol como plastificante. Os autores obtiveram resistências a trações variando de 1,39 a 1,59 MPa para os filmes elaborados somente com amido, e de 4,92 a 26,69 MPa para os filmes que foram adicionados de fibras em diferentes concentrações. A adição de celulose aumento consideravelmente a resistência a tração dos filmes, porém reduziram sua elongação, de 100 % para, no máximo, 25 %.

6. CONCLUSÕES

Por meio da caracterização física, foi possível avaliar parâmetros que influenciam o beneficiamento e classificação dos grãos. A composição centesimal dos diferentes tipos de feijão confirmou sua grande importância nutricional, principalmente em termos de teor protéico e de fibra alimentar. Também se verificou que estes parâmetros apresentaram diferenças significativas entre os tipos de feijão, uma vez que eles são influenciados conforme a variedade genética, modo de cultivo e armazenamento.

O rendimento de extração dos amidos foi variável para os diferentes tipos de feijão, de 19,05 até 31,33 %. A pureza dos amidos obtidos foi constatada por meio de sua composição centesimal, na qual foi verificada a mínima presença de proteínas, lipídeos e minerais (cinzas). Também foi comprovado o elevado teor de amilose dos amidos de feijão, que apresentaram teores com diferenças significativas (p -valor ANOVA $< 0,05$). O amido de feijão Fradinho foi o que apresentou o menor teor de amilose, de 23 %, enquanto que o maior teor foi obtido pelo amido de feijão Jalo, de 45,59 %.

Os grânulos dos amidos de feijão apresentaram aparências similares quando visualizados por microscopia eletrônica de varredura. Os comportamentos avaliados por meio das propriedades tecnológicas de poder de inchamento e solubilidade, claridade das pastas e resistência aos ciclos de congelamento e descongelamento, foram diferenciados para os amidos. O amido de feijão Fradinho foi o que apresentou as maiores viscosidades (RVA) e também a maior variação de entalpia de gelatinização (DSC), enquanto os amidos de feijão Vermelho e Jalo apresentaram as menores. Os perfis de degradação térmica dos amidos foram similares, contendo três estágios de perda de massa. Os amidos também apresentaram padrões similares de difração de raios X, sendo que a cristalinidade relativa variou de 30 a 37 %. As diferenças apresentadas entre as amostras se devem aos respectivos teores de amilose presentes nos grânulos dos amidos obtidos dos diferentes feijões.

Os filmes biodegradáveis elaborados com os amidos de feijão apresentaram espessura média de 0,11 mm, com gramaturas variando de 128 a 169 g.m⁻² e

densidade de 1,08 a 1,49 g.cm⁻³. Em relação à superfície do filme visualizada por microscopia eletrônica de varredura com efeito de campo, foi possível observar a presença dos grânulos inchados e seus fragmentos, de forma irregular. As propriedades de solubilidade, grau de intumescimento, permeabilidade ao vapor d'água e opacidade apresentaram diferenças significativas para os filmes elaborados com os diferentes tipos de amido de feijão, assim como para as propriedades mecânicas. Variações de qualidade dos filmes obtidos permitem concluir, finalmente, que as diferenças nos genótipos dos feijões estudados interferiram nas características de seus amidos e conseqüentemente nesta aplicação tecnológica.

REFERÊNCIAS

- ABREU, A. F. B. **Cultivo do Feijão da Primeira e Segunda Safras na Região Sul de Minas Gerais**. Dez., 2005. Disponível em: <<https://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Feijao/FeijaoPrimSegSafrasulMG/>> Acesso em: 02/02/2016.
- ACOSTA, S.; JIMÉNEZ, A.; CHIRALT, A.; GONZÁLEZ-MARTINEZ, C.; CHÁFER, M. Mechanical, barrier and microstructural properties of films based on cassava starch gelatin blends: effect of aging and lipid addition. **Inside Food Symposium - Leuven, Bélgica**. Abril, 2013.
- AIDAR, H. **Cultivo do feijoeiro comum**. Embrapa Arroz e Feijão, jan., 2003. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Feijao/CultivodoFeijoeiro/index.htm>> Acesso em: 01/02/2016.
- ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples na caracterização de argilo minerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, p. 34-37, 2002.
- ALENCAR, E. R.; FARONI, L. R. D.; FILHO, A. F. L.; PETERNELLI, L. A.; COSTA, A. R. Qualidade dos grãos de soja armazenados em diferentes condições. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 13, p. 606-613, 2009.
- AMBIGAIPALAN, P.; HOOVER, R.; DONNER, E.; LIU, Q. JAISWAL, S.; CHIBBAR, R.; NANTANGA, K. K. M.; SEETHARAMAN, K. Structure of faba bean, black bean and pinto bean starches at different levels of granule organization and their physicochemical properties. **Food Research International**, v. 44, p. 2962-2974, 2011.
- AMBIGAIPALAN, P.; HOOVER, R.; DONNER, E.; LIU, Q. Retrogradation characteristics of pulse starches. **Food Research International**, v. 54, p. 203-212, 2013.
- APLEVICZ, K. S.; DEMIATE, I. M. Caracterização de amidos de mandioca nativos e modificados e utilizados em produtos panificados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, p. 478-484, 2007.
- ARAUJO, W. D.; GONELI, A. L. D.; SOUZA, C. M. A.; GONÇALVES, A. A.; VILHASANTI, H. C. B. Propriedades físicas dos grãos de amendoim durante a secagem. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, p. 279-286, 2014.
- ASTM E96. **E96M-15: Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials**. ASTM International, West Conshohocken, Philadelphia, 2015.
- ASTM D882. **D882-12: standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting**. ASTM International, West Conshohocken, Philadelphia, 2012.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC). **Official methods of analysis**. 16th Ed, Washington, DC, 1995, 1018p.

BEDIN, A. C. **Caracterização de misturas de amidos de feijão e tuberosas (mandioca e batata-doce) e sua aplicação na obtenção de biofilmes**. 2014, 147 fls. Tese (Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2014.

BERTUZZI, M. A.; VIDAURRE, E. F. C.; ARMADA, M.; GOTTIFREDI, J. C. Water vapor permeability of edible starch based films. **Journal of Food Engineering**, v. 80, p. 972-978, 2007.

BETANCUR-ANCONA, D. A.; GUERRERO, L. A. C.; MATOS, R. I. C.; ORTIZ, G. D. Physicochemical and Functional Characterization of Baby Lima Bean (*Phaseolus lunatus*) Starch. **Starch/Stärke**, v. 53, p. 219-226, 2001.

BONETT, L. P.; BAUMGARTNER, M. S. T.; KLEIN, A. C.; SILVA, L. I. Compostos nutricionais e fatores antinutricionais do feijão comum (*Phaseolus Vulgaris* L.). **Arquivo de Ciência e Saúde Unipar de Umuarama**, v. 11, p. 235-246, 2007.

BOYE, J.; ZARE, F.; PLETCH, A. Pulse proteins: Processing, characterization, functional properties and applications in food and feed. **Food Research International**, v. 43, p. 414-431, 2010.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Resolução n. 263 de Setembro de 2005 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos**. Aprova o regulamento técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos. Diário Oficial da União, Brasília, p. 368-369, 2005.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Regras para análise de sementes**. Secretaria de Defesa Agropecuária. Brasília: Mapa/ACS, 2009. 399 p.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 12, de 28 de março de 2008. Regulamento Técnico do Feijão. **Diário Oficial da União**, de 31 de março de 2008.

BRIGIDE, P.; CANNIATTI-BRAZACA, S. G. Avaliação dos efeitos da Cocção e Irradiação na Composição do Feijão Carioca (*Phaseolus vulgaris* L.). **Alimentos e Nutrição**, v. 22, p. 97-102, 2011.

BUNHAK, E. J.; MENDES, E. S.; PEREIRA, N. C.; CAVALCANTI, O. A. Influência do sulfato de condroitina na formação de filmes isolados de polimetacrilato: Avaliação do índice de intumescimento e permeabilidade ao vapor d'água. **Química Nova**, v. 30, p. 312-317, 2007.

CANO, A.; JIMÉNEZ, A.; CHÁFER, M.; GÓNZALEZ, C.; CHIRALT, A. Effect of amylose:amylopectin ratio and rice bran addition on starch films properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 111, p. 543-555, 2014.

CANO, A. I.; CHÁFER, A.; CHIRALT, A. GONZÁLES-MARTÍNEZ, C. Physical and microstructural properties of biodegradable films based on pea starch and PVA. **Journal of Food Engineering**, v. 167, p. 59-64, 2015.

CEREDA, M. P. **Propriedades gerais do amido**. São Paulo, Fundação Cargill, p. 221, (Série: culturas de tuberosas amiláceas Latino-Americanas, v. 1), 2002.

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O.; DEMIATE, I. M. Amidos modificados. In: CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F. **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, 2003. Cap. 12, p. 246-332.

CHIBBAR, R. N.; AMBIGAIPALAN, P.; HOOVER, R. Molecular diversity in pulse seed starch and complex carbohydrates and its role in human nutrition and health. **Cereal Chemistry**, v. 84, p. 342-352, 2010.

CHIOU, S. Y.; CHEN, H. J.; JENG, T. L.; SUNG, J. M. Microstructures of starch granule, starch digestibilities and predicted glyceamic index of common bean mutants in Taiwan. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 46, p. 1646-1653, 2011.

CONAB, Companhia Nacional do Abastecimento. **Acompanhamento da Safra Brasileira: Grãos, quarto levantamento, janeiro de 2016**. Brasília: Conab, 2016.

COPELAND, L.; BLAZEK, J.; SALMAN, H.; TANG, M. C. Form and functionality of starch. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 1527-1534, 2009.

CORRADINI, E.; LOTTI, C. MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; MATTOSO, L. H. C. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros**, v. 15, p. 268-273, 2005.

COSTA, G. E. A.; QUEIROZ-MONICI, K. S.; REIS, S. M. P. M.; OLIVEIRA, A. C. Chemical composition, dietary fibre and resistant starch contents of raw and cooked pea, common bean, chickpea and lentil legumes. **Food Chemistry**, v. 94, p. 327-330, 2006.

DAI, L.; QIU, C.; XIONG, L.; SUN, Q. Characterization of corn starch-based films reinforced with taro starch nanoparticles. **Food Chemistry**, v. 174, p. 82-88, 2015.

DEBOUCK, D. Systematics and morphology. In: SCHOONHOVEN, A. van; VOYSEST, O. (Ed.). **Common beans: research for crop improvement**. Cali: Centro Internacional de Agricultura Tropical (CIAT), 1993, p. 55-118.

DELFINO, R. A.; CANNIATTI-BRAZACA, S. G. Interação de polifenóis e proteínas e o efeito na digestibilidade protéica de feijão comum (*Phaseolus vulgaris* L.) cultivar Pérola. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, p. 308-312, 2010.

DEMIATE, I. M.; DUPUY, N.; HUVENNE, J. P.; CEREDA, M.P; WOSIACKI, G. Relationship between baking behavior of modified cassava starches and starch chemical structure determined by FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 42, p. 149-158, 2000.

DEMIATE, I. M.; WOSIACKI, G.; CEREDA, M. P.; MESTRES, C. Viscographic characteristics of chemically modified cassava starches assayed by RVA. **Publicatio UEPG**, v. 11, p. 7-17, 2005.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v. 39, p. 945-954. 2009.

DIAS, A. B.; MULLER, M. O. C.; LAROTONDA, F. D. S.; LAURINDO, J. B. Biodegradable films based on rice starch and rice flour. **Journal of Cereal Science**, v. 51, p. 213-219, 2010.

DONNALD, A. M. Understanding starch structure and functionality In: ELIASSON, A. C. **Starch in food: structure function and applications**. CRC Press, cap. 5, p. 156-184, 2004.

ESTEVEES, A. M.; ABREU, C. M. P.; SANTOS, C. D.; CORRÊA, A. D. Comparação química e enzimática de seis linhagens de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) **Ciência e agrotecnologia**, v. 26; p. 999-1005, 2002.

EYARU, R.; SHRESTHA, A. K.; ARCOT, J. Effect of various processing techniques on digestibility of starch in Red kidney bean (*Phaseolus vulgaris*) and two varieties of peas (*Pisum sativum*). **Food Research International**, v. 42, p. 956-962, 2009.

FIGUEROA, A. M.; LACERDA, L. G.; SCHNITZLER, E.; DEMIATE, I. M. Caracterização das propriedades de pasta e térmicas de amidos de feijão Branco, Carioca, Fradinho e Preto. **Brazilian Journal of Thermal Analysis**, v. 4, p. 12-16, 2015. DOI: 10.18362/bjta.v4.i3.197

FREIRE FILHO, F. R.; RIBEIRO, V. Q.; ROCHA, M. M.; SILVA, K. J. D.; NOGUEIRA, M. S. R.; RODRIGUES, E. V., **Feijão Caupi no Brasil: produção, melhoramento genético, avanços e desafios**. Embrapa Meio-Norte, Teresina, 2011. 84p.

FREITAS, F. O. Notas Científicas: Evidências genético-arquiológicas sobre a origem do feijão comum no Brasil. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 41, p. 1199-1203, 2006.

FUENTES-ZARAGOZA, E.; RIQUELME-NAVARRETE, M. J.; SÁNCHEZ-ZAPATA, E.; PÉREZ-ÁLVAREZ, J. A. Resistant starch as functional ingredient: A review. **Food Research International**, v. 43, p. 931-942, 2010.

GANI, A.; BASHIR, M.; WANI, S. M.; MASOODI, F.A. Modification of bean starch by irradiation: Effect on functional and morphological properties. **LWT - Food Science and Technology**, v. 49, p. 162–169, 2012.

GEPTS, P.; DEBOUCK, D.G. Origin, domestication, and evolution of the common bean (*Phaseolus vulgaris*). In: SCHOONHOVEN, A. van; VOYSEST, O. (Ed.). **Common beans: research for crop improvement**. Cali: CIAT, 1991. p.7-53

GRANATO, D.; CALADO, V. M. A.; JARVIS, B. Observations on the use of statistical methods in food science and technology. **Food Research International**, v. 55, p. 137-149, 2014.

GRANZA, A. G. **Desenvolvimento de pré-mistura com propriedade de expansão e baixa retrogradação para aplicação em produtos panificados livres de glúten**. 2015, 129 fls. Tese (Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2015.

GRANZA, A. G.; TRAVALINI, A. P.; FARIAS, F. O.; COLMAN, T. A. D.; SCHNITZLER, E. DEMIATE, I. M. Effects of acetylation and acetylation-hydroxypropylation (dual-modification) on the properties of starch from Carioca bean

(*Phaseolus vulgaris* L.). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 119, p. 769-777, 2015.

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, p. 231-240, 2008.

HOOVER, R.; RATNAYAKE, W. S. Starch characteristics of black bean, chick pea, lentil, navy bean and pinto bean cultivars grown in Canada. **Food Chemistry**, v. 78, p. 489–498, 2002.

HOOVER, R.; HUGHES, T.; CHUNG, H. J.; LIU, Q. Composition, molecular structure, properties, and modification of pulse starches: A review. **Food Research International**, v. 43, p. 399-413, 2010.

HUGHES, T.; HOOVER, R.; LIU, Q.; DONNER, E.; CHIBBAR, R.; JAISWAL, S. Composition, morphology, molecular structure, and physicochemical properties of starches from newly released chickpea (*Cicer arietinum* L.) cultivars grown in Canada. **Food Research International**, v. 42, p. 627-635, 2009.

HUNTERLAB. CIE L*a*b* Color Scale. Applications note, Reston, v. 8, n. 7, p. 1-4, 1996

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola**. 2015. Disponível em: <www.ibge.gov.br> Acesso em: 02/02/2016.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ, Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. **Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos**, 3ª Edição, São Paulo, 1985.

IONASHIRO, M.; CAIRES, F. J.; GOMES, D. J. C. **Giolito: Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2014, Ed. 2, 192 p.

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

KOCH, K.; GILLGREN, T.; STADING, M.; ANDERSSON, R. Mechanical and structural properties of solution-cast high-amylose maize starch films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 46, p. 13-19, 2010.

LACERDA, L. G.; COLMAN, T. A. D.; BAUAB, T.; CARVALHO-FILHO, M. A. S.; DEMIATE I. M.; VASCONCELOS, E. C.; SCHNITZLER, E. Thermal, structural and rheological properties of starch from avocado seeds (*Persea americana*, Miller) modified with standard sodium hypochlorite solutions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, p. 1893-1899, 2014.

LEVER, T.; HAINES, P.; ROUQUEROL, J.; CHARSELEY, E. L.; ECKEREN, P. V.; BURLETT, D. J. ICTAC nomenclature of thermal analysis (IUPAC Recommendations 2014). **Pure and Applied Chemistry**, v. 86, p. 545-553, 2014.

LI, W.; XIAO, X.; GUO, S.; OUYANG, S.; LUO, Q.; ZHENG, J.; ZHANG, G. Proximate Composition of Triangular Pea, White Pea, Spotted Colored Pea, and Small White Kidney Bean and Their Starch Properties. **Food and Bioprocess Technology**, v. 7, p. 1078-1087, 2013.

LIMA, M. L.; PACHECO, G. A.; CUNHA, D. A.; PINHEIRO, L. A. M. G.; TEIXEIRA, I. R. Propriedades físicas de cultivares de feijão-comum em função de diferentes teores de água. **Anais do VIII Seminário de Iniciação Científica e V Jornada de Pesquisa e Pós-Graduação**. Universidade Estadual de Goiás. 2010

LIU, X.; WANG, Y.; YU, L.; THONG, Z.; CHEN, L.; LIU, H.; LI, X. Thermal degradation and stability of starch under different processing conditions. **Starch/Stärke**, v. 65, p. 48-60, 2013.

LUCHESI, C. L.; FRICK, J. M.; PATZER, V. L.; SPADA, J. C.; TESSARO, I. C. Synthesis and characterization of biofilms using native and modified pinhão starch. **Food Hydrocolloids**, v. 45, p. 203-210, 2015.

MAARAN, S.; HOOVER, R.; DONNER, E.; LIU, Q. Composition, structure, morphology and physicochemical properties of lablab bean, navy bean, Rice bean, tepary bean and velvet bean starches. **Food Chemistry**, v. 152, p. 491-499, 2014.

MALUCELLI, L. C.; LACERDA, L. G.; CARVALHO-FILHO, M. A. S.; FERNÁNDEZ, D. E. R.; DEMIATE, I. M.; SCHNITZLER, E. Porous waxy maize starch – Thermal, structural and viscographic properties of modified granules obtained by enzyme treatment. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.120, p. 525-532, 2015.

MAPA, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Feijão**. 2014. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/feijao>> Acesso em: 10/07/2014.

MARQUEZI, M. **Características físico-químicas e avaliação das propriedades tecnológicas do feijão comum (*Phaseolus vulgaris* L.)**. 2013, 115 fls. Tese (Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos do Centro de Ciências Agrárias) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

MATTA, M. D. J.; SARMENTO, S. B. S.; SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; ZOCCHI, S. S. Propriedades de barreira e solubilidade de filmes de amido de ervilha associado com goma xantana e glicerol. **Polímeros**, v. 21, p. 67-72, 2011.

MECHI, R.; CANIATTI-BRAZACA, S. G.; ARTHUR, V. Avaliação química, nutricional e fatores antinutricionais do feijão preto (*Phaseolus vulgaris* L.) irradiado. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, p. 109-114, 2005.

MULLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASITA, F. Effect of cellulose fibers on the crystallinity and mechanical properties of starch-based films at different relative humidity values. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 293-299, 2009.

NALEPA, K. C.; FERRIRA, S. M. R. Avaliação da qualidade do feijão preto. **Demetra: Alimentação, Nutrição e Saúde**, v. 8, p. 115-124, 2013.

NOVELO-CEN, L.; BETANCUR-ANCONA, D. Chemical and Functional Properties of *Phaseolus lunatus* and *Manihot esculenta* Starch Blends. **Starch - Stärke**, v. 57, p. 431–441, 2005.

OLIVEIRA, C. S.; ANDRADE, M. M. P.; COLMAN, T. A. D.; COSTA, F. J. O. G.; SCHNITZLER, E. Thermal, structural and rheological behavior of native and modified waxy corn starch with hydrochloric acid at different temperatures. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, p. 13-18, 2014.

OVANDO-MARTINEZ, M.; BELLO-PÉREZ, L. A.; WHITNEY, K.; OSORIO-DÍAZ, P.; SIMSEK, S. Starch characteristics of bean (*Phaseolus vulgaris* L.) grown in different localities. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, p. 54-64, 2011.

PAULI, R. B.; QUAST, L. B.; DEMIATE, I. M.; SAKANAKA, L. S. Production and characterization of oxidized cassava starch (*Manihot esculenta* Crantz) biodegradable films. **Starch - Stärke**, v. 63, p. 595-603, 2011.

PEELMAN, N.; RAGAERT, P.; MEULENAER, B.; ADONS, D.; PEETERS, R.; CARDON, L.; IMPE, F. V.; DEVLIEGHERE, F. Application of bioplastics for food packaging. **Trends in Food Science & Technology**, v. 32, p. 128-141, 2013.

PERINA, E. F.; CARVALHO, C. R. L.; CHIORATO, A. F.; LOPES, R. L. T.; GONÇALVES, J. G. R.; CARBONELL, S. A. M. Technological quality of common bean grains obtained in different growing seasons. **Bragantia**, v. 73, p. 14-22, 2014.

POLESI, L. F.; SARMENTO, S. B. S.; ANJOS, C. B. P. Composition and characterization of pea and chickpea starches. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 14, p. 74-81, 2011.

PORCU, O. M.; XAVIER, D. Chemical composition of three cultivars of Brazilian Beans. **Emirates Journal of Food and Agriculture**, v. 26, p. 907-914, 2014

PROLLA, I. R. D.; BARBOSA, R. G.; VEECK, A. P. L.; AUGUSTI, P. R.; SILVA, L. P.; RIBEIRO, N. D.; EMANUELLI, T. Cultivar, harvest year, and storage conditions affecting nutritional quality of common beans (*Phaseolus vulgaris* L.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, p. 96-102, 2010.

RATNAYAKE, W. S.; HOOVER, R.; WARKENTIN, T. Pea starch: composition, structure and properties – A Review. **Starch/Stärke**, v. 54, p. 217-234, 2002.

REMIREZ-CARDENAS, L.; LEONEL, A. J.; COSTA, N. M. B. Efeito do processamento doméstico sobre o teor de nutrientes e de fatores antinutricionais de diferentes cultivares de feijão comum. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, p. 200-213, 2008.

RESENDE, O.; CORRÊA, P. C.; GONELI, A. L. D.; CECON, P. R. Forma, tamanho e contração volumétrica do feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) durante a secagem. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 7, p. 15-24, 2005.

RIBEIRO, N. D.; STORCK, L.; POERSCH, N. L. Classificação de lotes comerciais de feijão por meio da claridade do tegumento dos grãos. **Ciência Rural**, v. 38, p. 2042-2045, 2008.

RIOS, A. O.; ABREU, C. M. P.; CORRÊA, A. D. Efeito da estocagem e das condições de colheita sobre algumas propriedades físicas, químicas e nutricionais de três cultivares de feijão (*Phaseolus vulgaris*, L.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, p. 39-45, 2003.

ROCHA, T. S.; DEMIATE, I. M.; FRANCO, C. M. L. Características estruturais e físico químicas de amidos de mandioca-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, p. 620–628, 2008.

RUIZ-RUIZ, J. C.; DÁVILA-ORTÍZ, G.; CHEL-GUERRERO, L. A.; BETANCUR-ANCONA, D. A. Wet fraction of hard-to-cook bean (*Phaseolus vulgaris* L.) seeds and characterization of protein, starch and fibre fractions. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, p. 1531-1540, 2012.

RUPOLLO, G.; VANIER, N. L.; ZAVAREZE, E. R.; OLIVEIRA, M.; PEREIRA, J. M.; PARAGINSKI, R. T.; DIAS, A. R. G.; ELIAS, M. C. Pasting, morphological, thermal and crystallinity properties of starch isolated from beans stored under different atmospheric conditions. **Carbohydrate polymers**, v. 86, p. 1403-1409, 2011.

SAJILATA, M.G.; SINGHAL, REKHA S.; KULKARNI, P. R. Starch — A Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 5, p. 1-17, 2006.

SALVADOR, C. A. **Feijão – Análise de Conjuntura Agropecuária, Dezembro de 2014**. Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento, 2014.

SHIGA, T. M.; CORDENUNSI, B. R.; LAJOLO, F. M. The effect of storage on the solubilization pattern of bean hull non-starch polysaccharides. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 362-367, 2011.

SILVA, G. O.; TAKIZAWA, F. F.; PEDROSO, R. A.; FRANCO, C. M. L.; LEONEL, M.; SARMENTO, S. B. S.; DEMIATE, I. M. Características físico-químicas de amidos modificados de grau alimentício comercializados no Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, p. 188-197, 2006.

SILVA, A. G.; ROCHA, L. C.; CANNIATTI-BRAZACA, S. G. Caracterização físico-química, digestibilidade protéica e atividade antioxidante de feijão comum (*Phaseolus vulgaris* L.). **Alimentos e Nutrição**, v. 20, p. 591-598, 2009.

SILVA, F. S.; PORTO, A. G.; PASCUALI, L. C.; SILVA, F. T. C. Viabilidade do armazenamento de sementes em diferentes embalagens para pequenas propriedades rurais. **Revista de Ciências Agro-Ambientais**, v. 8, p. 45-56, 2010.

SINGH, N.; SINGH, J.; KAUR, L.; SODHI, N. S.; GILL, B. S. Morphological, Thermal and Rheological Properties of Starches from Different Botanical Sources. **Food Chemistry**, v. 81, p. 219-231, 2003.

SIQUEIRA, B. S. **Desenvolvimento dos fenômenos de escurecimento endurecimento em feijão carioca: aspectos bioquímicos e tecnológicos**. 2013, 125 fls. Tese (Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2013.

Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO) / NEPA-UNICAMP. Versão II. Campinas, SP: NEPA-UNICAMP, 2. ed. 2006.

VANIER, N. L. ZAVAREZE, E. R.; PINTO, V. Z. P.; KLEIN, F. T. B.; DIAS, A. R. G. ELIAS, M. C. Physicochemical, crystallinity, pasting and morphological properties of bean starch oxidized by different concentrations of sodium hypochlorite. **Food Chemistry**, v. 131, p. 1255–1262, 2012.

VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. A.; SANTOS, L. O.; BEPPU, M. M. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. **European Polymer Journal**, v. 47, p. 254-263, 2011.

WASTERSCHOOT, J.; GOMAND, S. V.; FIERNES, E.; DELCOUR, J. A. Production, structure, physicochemical and functional properties of maize, cassava, wheat, potato and Rice starches. **Starch/Sträke**, v. 67, p. 14-29, 2015

WOSIACKI, G.; CEREDA, M. P. Characterization of pinhão starch. **Starch/Stärke**, v. 37, p. 224-227, 1985.

WROLSTAD, Ronald E. (Ed.). **HANDBOOK of food analytical chemistry: water, proteins, enzymes, lipids, and carbohydrates**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005. 768 p

YADAV, B. S.; SHARMA, A.; YADAV, R. B. Resistant starch content of conventionally boiled and pressure-cooked cereals, legumes and tubers. **Journal of Food Science and Technology**, v. 47, p. 84-88, 2010.

YOON, S. Cross-linked potato starch-based blend films using ascorbic acid as a plasticizer. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, p. 1755-1764, 2014.

YONEMOTO, P. G.; COLORI-DOMINGUES, M. A.; FRANCO, C. M. Efeito do tamanho dos grânulos nas características estruturais e físico-químicas do amido de trigo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.27, p. 761-771, 2007.

ZEEMAN, S. C.; KOSSMANN, J.; SMITH, A. M. Starch: Its metabolism, evolution and biotechnological modification in plants. **Annual Reviews of Plant Biology**, v. 61, p. 209-234, 2010.

ZHANG, Y.; HAN, J. H. Crystallization of high-amylose starch by the addition of plasticizers at low and intermediate concentrations. **Journal of Food Science**, v. 75, p. 9-16, 2010.