

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

ANA CLAUDIA BEDIN

CARACTERIZAÇÃO DE MISTURAS DE AMIDOS DE FEIJÃO E TUBEROSAS
(MANDIOCA E BATATA-DOCE) E SUA APLICAÇÃO NA OBTENÇÃO DE
BIOFILMES

PONTA GROSSA

2014

ANA CLAUDIA BEDIN

CARACTERIZAÇÃO DE MISTURAS DE AMIDOS DE FEIJÃO E TUBEROSAS
(MANDIOCA E BATATA-DOCE) E SUA APLICAÇÃO NA OBTENÇÃO DE
BIOFILMES

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

Orientador: Prof.Dr. Ivo Mottin Demiate

PONTA GROSSA

2014

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

Bedin, Ana Claudia

B399 Caracterização de misturas de amidos de feijão e tuberosas (mandioca e batata-doce) e sua aplicação na obtenção de biofilmes/ Ana Claudia Bedin. Ponta Grossa, 2014.
146f.

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.Amido. 2.Biofilmes. 3.Ipomoea batatas. 4.Manihot esculenta. 5.Misturas. 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

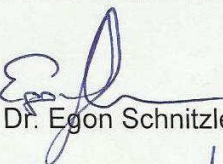
Ana Claudia Bedin

CARACTERIZAÇÃO DE MISTURAS DE AMIDOS DE FEIJÃO E TUBEROSAS (MANDIOCA E BATATA-DOCE) E SUA APLICAÇÃO NA OBTENÇÃO DE BIOFILMES.

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


Prof. Dr. Egon Schnitzler - UEPG


Profª. Drª. Silvia Renata Machado Coelho – UNIOESTE

Ponta Grossa, 17 de fevereiro de 2014.

Dedico este trabalho
aos meus pais João e Arlete!

E ao meu marido Éder,
pelo amor, incentivo e
paciência durante o trabalho e
sempre...

AGRADECIMENTOS

Obrigado meu Deus por tudo e pra sempre Obrigado!

Ao Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate pela orientação, confiança e amizade que me proporcionaram crescimento profissional e pessoal.

Ao Prof. Dr. Daniel Granato, pela amizade e por me apresentar ao mundo da estatística, ao Prof. Dr. Luiz Gustavo Lacerda, pela amizade e colaboração com a análise de DSC.

As funcionários do CTA , de modo especial a Denise Mendes, pela amizade, ajuda e paciência na realização das análises.

Aos amigos da Pós-Graduação: Francine, Michele, Alessandra, Dóris, Henrique, Antônio, Luciele, Andressa, Ana Paula, Fabiane, Cristiane, Mayara, Poliana, Priscila, pelo apoio e companheirismos na jornada do mestrado. Aos alunos da Iniciação Científica: Bia, Taís, Jéssica, Lucas, Vitor, Karol, Lis, Andressa, e aos alunos de Iniciação Científica Jr. Nágyla, Letícia e Thierry. De alunos passaram a amigos muito queridos! Obrigada pelos sorrisos, companheirismo, incentivo e auxílio nas análises, sem vocês teria sido muito mais difícil.

Ao Fredy pelo desenvolvimento do misturador de amido.

Ao CLabMu pela realização das análises de AFM, Raios X, UV-Vis.

A Beneficiadora de Grãos Pontarollo, Amidos Pasquini e ao Sr. João Bedin pela doação das amostras de feijão, amido de mandioca e batata-doce, respectivamente.

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento do Pessoal de Ensino Superior (Capes) pela concessão da bolsa de Mestrado, a Fundação Araucária e CNPq pelo apoio ao financeiro ao projeto.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito Obrigada!

*Mesmo que você já tenha
feito uma longa caminhada, há
sempre um caminho a fazer.*

Santo Agostinho

RESUMO

O amido é um polissacarídeo de reserva dos vegetais superiores e o principal componente da fração de carboidratos da alimentação diária, estando presente em raízes, tubérculos, sementes e frutos. Apresenta-se na forma de grânulos semi-cristalinos e possui propriedades físico-químicas que variam conforme a fonte botânica de sua origem. Misturas de amidos de diferentes fontes apresentam características complementares que não são observadas nos amidos nativos. O feijão comum (*Phaseolus vulgaris* L.) é uma leguminosa consumida com frequência por grande parte da população brasileira na forma cozida. Durante o armazenamento os grãos podem desenvolver o defeito denominado “difícil de cozinhar” (HTC), tornando-os indesejáveis para o consumo. A extração do amido do feijão HTC é uma alternativa para a utilização destes grãos. Neste trabalho foi realizada a extração do amido de feijão comum e avaliada a otimização da extração usando planejamento de experimentos. Também foram verificadas as propriedades tecnológicas da mistura em diferentes proporções do amido de feijão e amidos das tuberosas: batata-doce (*Ipomoea batatas* (L.) Lam.) e mandioca (*Manihot esculenta* C.). Foram produzidos biofilmes a partir das misturas de amidos e verificadas suas propriedades mecânicas e de barreira.

Palavras chave: amido, biofilmes, *Ipomoea batatas*, *Manihot esculenta*, misturas, *Phaseolus vulgaris*.

ABSTRACT

Starch is a storage reserve polysaccharide of higher plants and the main component of the carbohydrate portion of the daily diet, being present in roots, tubers, seeds and fruits. Starch is naturally found in the form of semi-crystalline granules and has physicochemical properties that vary with the botanical source of its origin. Mixtures of starches from different sources have complementary features that are not observed in native starches. Common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) is a starchy legume (pulse) consumed regularly by most of the Brazilian population in cooked form. During storage, the seeds can acquire the defect known as "hard to cook" (HTC), making them undesirable for consumption. The extraction of starch from HTC bean can be an alternative to the use of these seeds. In this work the extraction of starch from common bean was performed and evaluated to optimize the extraction using design of experiments. Technological properties of the mixtures were also evaluated considering different proportions of starches from beans and tuberous raw materials, i.e., sweet potato (*Ipomoea batatas* (L.) Lam) and cassava (*Manihot esculenta* C.). Biofilms from mixtures of those starches was produced and their mechanical and barrier properties evaluated.

Keywords: biofilms, *Ipomoea batatas*, *Manihot esculenta*, mixtures, starch, *Phaseolus vulgaris*.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Capítulo 2		18
Figura 2.1	Representação da molécula de amilose.....	19
Figura 2.2	Representação da molécula de amilopectina.....	20
Figura 2.3	Grânulo de amido esquematizado.....	21
Capítulo 3		38
Figura 3,1	Diagrama de Pareto para a variável rendimento de extração do amido de (a) feijão carioca novo (b) feijão preto novo.....	53
Figura 3.2	Superfície de resposta para a variável rendimento de extração do amido de (a) feijão carioca novo (b) e feijão preto novo.....	55
Figura 3.3	Otimização para a variável rendimento para a extração do amido de feijão carioca novo.....	56
Figura 3.4	Superfície de contorno para a variável recuperação de proteína: (a) do feijão carioca novo, (b) do feijão preto novo.....	57
Figura 3.5	Superfície de contorno para a variável recuperação de farelo de feijão: (a) feijão carioca novo, (b) feijão preto novo.....	58
Capítulo 4		63
Figura 4.1	Curva viscoamilográfica obtida pelo RVA, com identificação dos parâmetros avaliados.....	73
Figura 4.2	Superfície de contorno para o parâmetro IAA a 90 °C para as misturas de amido (feijão carioca, batata-doce e mandioca) (a) e para as misturas de amido (feijão preto, batata-doce e mandioca) (b) com amido de batata-doce e mandioca.....	86
Figura 4.3	Superfície de contorno para o parâmetro ISA a 90 °C para as misturas de amidos (feijão carioca, batata-doce e mandioca) (a) misturas dos amidos de (feijão preto, batata-doce e mandioca) (b)	86
Figura 4.4	Superfície de contorno para pico de viscosidade FC e FP (a, b), superfície de contorno para viscosidade mínima FC e FP (c, d), superfície de contorno para viscosidade final FC e FP (e,f).....	91
Figura 4.5	Superfície de contorno para viscosidade de quebra FC e FP (a,b). Superfície de contorno para tendência a retrogradação FC e FP (c, d).....	92
Figura 4.6	Superfície de contorno para tempo de pico FC e FP (a, b), superfície de contorno para temperatura de empastamento FC e FP (c,d).....	93
Figura 4.7	Viscoamilogramas para os componentes puros das misturas ...	95
Figura 4.8	Viscoamilogramas para as misturas binárias.....	96
Figura 4.9	Viscoamilogramas para as misturas ternárias.....	96
Figura 4.10	Superfície de contorno para o parâmetro sinérese (a) mistura com amido de feijão carioca, (b) mistura com amido de feijão preto	99

Figura 4.11	Superfícies de contorno para a variável claridade de pasta FC e FP.....	102
Figura 4.12	Difratograma para mistura ternária (amido de feijão, amido de mandioca e batata-doce) com o amido de feijão carioca (MFC), mistura ternária com o amido de feijão preto (MFP) e estes amidos puros.....	105
Figura 4.13	Micrografia de AFM dos amidos: (a) feijão carioca, (b) feijão preto, (c) batata-doce (d) mandioca, (e) mistura ternária FC e (f) mistura ternária FP.....	109
Capítulo 5		116
Figura 5.1	Superfície de contorno para o parâmetro transparência dos biofilmes de mistura de amido (a) com amido de feijão carioca, (b) com amido de feijão preto.....	131
Figura 5.2	Superfície de contorno para a variável resistência máxima a tração para os biofilmes produzidos com (a) mistura de amidos contendo o amido de feijão carioca, (b) mistura de amidos contendo o amido de feijão preto.....	135
Figura 5.3	Superfície de contorno para a variável elongação máxima na ruptura para os biofilmes produzidos com (a) mistura de amidos contendo o amido de feijão carioca e (b) mistura de amidos contendo o amido de feijão preto.....	135
Figura 5.4	Micrografia de AFM dos biofilmes das misturas de amidos (feijão carioca, batata-doce e mandioca) a, b, c, d, e, f, g,h,i,j.....	138
Figura 5.5	Micrografia de AFM dos biofilmes das misturas de amidos (feijão preto, batata-doce e mandioca) a, b, c, d, e, f.....	140

LISTA DE TABELAS

Capítulo	38
3	
Tabela 3.1	Planejamento fatorial completo 2^3 para a extração do amido de feijão..... 46
Tabela 3.2	Composição físico-química em base seca para os cultivares de feijão carioca e feijão preto recém colhido e feijão carioca e preto envelhecidos..... 49
Tabela 3.3	Parâmetros de luminosidade e cor para o feijão carioca (novo e envelhecido) e feijão preto (novo e envelhecido)..... 51
Tabela 3.4	Balanço de massa dos componentes majoritários do feijão..... 52
Tabela 3.5	Rendimento de extração de amido de feijão carioca e feijão preto, utilizando o planejamento de experimentos fatorial completo 2^3 53
Tabela 3.6	Recuperação de proteína e farelo de feijão carioca e feijão preto, durante a extração de amido, utilizando o planejamento de experimentos fatorial completo 2^3 57
Capítulo	63
4	
Tabela 4.1	Planejamento simplex centróide para mistura dos amidos..... 71
Tabela 4.2	Composição química dos amidos nativos..... 77
Tabela 4.3	Valores médios do Índice de Absorção de Água (IAA) e Índice de Solubilidade em água (ISA) para as misturas de amido de feijão (carioca ou preto) com amido de batata-doce e amido de mandioca a 50, 70 e 90 °C..... 83
Tabela 4.4	Equações, coeficiente de determinação ajustado, nível de significância do modelo matemático, para os parâmetros IAA e ISA para as misturas com amido de feijão carioca e misturas com o amido de feijão preto..... 84
Tabela 4.5	Perfil de viscosidade para as misturas de amido com amido de feijão (carioca ou preto), amido de batata-doce e amido de mandioca..... 89
Tabela 4.6	Equações, coeficiente de determinação ajustado, nível de significância dos modelos matemáticos, para os parâmetros Propriedades de Pasta, Tempo de Pico e Temperatura de Pasta para as misturas com amido de feijão carioca..... 90
Tabela 4.7	Valores médios da sinérese para as misturas de amido de feijão (carioca ou preto) amido de batata-doce e amido de mandioca... 98
Tabela 4.8	Equações, coeficiente de determinação ajustado, nível de significância dos modelos matemáticos, para o parâmetro sinérese para as misturas com amido de feijão carioca e misturas com o amido de feijão preto..... 98

Tabela 4.9	Valores médios para a Claridade de Pasta para as misturas com amido de feijão carioca e misturas com o amido de feijão preto...	101
Tabela 4.10	Equações, coeficiente de determinação ajustado, nível de significância dos modelos matemáticos, para o parâmetro Claridade de pasta para as misturas com amido de feijão carioca e misturas com o amido de feijão preto.....	101
Tabela 4.11	Resultados dos parâmetros analisados no DSC.....	103
Tabela 4.12	Diâmetro médio e Rugosidade média para os grânulos dos amidos: feijão carioca, feijão preto, batata-doce, mandioca e para as misturas ternárias MFC e M FP.....	108
Capítulo 5		116
Tabela 5.1	Valores médios para a variável umidade dos biofilmes produzidos com mistura de amidos de feijão (carioca ou preto), batata-doce e mandioca.....	125
Tabela 5.2	Valores médios para a variável solubilidade em água dos biofilmes produzidos com mistura de amidos de feijão (carioca ou preto), batata-doce e mandioca.....	128
Tabela 5.3	Valores médios para a variável transparência dos biofilmes produzidos com mistura de amidos de feijão (carioca ou preto), batata-doce e mandioca.....	130
Tabela 5.4	Valores médios para as variáveis resistência máxima a tração e alongamento máximo na ruptura dos biofilmes produzidos com mistura de amidos de feijão (carioca ou preto), batata-doce e mandioca.....	133
Tabela 5.5	Valores para a variável rugosidade determinada através da microscopia de força atômica dos biofilmes produzidos com mistura de amidos de feijão (carioca ou preto), batata-doce e mandioca.....	137

SUMÁRIO

RESUMO.....	05
ABSTRACT.....	06
LISTA DE FIGURAS.....	07
LISTA DE TABELAS.....	09
CAPÍTULO 1: Introdução Geral.....	15
Objetivos.....	17
Objetivo Geral.....	17
Objetivo específico.....	17
 CAPÍTULO 2: Revisão Bibliográfica.....	 18
2 Revisão Bibliográfica.....	19
2.1 Amido.....	19
2.1.1 Cristalinidade.....	20
2.1.2 Gelatinização.....	22
2.1.3 Retrogradação.....	22
2.1.4 Formação de Filme.....	23
2.1.5 Mistura de Amido.....	24
2.2 Feijão.....	25
2.2.1 Produção de Feijão.....	25
2.2.2 Feijão Envelhecido.....	27
2.2.3 Amido de Feijão.....	27
2.3 Batata-doce.....	28
2.3.1 Amido de Batata-doce.....	29
2.4 Mandioca.....	30
2.4.1 Amido de Mandioca.....	30
2.5 Delineamento de Experimentos.....	31
REFERÊNCIAS.....	33
 CAPÍTULO 3: Avaliação da extração de amido de feijão comum (<i>Phaseolus vulgaris</i> L.) utilizando planejamento de experimentos.....	 38
RESUMO.....	39
ABSTRACT.....	40
3.1 Introdução.....	41
3.2 Material e Métodos.....	42
3.2.1 Material.....	42
3.2.2 Métodos.....	43
3.2.2.1 Envelhecimento do Feijão.....	43
3.2.2.2 Composição Química.....	43
3.2.2.3 Análise de Cor.....	44
3.2.2.4 Análise Estatística para a composição centesimal.....	44
3.2.2.5 Preparação da matéria- prima para a extração do amido.....	45

3.2.2.6	Planejamento de experimental para a extração do amido.....	45
3.2.2.7	Análise Estatística para o Planejamento Fatorial completo 2 ³	46
3.2.2.8	Extração do Amido de Feijão.....	47
3.3	Resultados e Discussão.....	48
3.3.1	Análises Químicas.....	48
3.3.2	Análise de Cor.....	51
3.3.3	Balanço de massa dos componentes do feijão.....	52
3.3.4	Análise estatística do planejamento.....	52
3.4	Conclusão.....	59
	REFERÊNCIAS.....	60

Capítulo 4: Caracterização de misturas de amidos de feijão com amidos de tuberosas (mandioca e batata-doce).....		63
RESUMO.....		64
ABSTRACT.....		65
4.1	Introdução.....	66
4.2	Materiais e Métodos.....	68
4.2.1	Materiais.....	68
4.2.2	Métodos.....	69
4.2.2.1	Preparação da matéria- prima.....	69
4.2.2.1.1	Extração e purificação do amido de feijão.....	69
4.2.2.1.2	Extração e purificação do amido de batata-doce.....	69
4.2.2.2	Composição centesimal dos amidos nativos.....	70
4.2.2.3	Análise estatística para a composição físico-química dos amidos....	71
4.2.2.4	Planejamento de misturas.....	71
4.2.2.5	Elaboração das misturas de amido.....	71
4.2.2.6	Propriedades tecnológicas das misturas de amidos.....	72
4.2.2.6.1	Índice de absorção de água (IAA) e Índice de solubilidade de água (ISA).....	72
4.2.2.6.2	Propriedades de pasta.....	73
4.2.2.6.3	Sinérese.....	74
4.2.2.6.4	Claridade de pasta.....	74
4.2.2.6.5	Propriedades Térmicas - DSC.....	74
4.2.2.6.6	Difração de raios X.....	75
4.2.2.6.7	Microscopia de Força Atômica.....	76
4.2.2.6.8	Análise estatística e Modelagem dos dados experimentais.....	76
4.3	Resultados e Discussão.....	77
4.3.1	Composição química dos amidos nativos.....	77
4.3.2	Propriedades tecnológicas das misturas de amidos.....	82
4.3.2.1	Índice de absorção de água (IAA) e índice de solubilidade em água (ISA).....	82
4.3.2.2	Propriedades de Pasta.....	87
4.3.2.3	Sinérese.....	97
4.3.2.4	Claridade de Pasta.....	100
4.3.2.5	Propriedades Termícas.....	102
4.3.2.6	Difração de raios X.....	104
4.3.2.7	Microscopia de Força Atômica.....	107
4.4	Conclusão.....	110
REFERÊNCIAS.....		111

Capítulo 5: Produção de biofilmes a partir de mistura de amido de feijão comum com amido de tuberosas (mandioca e batata-doce).....	116
RESUMO.....	117
ABSTRACT.....	118
5.1 Introdução.....	119
5.2 Material e Métodos.....	120
5.2.1 Materiais.....	120
5.2.2 Métodos.....	120
5.2.2.1 Elaboração dos biofilmes.....	120
5.2.2.2 Umidade.....	121
5.2.2.3 Espessura, Densidade e Gramatura.....	121
5.2.2.4 Solubilidade.....	122
5.2.2.5 Opacidade.....	122
5.2.2.6 Permeabilidade ao vapor d'água.....	122
5.2.2.7 Propriedades de tração.....	123
5.2.2.8 Microscopia de Força Atômica.....	124
5.2.2.9 Análise Estatística.....	124
5.3 Resultados e Discussão.....	125
5.3.1 Umidade.....	125
5.3.2 Espessura,Densidade e Gramatura	126
5.3.3 Solubilidade.....	128
5.3.4 Opacidade.....	129
5.3.5 Permeabilidade ao vapor d'água.....	132
5.3.6 Propriedades de Tração.....	133
5.3.7 Microscopia de Força Atômica.....	137
5.4 Conclusão.....	142
REFERÊNCIAS.....	143
Capítulo 6: Conclusão Geral.....	146

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO GERAL

O amido é o principal polissacarídeo de reserva dos vegetais superiores, composto por moléculas de amilose e amilopectina, que por sua vez são formadas por unidades de α - D-glicose unidas por ligações glicosídicas α 1-4 e/ou α 1-6. Estes dois biopolímeros são dispostos de modo a formar uma estrutura semi-cristalina, granular. O amido nativo é sintetizado nos cloroplastos durante a fotossíntese e armazenado na forma de grânulos, principalmente em raízes, tubérculos, sementes e frutos.

As principais fontes comerciais de amidos são os cereais (milho, arroz e trigo) e as raízes e tubérculos, tais como a mandioca e a batata. Os amidos de leguminosas são pouco explorados comercialmente. Amidos nativos, entretanto, apresentam algumas limitações para aplicações industriais, e diversas modificações químicas foram desenvolvidas para melhorá-los.

Nos últimos anos tem aumentado as exigências dos consumidores por produtos mais saudáveis, estimulando a indústria alimentícia a buscar fontes de amido não convencionais, com propriedades diferenciadas para substituir os amidos modificados.

As leguminosas podem ser consideradas como fontes não convencionais de amido. Entre estas se destaca o feijão comum (*Phaseolus vulgaris* L.), considerado como uma das fontes de alimentos mais importantes em todo o mundo, especialmente em países em desenvolvimento. Esse alimento é fonte de proteína (20 %), carboidratos (60 a 70 %), vitaminas e minerais, sendo consumido na forma cozida sem nenhum outro processamento industrial. Ao ser armazenado em temperaturas e umidades relativas elevadas, o feijão se torna endurecido com redução na sua qualidade sensorial, e tem seu valor comercial depreciado consideravelmente. Porém, seu potencial como fonte não convencional de amido é pouco conhecido.

Amidos de tuberosas como a mandioca e a batata-doce têm suas propriedades físico-químicas mais estudadas, e aplicações na indústria de alimentos já reconhecidas e valorizadas.

Misturas destes amidos representam oportunidades de desenvolvimento de novas matérias-primas, para o setor alimentício e indústria de derivados de amido, com propriedades tecnológicas diferenciadas. Assim, se faz necessária a pesquisa destas misturas de amidos, para ampliar o conhecimento a respeito das mesmas, pois, não foram localizados trabalhos científicos relacionados a este tema na literatura.

Um exemplo das potencialidades tecnológicas das misturas de amido é a sua utilização na produção de biofilmes. Neste trabalho estudou-se a composição química de feijões novos e envelhecidos, a extração de amidos de feijão comum da classe “cores” e da classe “preto” e a mistura destes amidos com amidos de tuberosas (batata-doce e mandioca), bem como sua aplicação na obtenção de biofilmes.

Este documento está estruturado na forma de capítulos, no qual o capítulo 1 apresenta a estrutura do trabalho e os objetivos, o capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre o assunto, o capítulo 3 apresenta a comparação dos dois cultivares de feijão utilizado no estudo, em dois tempos de armazenagem e a extração do amido dos feijões sem envelhecimento. No capítulo 4 são apresentadas as misturas de amido e suas propriedades tecnológicas, no capítulo 5 é apresentada a produção de biofilmes a partir da mistura de amido e suas propriedades mecânicas e de barreira e, finalmente no capítulo 6 são apresentadas as considerações finais.

OBJETIVOS:

Objetivo Geral

Caracterizar misturas com proporções diferentes de amidos de feijão, mandioca e batata-doce e verificar suas propriedades de formação de filmes.

Objetivos Específicos

- Extrair e purificar o amido de feijão comum (*Phaseolus vulgaris* L.) e verificar suas propriedades físico-químicas.
- Elaborar misturas de amidos (feijão, mandioca e batata-doce) em diferentes proporções e caracterizar suas propriedades físico-químicas.
- Produzir filmes utilizando as misturas de amidos e caracterizá-los.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

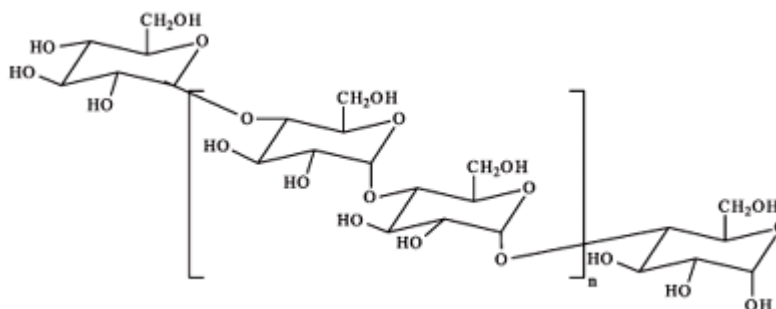
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Amido

O amido é um polissacarídeo de reserva dos vegetais superiores e é o principal componente da fração de carboidratos na alimentação diária (MECHI; CANIATTI-BRAZACA e ARTHUR, 2005; SILVA et al., 2008), estando presente, principalmente, em raízes, tubérculos, sementes e frutos (BENTANCUR-ANCONA et al., 2001; YONEMOTO; CALORI-DOMINGUES e FRANCO, 2007). O amido é formado nos cloroplastos ou nos cromatóforos devido à atividade de enzimas durante a fotossíntese (NOVELO-CEN; BETANCUR-ANCONA, 2005). Apresenta-se na forma de grânulos com formato e tamanho que variam conforme a fonte botânica de sua origem (ROCHA, DEMIATE e FRANCO, 2008).

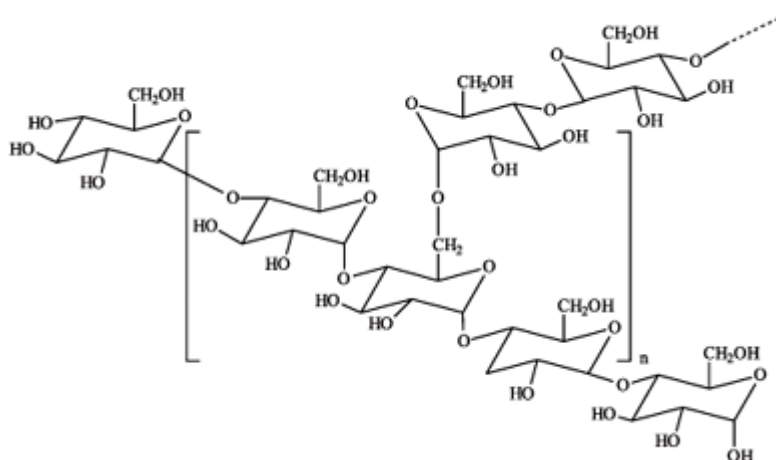
Os grânulos de amido nativo ou natural apresentam estrutura granular semicristalina formada por misturas heterogêneas de duas macromoléculas: amilose e amilopectina (CORRADINI et al., 2005; SILVA et al., 2006). A amilose é uma molécula linear, com massa molar entre 10^1 a 10^2 kg mol⁻¹ que ocupa 15 a 30 % do grânulo de amido (CORRADINI et al., 2005). Ela é formada por monômeros de α -D-Glicose unidas por ligações glicosídicas α 1-4, Figura 2.1. A amilopectina é uma molécula ramificada, com massa molar entre 10^4 e 10^6 kg mol⁻¹ (CORRADINI et al., 2005), formada por unidades de α -D-glicose, possui ligações α 1-4 e α 1-6 nos pontos de ramificações e ocupa 70 a 85 % do grânulo de amido, Figura 2.2, (ROCHA; DEMIATE e FRANCO, 2008; SILVA et al., 2008; SRICHUWONG et al., 2005).

Figura 2.1: Representação de um fragmento da molécula de amilose



Fonte: Corradini et al. (2005).

Figura 2.2: Representação da molécula de amilopectina



Fonte: Corradini et al. (2005).

O conteúdo de amilose e o comprimento e posição dos ramos de amilopectina são os principais fatores determinantes das propriedades funcionais do amido, tais como absorção de água, gelatinização, retrogradação (WANG; SHARP e COPELAND, 2011). A compreensão da estrutura dos grânulos de amido é importante para o entendimento do comportamento funcional do amido nativo nos processos industriais (ROCHA; DEMIATE e FRANCO, 2008).

2.1.1 Cristalinidade

A amilose e a amilopectina estão dispostas no grânulo de forma mais ou menos ordenada. As áreas mais ordenadas são constituídas principalmente de cadeias curtas de amilopectina em duplas hélices formando a região cristalina, enquanto as áreas mais desordenadas são constituídas por amilose formando a região amorfa (CAVALLINI; FRANCO, 2010). A associação entre amilose e amilopectina se dá por meio de pontes de hidrogênio resultando na cristalinidade dos grânulos de amido que é atribuída principalmente à amilopectina e não a amilose (CORRADINI et al., 2005). A amilose embora sendo linear, apresenta uma conformação que dificulta sua associação regular com outras cadeias (SALGADO et al., 2005).

Amidos nativos tendem a apresentar arranjos cristalinos especiais em relação a sua origem botânica. Com base na intensidade e posição de alguns picos de difração de raios X é possível identificar diferentes padrões de cristalinidade (KIM; REN e SHIN, 2013; MCPHERSON; JANE, 1999).

Segundo Copeland et al. (2009); Emmambux e Taylor (2013); Li et al. (2013); Sajilata et al (2006); Wang; Sharp e Copeland (2011), os amidos podem ser classificados de acordo com três diferentes padrões de difração de raios X medidos em ângulo 2θ conforme a cristalinidade dos grânulos:

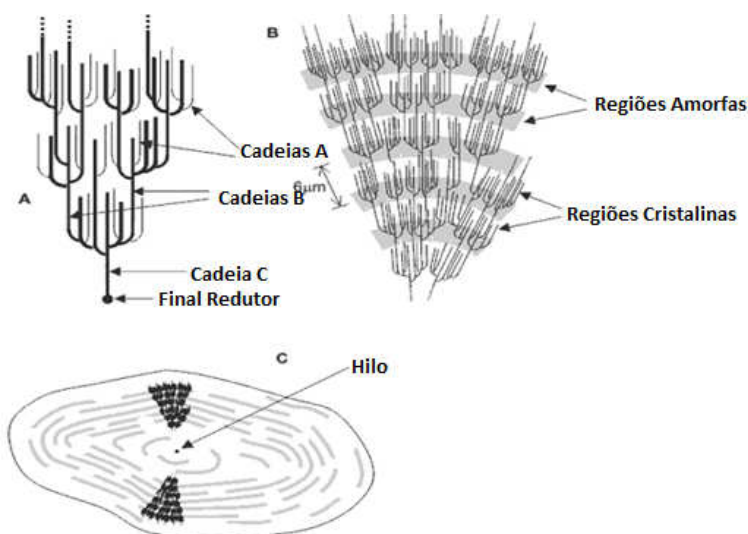
Tipo “A” com picos fortes aproximadamente em 15° , 17° , 18° , 20° e 23° , mais comum em cereais e algumas tuberosas como mandioca.

Tipo “B” com picos aproximadamente em 5° , 15° , 17° , 20° , 22° e 24° , comum para a maioria dos amidos de raízes e tubérculos, amidos de cereais com alto teor de amilose e amidos retrogradados.

Tipo “C” considerado como uma mistura de “A” e “B”, comum em amido de leguminosas, frutas e caules. Segundo Kim; Ren e Shin (2013) o padrão do tipo “C” pode ser dividido em C_a , C_b e C_c , dependendo da proximidade dos padrões “A” e “B”.

Na Figura 2.3 pode-se observar a estrutura esquematizada do grânulo de amido com suas regiões amorfas e cristalinas.

Figura 2.3: Grânulo de amido esquematizado



Fonte: Sajilata et al. (2006)

2.1.2 Gelatinização

As propriedades de gelatinização do amido estão relacionadas à vários fatores, incluindo proporção de amilose e amilopectina, tipo de cristalinidade, tamanho e estrutura do grânulo (ROCHA; DEMIATE e FRANCO, 2008).

Quando o amido é aquecido na presença de excesso de água, os grânulos incham e passam de um estado de ordem para desordem, rompendo a região cristalina e esta transição de fase é conhecida como gelatinização (BICUDO et al., 2009; SRICHUWONG et al., 2005). A gelatinização pode ser considerada como um processo combinado, de hidratação da região amorfa do grânulo e subsequente fusão das matrizes cristalinas (ZAIDUL et al., 2008). Há uma temperatura característica de gelatinização para cada fonte de amido. Durante a gelatinização as moléculas de água formam pontes de hidrogênio entre a amilose e amilopectina, expondo seus grupos hidroxila (DENARDIN; SILVA, 2009). As duplas hélices de amilopectina são desenroladas nas regiões cristalinas o que causa um aumento no inchamento e na solubilidade do grânulo, a perda da birrefringência e lixiviação da amilose (BICUDO et al., 2009). A entalpia da gelatinização pode ser observada através de calorimetria exploratória diferencial (DSC) (SRICHUWONG et al., 2005; ZAIDUL et al., 2008).

2.1.3 Retrogradação

Ao final da gelatinização, ocorre o rearranjo das moléculas de amido, o que é conhecido como retrogradação (SRICHUWONG et al., 2005). Esse fenômeno é melhor observado em temperatura de refrigeração (DENARDIN; SILVA, 2009) e com o passar do tempo, as moléculas do amido vão perdendo energia aumentando a força das pontes de hidrogênio entre moléculas adjacentes (SILVA et al., 2008). Esta associação das moléculas do amido propicia o desenvolvimento de uma rede tridimensional formada por hélices simples e duplas, mantidas coesas pelas áreas cristalinas (DENARDIN; SILVA, 2009). A formação desta rede durante o resfriamento resulta no aparecimento de gel, que com o passar do tempo, apresenta a tendência de liberar água. Este fenômeno é conhecido como sinérese (SILVA et al., 2008).

2.1.4 Formação de Filme

O amido é um dos biopolímeros mais utilizados para produzir materiais biodegradáveis pelo seu baixo custo e disponibilidade (HENRIQUE; CEREDA e SARMENTO, 2008). Os filmes biodegradáveis de amido são baseados na sua gelatinização na presença de excesso de água. O amido gelatinizado, quando resfriado, forma uma película fina semelhante a um filme de celulose que é resistente e transparente (PAULI et al., 2011).

A aplicação do amido na produção de filmes se baseia nas propriedades químicas, físicas e funcionais da amilose em formar géis e filmes. As moléculas de amilose em solução tendem a se orientar paralelamente, aproximando-se e formando ligações de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes (MALI; GROSSMANN e YAMASHITA, 2010). Para a obtenção de um material termoplástico a base de amido, é preciso destruir a estrutura granular semicristalina dando origem a uma matriz polimérica homogênea e amorfa, por meio da gelatinização e fusão dos grânulos de amido (HENRIQUE; CEREDA e SARMENTO, 2008; MALI; GROSSMANN e YAMASHITA, 2010).

A microestrutura e as propriedades dos filmes de amido dependem do tipo de material utilizado para a sua produção (JIMÉNEZ et al., 2012). Quando produzidos em escala laboratorial, os filmes se formam depois da solubilização do amido em um solvente, com geração de uma solução filmogênica. A qual em seguida é aplicada sobre um suporte e seca, pela evaporação do solvente, em uma técnica chamada de “*casting*” (MALI; GROSSMANN e YAMASHITA, 2010).

Os plastificantes mais utilizados em filmes de amido são os polióis como o glicerol e o sorbitol, que proporcionam melhoria mecânica. Também podem ser utilizados diversos aditivos tais como agentes antimicrobianos, vitaminas, antioxidantes, aromatizantes e pigmentos (MALI; GROSSMANN e YAMASHITA, 2010).

2.1.5 Misturas de amido

O amido é muito versátil em sua utilização, porém cada amido é único e, a aplicação na indústria de alimentos depende das suas propriedades físicas e químicas (BENTANCUR-ANCONA, et al. 2001). Estas são responsáveis em controlar a textura, volume, consistência, umidade e vida de prateleira em alimentos (BEMILLER, 2011; YONEMOTO; CALORI-DOMINGUES e FRANCO, 2007).

O uso adequado do gel de amido é determinado pela sua temperatura de gelatinização, poder de inchamento, viscosidade de pasta, clareza do gel, retrogradação e capacidade de ligação com a água (ALAMRI, 2013), propriedades estas que estão relacionadas com a morfologia dos grânulos (forma e tamanho), cristalinidade e estrutura molecular, principalmente a proporção de amilose e amilopectina (FRESCI, et al. 2014; PARK et al., 2009).

Às vezes o uso do amido na sua forma nativa é limitado em função das condições de processamento, como temperatura, pH ou armazenamento sob refrigeração (SILVA et al., 2008), sendo necessárias modificações para proporcionar aos amidos nativos propriedades específicas e desejáveis (NOVELO-CEN; BENTANCUR-ANCONA, 2005). Essas modificações podem ser químicas, enzimáticas ou físicas. (SHIRAI et al., 2007). As modificações, no entanto, são caras e podem descaracterizar o polissacarídeo como ingrediente natural em alimentos (NOVELO-CEN; BENTANCUR-ANCONA, 2005).

Uma alternativa às modificações é o uso de misturas de amidos nativos obtidos a partir de diferentes fontes. Estudos indicam que misturas de amilose e amilopectina de fontes botânicas diferentes apresentaram propriedades de viscosidade, térmicas e retrogradação diferentes dos amidos originais, sendo observada uma relação de sinergia entre os mesmos (NOVELO-CEN; BENTANCUR-ANCONA, 2005). Oh et al. (2010) verificaram que a utilização de misturas de amido de diferentes fontes com farinha de arroz, promoveu mudanças na viscosidade e na textura com relação ao amido nativo e essas alterações foram dependentes do tipo do amido e da concentração do mesmo na mistura. Park et al. (2009) observaram alterações nas propriedades de intumescimento e solubilidade nas misturas de amido de batata com amido de milho ceroso.

Entre as principais fontes de amido encontram-se os grãos de cereais com destaque para o milho, trigo e arroz com teores de amido entre 40 a 90 %. As tuberosas como mandioca, batata-doce e batata com 65 a 85 % e as leguminosas amiláceas como feijões, ervilhas e grão de bico com 30 a 70% de amido em peso seco (NOVELO-CEN; BETANCUR-ANCONA, 2005; SILVA et al., 2006).

2.2 Feijão

As leguminosas estão entre as fontes de alimentos mais importantes no mundo, especialmente em países em desenvolvimento (RIBEIRO et al., 2009; RIBEIRO; PRUDENCIO-FERREIRA e MIYAGUI, 2005). O feijão comum (*Phaseolus vulgaris* L.) é fonte de proteína (20 %), carboidratos (60 a 70 %), fibra alimentar, vitaminas (tiamina, riboflavina, niacina, piridoxina, ácido fólico) e minerais como cálcio, ferro, cobre, zinco, potássio, fósforo e magnésio (RIBEIRO et al., 2009; RUIZ-RUIZ et al., 2012). No tegumento observa-se a presença de flavonóides com atividade antioxidante. (DELFINO; CANNIATTI-BRAZACA, 2010).

O gênero *Phaseolus*, ao qual pertence o feijão, foi classificado segundo Melchior (1964) na ordem Rosales, subtribo Phaseolinae, tribo Phaseoleae, subfamília Papilionodeae e família Leguminosae. Cronquist (1988) classifica-o como pertencente à subclasse Rosidae, ordem Fabales e família Fabaceae, gênero *Phaseolus*, espécie *Phaseolus vulgaris* L. (EMBRAPA, 2003).

Dentre alguns materiais disponíveis aos agricultores paranaenses, encontra-se o cultivar 'IPR Tuiuiú' do grupo preto o qual foi registrado para o cultivo no Paraná a partir de 2010, com grãos que apresentam tempo médio de cozimento de 17 minutos, e peso médio de 227 g para mil sementes. O teor de proteína é de 24 %, com teor médio de Fe de 7 mg /100 g e teor médio de Zn de 4 mg /100 g (INSTITUTO AGRÔNOMICO DO PARANÁ, 2012). Outro cultivar disponível é o 'IPR 139' do grupo cores, com tegumento bege claro com listras marrom escuras apresentando um peso de 253 g para mil sementes, teor médio de proteína de 23 % com tempo médio de cozimento de 25 minutos. Seu registro para o cultivo ocorreu em 2009 (INSTITUTO AGRÔNOMICO DO PARANÁ, 2012). O cultivo de ambos os

materiais é expressivo na região dos Campos Gerais, onde se localiza a cidade de Ponta Grossa.

2.2.1 Produção do Feijão

Segundo a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO) a produção mundial de feijão comum seco no ano de 2010 foi em torno de 23,0 milhões de toneladas, sendo os principais países produtores a Índia com 4.870.000 de toneladas, o Brasil com 3.158.910 t e Mianmar com 3.029.800 t. (Secretaria de Estado e Abastecimento do Paraná, SEAB-PR, 2013).

Em pesquisa realizada pela CONAB/Companhia Nacional de Abastecimento (2013) nos meses de setembro e outubro de 2013 com relação à intenção de plantio do feijão revela estimativa de produção é de 1,24 milhões de toneladas para a safra das águas de 2013/2014.

De maneira geral, o feijão é produzido o ano todo no país, em três ciclos de semeadura-colheita. O primeiro ciclo, chamado de feijão das águas, ocorre entre os meses de agosto e novembro e envolve as regiões Sul e Sudeste. O Segundo ciclo, chamado de seca ou ciclo verão-outono, ocorre em praticamente todas as regiões do país no período entre dezembro e março. O terceiro ciclo, conhecido como feijão de inverno ou feijão irrigado, ocorre entre abril e setembro e está concentrado nos estados de Minas Gerais, São Paulo, Goiás, distrito Federal e no oeste da Bahia (COBAB, 2013).

Entre os principais estados brasileiros produtores de feijão destacam-se o Paraná, Minas Gerais, São Paulo e Goiás. Onze cidades paranaenses se destacam na produção nacional, contribuindo com 9,4% do total: Reserva, Castro, Prudentópolis, Irati, Ivaí, Lapa, Tibagi, São Mateus do Sul, Cruz Machado, Palmeira e Teixeira Soares (SEAB-PR, 2013).

Apesar da grande produção a cada colheita ocorrem perdas devido ao ataque de insetos, roedores e por condições inapropriadas de armazenamento (BRIGIDE; CANNIATTI-BRAZACA, 2011).

2.2.2 Feijão Envelhecido

Ao ser armazenado em temperaturas e umidades relativas elevadas, o feijão se torna endurecido, fenômeno conhecido como “*hard-to-cook*” (HTC) ou difícil de cozinhar (RIBEIRO; PRUDENCIO-FERREIRA e MIYAGUI, 2005).

Os feijões que apresentam este defeito têm sua qualidade sensorial reduzida, pois ocorrem mudanças físicas e químicas em nível intracelular que alteram o sabor, causam o escurecimento do tegumento, em cultivares da classe cores; há também incremento do grau de dureza dos grãos, e conseqüentemente o aumento do tempo de cozimento, resultando finalmente na diminuição do valor comercial destes grãos (BETANCUR-ANCONA et al., 2014; COELHO et al., 2009; DELFINO; CANNIATTI-BRAZACA, 2010).

Ao ser cozido o feijão com o defeito HTC absorve água, mas não se torna macio. Lui (1995) propôs um modelo de eventos múltiplos para tentar elucidar o defeito HTC. Em seu modelo, a formação de radicais livres, peroxidação lipídica, formação de ácidos, deterioração da membrana, desnaturação protéica estão associados ao envelhecimento e maceração. A degradação e solubilização da pectina, coagulação protéica e gelatinização do amido ocorrem durante o cozimento.

O feijão comum é a leguminosa amilácea mais consumida no Brasil, na sua forma cozida sem nenhum outro processamento industrial. A utilização dos grãos com defeito HTC em processos tecnológicos como descascamento, maceração em soluções salinas, fermentação, extrusão, produção de isolados proteicos e a extração de amido podem reduzir as perdas destes feijões (BATISTA; PRUDÊNCIO e FERNANDES, 2010; RIBEIRO et al., 2009; RUIZ-RUIZ et al., 2013).

2.2.3 Amido de Feijão

O amido de feijão comum apresenta um teor de amilose aparente variando de 23 a 35 % e seus grânulos, quando visualizados em microscopia eletrônica de varredura, apresentam formas redondas, elípticos, ovais e riniformes, com tamanho variando de 14 a 42 μm e com superfície lisa. Seu padrão de cristalinidade é do tipo

C com cristalinidade relativa variando entre 18 a 25 % (HOOVER, RATNAYAKE, 2002).

Amidos de leguminosas são eventualmente utilizados na indústria de alimentos como substitutos para amidos tradicionais, como ingredientes funcionais em processos de extrusão a altas temperaturas. Isso se deve ao seu elevado conteúdo de amilose, altas temperaturas de gelatinização, resistência ao cisalhamento, rápida retrogradação, elasticidade do gel e poder de inchamento médio (NOVELO-CEN; BETANCUR-ANCONA, 2005; VANIER et al., 2012). A resistência ao inchamento e ruptura pode ser atribuída principalmente ao complexo amilose - lipídeos presente nestes amidos (GANI et al., 2012; WANI et al., 2010). No entanto, os grânulos de amidos nativos de leguminosas também apresentam algumas limitações tais como, baixa solubilidade em água, alta sinérese e resistência à hidrólise enzimática (SIMSEK et al., 2012). Outra particularidade dos amidos de leguminosas é que quando comparados a amidos de outras fontes, como cereais apresentam digestibilidade reduzida (POLESI; SARMENTO e ANJOS, 2011).

2.3 Batata-doce

A batata-doce (*Ipomoea batatas* (L.) Lam.), é uma planta tuberosa originária da América tropical (ANTONIO et al., 2011). No Brasil, a cultura da batata-doce possui grande interesse social, pois se adapta a diversas condições de clima, solo e topografia, podendo ser cultivada em todo o território brasileiro, com baixo custo de produção e fácil cultivo (ANTONIO et al., 2008; LEONEL; CEREDA, 2002).

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2011) a produção brasileira no ano de 2010 foi de 544.820 t, sendo que a região sul foi a maior produtora com 235.853 t. Entre os estados produtores o Rio Grande do Sul se destaca como o maior produtor com 160.227 t, seguido por Minas Gerais com 46,635 t. O Paraná encontra-se em terceiro lugar com relação a produção nacional, com 45.102 t. .

A batata-doce é consumida assada, cozida ou na forma de doces (LEONEL; CEREDA, 2002). Para os países em desenvolvimento a batata-doce é um dos cinco alimentos mais importantes em termos de valor calórico por área cultivada.

Contribuindo no suprimento de calorias, vitaminas e minerais, podendo fornecer até 90% dos requisitos calóricos, exceto para proteína e niacina (ANTONIO et al., 2008).

As raízes apresentam teor de carboidratos que varia de 25 a 30 %, dos quais 98 % são facilmente digestíveis. Ainda apresentam 59 a 78 % de umidade, 4,5 a 8% de açúcares redutores, 2,0 a 2,9 % de proteínas, 0,6 a 1,7 % de cinzas, 1,3 a 3,8 % de fibras e 0,3 a 0,8 % de matéria graxa. Também são fontes de carotenóides, potássio, ferro e cálcio (ANTONIO et al., 2008; ROGÉRIO; LEONEL, 2004).

Sua comercialização como hortaliça exige um padrão de tamanho e não são aceitas manchas ou cicatrizes na casca (LEONEL; CEREDA, 2002). A elevada perecibilidade dessa tuberosa e o pouco incentivo para a exploração da produção de amido têm sido apontados como causas que restringem a expansão do cultivo (ANTONIO et al., 2008; LEONEL, 2007; LEONEL; CEREDA, 2002).

2.3.1 Amido de Batata doce

O amido de batata-doce é utilizado na Ásia em uma ampla variedade de alimentos industrializados como macarrão, batatas fritas processadas, alimentos enlatados, molho para carnes, sobremesas. Também é utilizado em produtos farmacêuticos, resinas naturais e materiais termoplásticos biodegradáveis (ANTONIO et al., 2011; MCPHERSON; JANE, 1999).

Esse amido gelatiniza a uma faixa ampla de temperaturas (57 a 90 °C), tem uma solubilidade de 68 % a 90 °C, incha rapidamente, exhibe um perfil de viscosidade elevado e alta claridade de pasta em comparação aos amidos de cereais, porém o amido de batata-doce retrograda rapidamente (ZAIDUL et al., 2007). Estruturalmente possui o padrão de difração de raios X do tipo "A", "C_A" e "C" (MCPHERSON; JANE, 1999). Em análise de imagem os grânulos apresentam-se uniformes, com formas circulares e poliédricas, com tamanho variando entre 12 a 20 µm (LEONEL, 2007). O amido de bata-doce apresenta excelentes propriedades adesivas, podendo também ser utilizado como substrato para a produção de etanol e de outros produtos industriais fermentados ou bioprodutos (SRICHUWONG et al., 2012).

2.4 Mandioca

A mandioca assim como a batata-doce é uma planta de origem tropical e resistente às mais adversas condições de cultivo, sendo cultivada em toda a extensão do território nacional (SEAB, 2012). Segundo Demiate e Kotovicz (2011), a mandioca é considerada como alimento base para algumas comunidades rurais, tanto na alimentação humana quanto na alimentação animal.

A produção brasileira de mandioca no ano de 2013 segundo o IBGE (2013) foi de 20.777.560 t, com redução de 11,3 % com relação à produção no ano de 2012. O Pará foi o estado que apresentou a maior produção contribuindo com 22,5 % em 4.681.102 t. A produção paranaense das raízes ficou em 18,4 % ou 3.830.800 t

Segundo o Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada CEPEA (2013), a produção brasileira de fécula de mandioca foi de 519.670,77 t em 2012. O Paraná manteve-se como líder em produção com 374.336,09 t totalizando 72% da produção nacional.

2.4.1 Amido de Mandioca

O grânulo de amido de mandioca apresenta forma arredondada com tamanho variando de 7,3 a 23,7 μm e teor de amilose variando de 18,6 a 23,6% (ROCHA; CARNEIRO e FRANCO, 2010)

O interesse da indústria de alimentos pelo amido de mandioca está intimamente ligado ao seu comportamento físico-químico. Quando em dispersão aquosa a quente produz pastas com elevada viscosidade e alta claridade ou transparência. A sua temperatura de gelatinização é em torno de 60 °C tem pequena tendência a retrogradação, quando comparado aos amidos de cereais (DEMIATE; KOTOVICZ, 2011; SERRANO; FRANCO, 2005). Os grânulos sofrem grande inchamento quando aquecidos em água sendo considerados de alta expansão (HENRIQUE; CEREDA e SARMENTO, 2008).

2.5 Delineamento de Experimentos

Para Barros Neto; Scarminio e Bruns (2001) um bom planejamento consiste em projetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer a informação que procuramos. Para isso é necessária uma investigação experimental sobre todas as variáveis do processo, levantamento das hipóteses, avaliação quantitativa da influência dos fatores sobre a resposta de interesse e as possíveis interações entre os fatores.

O planejamento fatorial completo permite avaliar as possíveis interações entre os fatores, sobre a resposta com o mínimo de experimentos, reduzindo desta forma o gasto com reagentes, equipamentos e tempo (BARROS NETO; SCARMINIO e BRUNS, 2001; CALADO e MONTGOMERY, 2003).

A representação de um planejamento fatorial em dois níveis é 2^k , onde 2 significa o número de níveis e k o número de fatores. No caso de se ter três variáveis, representa-se da seguinte forma $2^3 = 8$, significando com isso que 8 experimentos devem ser realizados (BARROS NETO; SCARMINIO e BRUNS, 2001; CALADO e MONTGOMERY, 2003; RODRIGUES e IEMMA, 2009).

O modelo de regressão usado para um planejamento fatorial com três fatores é dado por:

$$Y = \beta_0 + \beta_1X_1 + \beta_2X_2 + \beta_3X_3 + \beta_{12}X_1X_2 + \beta_{13}X_1X_3 + \beta_{23}X_2X_3 + \beta_{123}X_1X_2X_3 + \varepsilon$$

Esse modelo pode ser expresso em termos das variáveis escalonadas ou em termos das variáveis originais. O modelo de regressão é capaz de prever novas observações, desde que se esteja limitado à faixa experimental. A fim de verificar a adequação do modelo, toda a análise residual deve ser realizada (BARROS NETO; SCARMINIO e BRUNS, 2001; CALADO e MONTGOMERY, 2003; RODRIGUES e IEMMA, 2009).

Quando o objetivo do planejamento é otimizar o sistema, isto é, maximizar ou minimizar a resposta, segundo algum critério como aumentar o rendimento reduzindo o custo ou o tempo, utiliza-se a metodologia de superfícies de resposta (RSM) (BARROS NETO; SCARMINIO e BRUNS, 2001).

A metodologia da superfície de resposta é composta de técnicas matemáticas e estatísticas, as quais auxiliam na modelagem e análise de problemas nos quais a resposta de interesse é função de diversas variáveis e o objetivo é otimizar a resposta (MONTGOMERY, 2008). Na superfície de resposta, as curvas de nível obtidas, fornecem uma análise da tendência da variável dependente. Cada linha tem um mesmo valor da variável resposta. Quando essas linhas não têm curvatura, pode-se dizer que não há efeito de interação entre as variáveis colocadas nos eixos (CALADO e MONTGOMERY, 2003)

No planejamento de misturas os fatores são os componentes ou ingredientes da mistura sendo a soma destas proporções sempre igual a 100 %. As propriedades das misturas são determinadas pelas proporções de seus ingredientes e não por valores absolutos e deve obedecer a equação 2.1 (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001; CALADO e MONTGOMERY, 2003; MONTGOMERY, 2008).

$$\sum_{i=1}^q x_i = 100\% = 1 \quad (2.1)$$

Onde x_i representa a proporção do i -ésimo componente e q representa o número de componentes (ou fatores) na mistura. Essa equação para três componentes é representada por um triângulo, com os vértices correspondendo aos componentes puros, os lados às misturas binárias e o interior do triângulo pelas misturas ternárias (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001; CALADO e MONTGOMERY, 2003).

Segundo Montgomey (2009) os modelos matemáticos para o planejamento de misturas diferem dos polinômios empregados em outros planejamentos de superfície de resposta devido à restrição do somatório dos componentes ser igual a um. Em geral, as formas canônicas dos modelos de misturas são: Linear (Equação 2.2), quadrático (Equação 2.3) cúbico completo e cúbico especial (Equação 2.4).

$$Y(x_1, x_2, x_3) = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 \quad (2.2)$$

$$Y(x_1, x_2, x_3) = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (2.3)$$

$$Y(x_1, x_2, x_3) = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 \quad (2.4)$$

REFERÊNCIAS

- ALAMRI, M.S. Sweet potato/potato starch and *Abelmoschus esculentus*-gum blends: Thermal and textural properties **Starch - Stärke**, v. 65, p. 1-10, 2013.
- ANTONIO, G. C.; ALVES, D.G.; AZOUBEL, P. M.; MURR, F. E X; PARK, K. J. Influence of osmotic dehydration and high temperature short time processes on dried sweet potato (*Ipomoea batatas* Lam.). **Journal of Food Engineering**, v. 84, n. 3, p. 375–382, fev. 2008.
- _____, G. C.; TAKEITI, C. Y.; OLIVEIRA, R. A.; PARK, K. J. Sweet Potato : Production, Morphological and Physicochemical Characteristics, and Technological Process. **Fruit, Vegetable and Science and Biotechnology**, v. 5, n. 2, p. 1–18, 2011.
- BARROS NETO, B; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas, SP, Editora da Unicamp. 2001.
- BATISTA, K. A; PRUDÊNCIO, S. H.; FERNANDES, K. F. Changes in the functional properties and antinutritional factors of extruded hard-to-cook common beans (*Phaseolus vulgaris*, L.). **Journal of Food Science**, v. 75, n. 3, p. C286–90, abr. 2010.
- BEMILLER, J. N. Pasting, paste, and gel properties of starch–hydrocolloid combinations. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 2, p. 386–423, ago. 2011.
- BETANCUR-ANCONA, D. A.;CHEL-GUERRERO, L. A.; MATOS, R. I. C.; DÁVILA-ORTIZ, G.. Physicochemical and Functional Characterization of Baby Lima Bean (*Phaseolus lunatus*) Starch Research Paper. **Starch - Stärke**, v. 53, p. 219–226, 2001.
- _____, D.; SOSA-ESINOZA,T.; RUIZ-RUIZ, J.; SEGURA-CAMPOS, M.; CHEL-GUERRERO, L. Enzymatic hydrolysis of hard-to-cook bean (*Phaseolus vulgaris* L.) protein concentrates and its effects on biological and functional properties. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 49, n. 1, p. 2-8, JAN. 2014.
- BICUDO,S.C.W.; DEMIATE, I.M.; BANNACH, G.; LACERDA, L.G.; CARVALHO FILHO, M.A.S.; IONASHIRO, M; SCHNITZLER, E. Thermoanalytical study and characterization of native starches of Paraná pine seeds (*Araucaria angustifolia*, Bert O. Ktze) and European chestnut seeds (*Castanea sativa*, Mill). **Eclética Química**, v. 34, n. 1, p. 7–12, 2009.
- 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, n.1, p. 97–102, 2011.
- CALADO, V.; MONTGOMERY, D. Planejamento de Experimentos usando o Statistica. Rio de Janeiro, E-Papers, 2003.
- CAVALLINI, C. M.; FRANCO, C. M. L. Effect of acid-ethanol treatment followed by ball milling on structural and physicochemical characteristics of cassava starch. **Starch - Stärke**, v. 62, n. 5, p. 236–245, 12 abr. 2010.
- CEPEA - CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA ESALQ/USP Produção de Fécula disponível em <http://www.cepea.esalq.usp.br/pdf/Cepea_CensoFecula2013. >acesso em 3 janeiro 2014.

COELHO, M. S. R.; PRUDENCIO, S. H.; NÓBREGA, L. H. P. LEITE, C. F. R. Alterações no tempo de cozimento e textura dos grãos de feijão comum durante o armazenamento. **Ciência. Agrotecnologia**, v.33, n2 p. 539–544, mar./abr. 2009.

CONAB COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO disponível em <<http://www.conab.gov.br/>> acesso em 14 out. 2013.

COPELAND, L.; BLAZEK, J.; SALMAN, H.; TANG, M. C. Form and functionality of starch. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 6, p. 1527–1534, ago. 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, n. 4, p. 268–273, nov. 2005.

DELFINO, R. DE A.; CANNIATTI-BRAZACA, S. G. Interação de polifenóis e proteínas e o efeito na digestibilidade proteica de feijão comum (*Phaseolus vulgaris* L.) cultivar Pérola. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, n. 2, p. 308–312, 2010.

DEMIATE, I. M.; KOTOVICZ, V. Cassava starch in the Brazilian food industry. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 31, n. 2, p. 388–397, 2011.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. DA. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v. 39, n. 3, p. 945–954, jun. 2009.

EMMAMBOX, M. N.; TAYLOR, J. R. N. Morphology , physical , chemical , and functional properties of starches from cereals , legumes , and tubers cultivated in Africa : A review. **Starch - Stärke** v. 65, n 1, p. 715–729, 2013.

FRESCHI, J.; DORAN, L.; MALUMBA, P.; BLECKER, C. Impact of freezing and thawing processes on wheat and potato starch gel syneresis. **Starch - Stärke** v. 66, n 1, p. 208-215, 2014.

GANI, A.; BASHIR, M.; WANI. S. M.; MASOODI, F.A. Modification of bean starch by γ -irradiation: Effect on functional and morphological properties. **LWT - Food Science and Technology**, v. 49, n. 1, p. 162–169, nov. 2012.

HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M. P.; SARMENTO, S. B. S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca Physical characteristics of cassava modified starch films. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 1, 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.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA Produção de mandioca. Disponível em <[ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_Agricola_\[mensal\]/Fasciculo/lspa_201311](ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_Agricola_[mensal]/Fasciculo/lspa_201311)> acesso em 3 de janeiro de 2014

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA Produção de batata-doce Disponível em <[ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Producao_Agricola_Municipal_\[anual\]/2011/pam2011.pdf](ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Producao_Agricola_Municipal_[anual]/2011/pam2011.pdf)> acesso em 3 de janeiro de 2014

INSTITUTO AGRONÔMICO DO PARANÁ, Principais características das cultivares de feijão com sementes disponíveis no mercado. Disponível em <<http://www.iapar.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=1363>> acessado em 28 de abril de 2012

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

KIM, J.; REN, C.; SHIN, M. Physicochemical properties of starch isolated from eight different varieties of Korean sweet potatoes. **Starch - Stärke** v. 65 p. 923–930, 2013.

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

_____, M.; CEREDA, M. P. Caracterização Físico-Química de algumas Tuberosas Amiláceas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, n. 1, p. 65–69, 2002.

LI, W.; XIAO, X.; GUO, S.; OUYANG, S.; LUO, Q.; ZENG, 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**, 26 maio. 2013.

LUI, K. Cellular, Biological, and Physicochemical Basis for the Hard-To-Cook Defect in Legume Seeds. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 35, n.4, p. 263-298, 1995.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização Starch films: production, properties and potential of utilization. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137–156, 2010.

MCPHERSON, A. E.; JANE, J. Comparison of waxy potato with other root and tuber starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 40, p. 57–70, 1999.

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, n. 1, p. 109–114, mar. 2005.

MONTGOMERY, D. C. Design and analysis of experiments. 7^{ed}. New York, John Wiley & Sons, 656p. 2009

NOVELO-CEN, L.; BETANCUR-ANCONA, D. Chemical and Functional Properties of Phaseolus lunatus and Manihot esculenta Starch Blends. **Starch - Stärke**, v. 57, n. 9, p. 431–441, set. 2005.

OH, J. H.; KIM, M. J.; YOO, B. Dynamic rheological properties of rice flour-starch blends. **Starch - Stärke**, v. 62, p. 321-325, 2010.

PARK, E. Y.; KIM, H. N.; KIM, J. Y.; LIM, S. T. Pasting Properties of Potato Starch and Waxy Maize Starch Mixtures. **Starch - Stärke**, v. 61, p. 352-357, 2009.

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, n. 10, p. 595–603, 1 out. 2011.

POLESI, L. F.; SARMENTO, S. B. S.; ANJOS, C. B. P. DOS. Composition and characterization of pea and chickpea starches. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 14, n. 01, p. 74–81, 17 mar. 2011.

RIBEIRO, H. J. S. S.; PRUDENCIO-FERREIRA, S. H.; MIYAGUI, D. T. RIBEIRO, L.A. Caracterização de concentrado proteico de feijão comum preto, cultivar lapar 44, novo e envelhecido. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 3, p. 571–580, set. 2009.

_____, J. H. S. DE S.; PRUDENCIO-FERREIRA, S. H.; MIYAGUI, D. T. Propriedades Físicas e Químicas de Feijão Comum Preto ,Cultivar lapar 44, Após Envelhecimento Acelerado. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 1, p. 165–169, 2005.

ROCHA, T. DE S.; CARNEIRO, A. P. DE A.; FRANCO, C. M. L. Effect of enzymatic hydrolysis on some physicochemical properties of root and tuber granular starches. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, n. 2, p. 544–551, 2010.

_____, T. S.; DEMIATE, I. M.; FRANCO, C. M. L. Características estruturais e físico-químicas de amidos de mandioquinha-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 3, p. 620–628, 2008.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos. 2ªed. Campinas -SP. Editora Carita, 2009

ROGÉRIO, W. F.; LEONEL, M. Efeitos da Espessura das fatias e pré-cozimento na qualidade de salgadinhos fritos (chips) de tuberosas tropicais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 15, n. 2, p. 131–137, 2004.

RUIZ-RUIZ, J.; DÁVILA-ORTIZ, G.; CHEL-GUERRERO, L.; BETANCUR-ANCONA, D. Angiotensin I-Converting Enzyme Inhibitory and Antioxidant Peptide Fractions From Hard-To-Cook Bean Enzymatic Hydrolysates. **Journal of Food Biochemistry**, v. 37, n. 1, p. 26–35, 30 fev. 2013.

_____, J. C.; DÁVILA-ORTIZ, G.;CHEL-GUERRERO, L.; BETANCUR-ANCONA, D. Wet Fractionation of Hard-to-Cook Bean (*Phaseolus vulgaris* L.) Seeds and Characterization of Protein, Starch and Fibre Fractions. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 5, p. 1531–1540, 21 out. 2012

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.

SALGADO, S. M.; GUERRA, N. B.; ANDRADE, S. A. C.; LIVERA, A. V. S. Caracterização Físico-Química do Grânulo do amido do feijão Caupi. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 3, p. 525–530, 2005.

SEABE-PR, Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento do Estado do Paraná. Feijão - Análise da conjuntura agropecuária. disponível em <http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/feijao_2012_13.pdf > acesso em 8 out.2013.

SEABE-PR, Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento do Estado do Paraná - Mandiocultura - Análise da conjuntura agropecuária disponível <www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/mandiocultura_2011 >acesso em 8 out.2013.

SERRANO, P. DE O.; FRANCO, C. M. L. Modificação Hidrotérmica ("Annealing") e Hidrólise Enzimática do Amido de Mandioca. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 8, n. 3, p. 220–232, 2005.

SHIRAI, M. A.; HASS, A.; FERREIRA, G. F.; MATSUGUMA, L. S.; FRANCO, C. M. L. DEMIATE, I. M. Características físico-químicas e utilização em alimentos de amidos modificados por tratamento oxidativo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 2, p. 239–247, jun. 2007.

SILVA, G. D. 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, n. 1, p. 188–197, mar. 2006.

SILVA, R. M.; FERREIRA, G. F.; SHIRAI, M. A.; HAAS, A.; SCHERER, M. L.; FRANCO, C. M. L.; DEMIATE, I. M. Características físico-químicas de amidos modificados com permanganato de potássio/ácido láctico e hipoclorito de sódio/ácido láctico. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 1, p. 66–77, mar. 2008.

SIMSEK, S.; OVANDO-MARTÍNEZ, M.; WHITNEY, K.; BELLO-PÉREZ L. A. Effect of acetylation, oxidation and annealing on physicochemical properties of bean starch. **Food Chemistry**, v. 134, n. 4, p. 1796–1803, out. 2012

SRICHUWONG, S.; SUNARTI, T. C.; MISHIMA, N. I.; HISAMATSU, M.. Starches from different botanical sources I: Contribution of amylopectin fine structure to thermal properties and enzyme digestibility. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, n. 4, p. 529–538, 20 jun. 2005

_____, S. ORIKASA, T. MATSUKI, J; SHIINA, T. KOBAYASHI,. Sweet potato having a low temperature-gelatinizing starch as a promising feedstock for bioethanol production. **Biomass and Bioenergy**, v. 39, p. 120–127, abr. 2012.

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 oxidised by different concentrations of sodium hypochlorite. **Food Chemistry**, v. 131, n. 4, p. 1255–1262, abr. 2012.

WANG, S.; SHARP, P.; COPELAND, L. Structural and functional properties of starches from field peas. **Food Chemistry**, v. 126, n. 4, p. 1546–1552, jun. 2011.

WANI, I. A. SOGI, D. S.; WANI, A. A. GILL, B. S.; SHIVHARE, U. S. Physico-chemical properties of starches from Indian kidney bean (*Phaseolus vulgaris*) cultivars. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 45, n. 10, p. 2176–2185, 24 set. 2010.

YONEMOTO, P. G.; CALORI-DOMINGUES, M. A.; FRANCO, C. M. L. Efeito do tamanho dos grânulos nas características estruturais e físico-químicas do amido de trigo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 4, p. 761–771, dez. 2007.

ZAIDUL, I. S. M.; NORULAINI, N. A. N.; OMAR, A. K. M.; YAMAUCHI, H.; NODA, T. RVA analysis of mixtures of wheat flour and potato, sweet potato, yam, and cassava starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, n. 4, p. 784–791, jul. 2007.

_____, I. S. M.; ABSAR, N.; KIM, S. J.; SUZUKI, T.; KARIM, A. A.; YAMAUCHI, H. ; NODA, T. DSC study of mixtures of wheat flour and potato, sweet potato, cassava, and yam starches. **Journal of Food Engineering**, v. 86, n. 1, p. 68–73, maio. 2008.

Capítulo 3: Avaliação da extração de amido de feijão comum (*Phaseolus vulgaris* L.) utilizando planejamento experimental

RESUMO

O feijão comum (*Phaseolus vulgaris* L.), um dos alimentos mais importantes para os brasileiros, é fonte de proteína, carboidratos, fibras, vitaminas e minerais, e é consumido na forma cozida sem nenhum outro processamento industrial. Feijões que são armazenados em condições impróprias tornam-se endurecidos e têm sua qualidade e aceitabilidade afetadas. A fim de avaliar o efeito do armazenamento sobre os grãos de feijão, comparou-se a composição química dos feijões carioca e preto, antes e após o armazenamento, sob condições controladas de umidade e temperatura. Também foi avaliado o rendimento da extração de amido dos feijões carioca e preto, antes do envelhecimento, com o auxílio de um planejamento fatorial completo 2^3 com quatro repetições do ponto central. Os fatores e níveis avaliados foram tempo de maceração (15 e 45 min.), concentração de hidróxido de sódio (0,02 e 0,06%, m/v) e a relação de farinha de feijão/ água (1:5 e 1:10). As melhores condições para o rendimento de extração foram obtidas a partir do modelo de regressão linear. A concentração 0,02% de NaOH e 1:10 a proporção de farinha para água, foram os parâmetros que resultaram em 33,37% e 29,33% de amido em base seca para os feijões recém colhidos carioca e preto, respectivamente.

ABSTRACT

Common bean (*Phaseolus vulgaris* L.), one of the most important foods for Brazilians is a source of protein, carbohydrates, fibers, vitamins and minerals, being consumed in cooked form without any further industrial processing. Beans that are stored in improper conditions become hardened and have affected its quality and acceptability. These seeds could be used for starch extraction. In this work we compared the chemical composition of the new and aged 'Carioca' bean and black bean in order to assess the effect of storage conditions on the seeds. We also assessed the performance of the extraction of starch from beans with the aid of a full 2^3 factorial design, with four replications of the central point. The extraction factors and levels were evaluated, extraction time (15 and 45 min); concentration of sodium hydroxide (0.02 and 0.06% w/v) and the ratio of bean flour/water (1:5 and 1:10). The best conditions for the extraction yield of starch from both beans were obtained from the linear regression model. The concentration of 0.02 % NaOH and 1:10 ratio of bean flour to water, were the parameters that resulted in 33.37 % and 29.33 % starch on a dry basis for newly harvested the 'Carioca' beans and black beans, respectively.

3.1 Introdução

O feijão comum (*Phaseolus vulgaris* L.) é uma leguminosa consumida com frequência por grande parte da população brasileira na forma cozida. A combinação do consumo de arroz e feijão proporciona a ingestão de proteína de boa qualidade, com custo reduzido em relação ao consumo de proteína de origem animal (VALE et al., 2010).

Em países em desenvolvimento os grãos desta leguminosa são uma importante fonte de nutrientes fornecendo cerca de 20 % de proteína, 60 a 70 % de carboidratos, fibra alimentar, vitaminas (tiamina, riboflavina, niacina, piridoxina, ácido fólico) e minerais como cálcio, ferro, cobre, zinco, potássio, fósforo e magnésio (RIBEIRO et al., 2009; RUIZ-RUIZ et al., 2012).

A produção mundial de feijão em 2010 segundo a FAO foi cerca de 23 milhões de toneladas, sendo que o Brasil ocupou o segundo lugar com 14 % e a Índia o primeiro com 21 % da produção mundial (SECRETARIA DE AGRICULTURA DO PARANÁ, 2013). Entretanto, a cada safra, durante a colheita e armazenagem ocorrem perdas, devido ao ataque de insetos, roedores e por alterações nas características físico-químicas, destes grãos (BRIGIDE; CANNIATTI-BRAZACA, 2011; RIGUEIRA; LACERDA FILHO e VOLK, 2009).

O defeito conhecido como *hard-to-cook* (HTC) ou “difícil de cozinhar” está associado com o armazenamento dos grãos de feijão por tempo prolongado em condições de alta umidade relativa e temperatura elevada, (RIBEIRO; PRUDENCIO-FERREIRA e MIYAGUI, 2005; RIBEIRO et al., 2009; RUIZ-RUIZ et al., 2008), resultando na redução da qualidade sensorial (aparência, coloração e textura) e diminuição do seu valor comercial (COELHO et al., 2009; DELFINO; CANNIATTI-BRAZACA, 2010).

A utilização dos grãos HTC em processos tecnológicos como descascamento, maceração em soluções salinas, fermentação, extrusão, produção de isolados proteicos e a extração de amido podem reduzir as perdas destes feijões (RIBEIRO et al., 2009; RUIZ-RUIZ et al., 2013).

Para obter o máximo de aproveitamento do feijão HTC, Ruiz-Ruiz et al., (2012) utilizaram o planejamento de experimentos durante a extração de proteína e outras frações do feijão.

O uso de planejamento de experimentos, baseado em princípios estatísticos, proporciona ao pesquisador obter o máximo de informações com o mínimo de experimentos (BARROS NETO; SCARMINIO e BRUNS, 2001).

Segundo Calado e Montgomery (2003) o planejamento fatorial é uma técnica bastante utilizada quando se tem duas ou mais variáveis independentes (fatores) e se deseja analisar uma variável sujeita a combinação de todas as demais. Para a otimização Granato et al., (2010) sugerem o uso da metodologia de superfície de resposta (RMS), pois possibilita a otimização durante o desenvolvimento de novos produtos e processos, minimizando custos de produção.

Neste trabalho foi avaliada a composição centesimal dos grãos de feijão comum das classes cores (Carioca) e preto, recém-colhidos e armazenados durante dois meses em temperatura de 40 °C e umidade relativa de 76 %, bem como a extração do amido dos feijões novos utilizando planejamento de experimentos.

3.2 Material e Métodos

3.2.1 Material

Os feijões empregados para a extração do amido foram da classe “preto”, cultivar IPR Tuiuiú e da classe “cores”, cultivar IPR 139, ambos da segunda safra de 2012 (janeiro e fevereiro), fornecidos pela Beneficiadora de Grãos Pontarollo (Ponta Grossa PR). Também foram utilizadas amostras dos mesmos cultivares envelhecidos em estufa com temperatura e umidade relativa controlada.

Os reagentes utilizados eram de grau analítico e cumprem as exigências para as análises realizadas. As enzimas utilizadas foram enzimas comerciais da Megazyme (Wicklow, Irlanda).

3.2.2 Métodos

3.2.2.1 Envelhecimento do Feijão

Para o envelhecimento acelerado do feijão utilizou-se a metodologia descrita por Ribeiro; Prudencio-Ferreira e Miyagui (2005) e Coelho et al. (2009). Um quilograma de cada feijão (carioca e preto) foi armazenado em dessecador contendo uma solução saturada de cloreto de sódio, o conjunto foi levado a estufa com circulação e renovação de ar a 40 °C durante 60 dias. Estas condições permitem a obtenção de um micro-clima com umidade relativa de 76% simulando condições extremas de armazenagem.

3.2.2.2 Composição Química

A composição química aproximada dos cultivares de feijão designadas como: feijão carioca novo (FCN), feijão carioca envelhecido (FCE), feijão preto novo (FPN) e feijão preto envelhecido (FPE), foi determinada em triplicata, segundo as normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2008). Foram determinados a umidade, em estufa a 105 °C, de cinzas, por incineração em mufla a 550 °C durante 5 h, proteínas, pelo método Micro-Kjedahl, utilizando 6,25 como fator de conversão de nitrogênio a proteína bruta e os teores de lipídeos foram determinados por extração em Soxhlet com hexano como solvente.

A determinação das fibras alimentares foi realizada pelo método enzimático gravimétrico segundo a metodologia descrita por Novelo-Cen; Betancur-Ancona (2005); Polesi, Sarmiento e Anjos (2011) e Ruiz-Ruiz et al. (2012), utilizando-se o kit enzimático da Megazyme (Wicklow, Irlanda).

O teor de amido foi determinado segundo a metodologia descrita por Leonel; Cereda (2002) que consiste na hidrólise enzimática do amido e quantificação da glicose liberada a partir da leitura da absorbância a 520 nm em colorímetro, utilizando o kit glicose oxidase (GOD, Gold Analisa, Belo Horizonte MG, Brasil) como reagente colorimétrico. Utilizou-se 0,9 como fator de conversão da glicose para o amido.

3.2.2.3. Análise de Cor

A análise de cor dos tegumentos dos grãos de feijão (novo e envelhecido) foi realizada com uso de colorímetro portátil, modelo MiniScan EZ da Hunter Lab (Reston VA, EUA). Os resultados foram expressos segundo a escala CIELAB, por intermédio dos parâmetros L^* , a^* e b^* . Os valores de L^* (luminosidade, brilho) variam do branco (100) ao preto (0), indicando o grau de claridade da amostra. Os valores do a^* variam da cor verde ($-a^*$) à cor vermelha ($+a^*$), enquanto os valores do b^* são a transição da cor verde ($-b^*$) para a cor amarela ($+b^*$). O Croma C^* que indica a intensidade da cor foi calculado segundo a Equação 3.1:

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad (3.1)$$

Antes da leitura da cor, o equipamento foi calibrado com placas padrão nas cores preto e branco (GRANATO et al., 2011). Foram realizadas três leituras em cada amostra de grãos de feijão dispostos sobre placas de Petri, obtendo-se a média destas.

3.2.2.4 Análise estatística para a composição centesimal

As análises referentes à composição centesimal dos cultivares de feijão foram realizadas utilizando-se um delineamento experimental inteiramente casualizado. Os resultados obtidos foram expressos pelas médias seguidas dos valores de desvio padrão. Como cada análise foi realizada em triplicata, os dados foram considerados normais. A homogeneidade de variância foi verificada através do Teste F para duas variâncias. As médias foram comparadas por meio do Teste T de Student para amostras independentes, na comparação entre as duas classes de feijão (carioca e preto). E pelo Teste T de Student Pareado para as amostras dos feijões novos e envelhecidos. Foi adotado o nível de significância para o valor p de 5%. Os métodos para decisão de uso dos testes estatísticos foram realizados segundo Granato, Calado e Jarvis (2014). Os cálculos foram realizados utilizando o programa Excel (Microsoft) em conjunto com o módulo de estatística Action (ACTION, 2012).

3.2.2.5 Preparação da matéria-prima para a extração de amido

Um quilograma de grãos secos de feijão (carioca e preto) foi umidificado na proporção de uma parte de grãos para quatro partes de água, mantidos a 4 °C durante 12 horas segundo Wani et al. (2010). Após a maceração o tegumento das sementes foi removido manualmente, os cotilédones e o tegumento foram secos em estufa com circulação e renovação de ar (Tecnal TE 394/1, Piracicaba SP, Brasil) a 40 °C/ 24h. Os cotilédones e o tegumento secos foram pesados para o cálculo do balanço de massa. Os cotilédones secos foram triturados em moinho de rotor Tec Mill TE -633 (Tecnal Piracicaba SP, Brasil) e, em seguida, em moinho de facas modelo IKA M20 (IKA-Werke, Staufen, Alemanha). A farinha obtida foi peneirada em uma peneira (143 µm) (Bertel, Caieiras SP, Brasil), e armazenada em embalagem plástica flexível, sendo mantida a temperatura ambiente (20 °C) até o momento da extração do amido. Este procedimento também foi realizado para os feijões envelhecidos.

3.2.2.6 Planejamento experimental para a extração do amido

A fim de avaliar o rendimento da extração do amido de feijão utilizou-se um planejamento fatorial completo 2^3 com quatro repetições do ponto central, resultando em doze experimentos, (Tabela 3.1), (CALADO e MONTGOMERY, 2003) obtidos com o auxílio do software Statistica v. 7.0 (StatSoft, Tulsa OK, EUA). Os fatores e níveis avaliados foram tempo de maceração (15 e 45 min.), concentração de hidróxido de sódio (0,02 e 0,06 %, m/v) e relação de farinha de feijão e água (1:5 e 1:10).

Durante a extração do amido outros componentes como proteínas e fibras foram separadas e a concentração destes componentes também foi verificado. A ordem dos experimentos foi aleatória.

Tabela 3.1: Planejamento fatorial completo 2³ para a extração do amido de feijão

Experimentos	Variáveis codificadas			Variáveis reais		
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	X ₂	X ₃
1	0	0	0	30	0,04	1 : 7,5
2	0	0	0	30	0,04	1 : 7,5
3	-1	-1	-1	15	0,02	1 : 5
4	1	-1	-1	45	0,02	1 : 5
5	0	0	0	30	0,04	1 : 7,5
6	1	1	-1	45	0,06	1 : 5
7	0	0	0	30	0,04	1 : 7,5
8	-1	1	-1	15	0,06	1 : 5
9	1	-1	1	45	0,02	1 : 10
10	-1	1	1	15	0,06	1 : 10
11	1	1	1	45	0,06	1 : 10
12	-1	-1	1	15	0,02	1 : 10

x₁ e X₁ = Tempo de maceração em min; x₂ e X₂ = Concentração de NaOH % (m/v);

x₃ e X₃ = Proporção de farinha de feijão e água.

3.2.2.7. Análise estatística para o planejamento fatorial completo 2³

Após a extração do amido dos feijões carioca (FCN) e feijão preto (FPN), considerou-se a concentração do amido e a recuperação da proteína e do farelo de feijão como respostas para o planejamento. Inicialmente foi avaliada a normalidade e homogeneidade de variâncias através do teste de Kolmogorov-Smirnov e teste de Brown-Forsythe considerando o valor de $p < 0,05$ como significativo. (GRANATO; CALADO e JARVIS, 2014) Estas análises foram realizadas com o auxílio do programa Excel (Microsoft) em conjunto com o módulo de estatística Action (2012).

Para avaliar o efeito dos fatores: tempo de maceração, concentração de NaOH e da proporção farinha de feijão e água (variáveis independentes) sobre as variáveis resposta utilizou-se a metodologia de superfície de resposta (MSR) (MONTGOMERY, 2009). O modelo linear foi estimado, incluindo o efeito de interação de acordo com a Equação 3.2:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \varepsilon . \quad (3.2)$$

Onde Y é a resposta predita, β_0 é a constante e β_1 , β_2 e β_3 são os coeficientes de regressão, x₁, x₂ e x₃ as variáveis independentes e ε o erro experimental (BARROS NETO; SCARMINIO e BRUNS, 2001). O critério utilizado para aceitar o modelo proposto foi dado pela significância do modelo $p < 0,05$, pelo coeficiente de determinação (R²) e coeficiente de determinação ajustado (R² aj.) e análise do resíduo (falta de ajuste). O ajuste dos dados experimentais ao modelo utilizado foi

testado pela análise de variância (ANOVA) fator único e para gerar a superfície de resposta utilizou-se o programa Statistica 7.0 (StatSoft, Tulsa OK, EUA).

3.2.2.8 Extração do amido de feijão

O procedimento para a extração do amido de feijão foi baseado em metodologias utilizadas por Bentancur-Ancona et al.(2001); Novelo-Cen e Betancur-Ancona (2005); Polesi, Sarmento e Anjos (2011); Ruiz-Ruiz et al. (2012); Rupollo et al. (2011) e Wani et al. (2010). Para o fracionamento, 60 g de farinha de feijão foram dispersos em água deionizada, em uma das proporções indicadas no planejamento, acrescentando-se solução de hidróxido de sódio na concentração indicada. A dispersão foi agitada constantemente em agitador mecânico IKA RW 20 (IKA-Werke, Staufen, Alemanha) durante o período de tempo determinado no planejamento. Após o período de agitação mecânica a dispersão foi centrifugada em centrífuga refrigerada (Hettich, Rotina 420R, Tuttlingen, Alemanha) a 8.000 rpm a 10 °C durante 10 min. Do material centrifugado separou-se três frações: o sobrenadante, que foi descartado, e duas frações de material decantado: a proteína insolúvel, na parte superior e o resíduo decantado, contendo amido, na parte inferior do tubo. A proteína insolúvel foi congelada a -80 °C (ultrafreezzer Nuaire, mod. Glacier, Plymouth MN, EUA) e liofilizada (Liofilizador Terroni, mod. LD1500A, São Carlos SP, Brasil). A proteína liofilizada foi pesada para o cálculo do rendimento da extração. O material amiláceo foi re-suspenso em água deionizada e tamisado em peneira de malha (53 µm), separou-se o amido da parte fibrosa, retida na peneira, a qual foi seca em estufa de circulação de ar (Tecnal, TE 394/1 Piracicaba SP, Brasil) a 40 °C / 24 h. O material fibroso seco foi designado como farelo de feijão e também foi quantificado para o cálculo do rendimento da extração. O amido foi re-suspenso em água deionizada e tratado com NaOH nas mesmas concentrações do tratamento inicial para separar a proteína residual, deixando-se o amido decantar e o líquido sobrenadante foi descartado. Em seguida ajustou-se o pH para 6,5 com ácido clorídrico 0,01 mol L⁻¹. O amido foi filtrado em funil de Büchner com o auxílio de uma bomba de vácuo (Tecnal TE-058, Piracicaba SP, Brasil) e lavado com água deionizada três vezes para a completa remoção dos sais. Em seguida o amido, já purificado, foi seco em estufa com circulação de ar a 40 °C / 24 h, sendo pesado em

balança analítica (Shimadzu, mod. AY 220, Kyoto, Japão) verificando-se o rendimento, em base seca, da extração com relação à farinha de feijão utilizada no início da extração. Em seguida o amido seco foi peneirado em peneira de malha (143 μ m) e embalado em frascos polietileno. Este procedimento foi realizado para a obtenção dos rendimentos de extração para o planejamento para os feijões novos (FCN e FPN). E na melhor condição de extração para os feijões envelhecidos (FCE e FPE).

3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Análises Químicas

Grãos de diferentes cultivares podem apresentar características químicas diferentes, assim como fatores ambientais, (clima, época de colheita, condições de armazenamento) processos tecnológicos (cozimento, enlatados, extrusão) também podem alterar a composição química dos feijões (MECHI; CANIATTI-BRAZACA e ARTHUR, 2005; PROLLA et al., 2010; RIBEIRO; PRUDENCIO-FERREIRA e MIYAGUI, 2005; RUIZ-RUIZ et al., 2008).

Segundo a Tabela Brasileira de Composição de Alimentos da Unicamp (2006) o feijão carioca cru apresenta 14 % de umidade, 20 % de proteína, 1,3 % de lipídeos, 61,2 % de carboidratos, 18,4 % de fibra alimentar e 3,5 % de cinzas, enquanto o feijão preto cru apresenta 14,9 % de umidade, 21,3 % de proteína 1,2 % de lipídeos 58,8 % de carboidratos 21,8 % de fibra alimentar e 3,8 % de cinzas.

Os resultados das análises químicas em base seca para as amostras de feijão carioca (novo e envelhecido) e feijão preto (novo e envelhecido) estão expressos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Composição físico-química, em base seca, para os cultivares de feijão carioca e feijão preto recém-colhidos e feijão carioca e feijão preto envelhecidos.

Parâmetros	Cultivares				T Student – Pareado*		T Student – Independente**	
	FCN	FCE	FPN	FPE	FCN/FCE	FPN/FPE	FCN/FPN	FCE/FPE
Umidade (%)	15,70 ± 0,53	14,17 ± 0,57	15,47 ± 0,12	13,23 ± 0,05	0,023	0,002	0,494	< 0,001
Cinzas (%)	4,24 ± 0,13	3,65 ± 0,40	4,45 ± 0,06	4,05 ± 0,08	0,178	0,022	0,060	0,160
Proteína (%)	25,00 ± 2,20	22,99 ± 1,38	20,51 ± 0,64	22,56 ± 1,18	0,434	0,189	0,027	0,703
Lipídeos (%)	2,50 ± 0,23	2,10 ± 0,45	2,96 ± 0,68	2,45 ± 0,03	0,287	0,341	0,333	0,321
Fibra Alimentar (%)	25,43 ± 1,64	24,82 ± 1,02	25,53 ± 0,45	28,04 ± 1,32	0,642	0,119	0,921	0,028
Amido (%)	48,43 ± 1,79	52,38 ± 3,45	46,07 ± 1,53	45,06 ± 3,85	0,314	0,775	0,158	0,070

FCN: Feijão Carioca Novo; FCE: Feijão Carioca Envelhecido; FPN: Feijão Preto Novo; FPE: Feijão Preto Envelhecido.

*T Student –Pareado: $p < 0,05$ indica diferença significativa a 5%.

** T Student –Independent : $p < 0,05$ indica diferença significativa a 5%.

Os valores de umidade determinados para os feijões novos (carioca e preto) não apresentaram diferença significativa, $p > 0,05$ indicando uma possível padronização da umidade na empresa beneficiadora. Entretanto os valores de umidade verificados para os feijões envelhecidos (carioca e preto) são estatisticamente diferentes $p < 0,05$ indicando que durante o envelhecimento dos feijões ocorreu perda de umidade de cerca de 10 % quando se comparou o feijão carioca novo (FCN) com o feijão carioca envelhecido (FCE). Riguera, Lacerda Filho e Volk (2009) atribuem a redução de umidade dos grãos de feijão ao equilíbrio higroscópico durante o envelhecimento.

A redução de umidade também foi observada na comparação entre o feijão preto novo (FPN) e feijão preto envelhecido (FPE) que apresentou uma redução de 14,47 %. Donadel e Prudencio-Ferreira (1999), observaram a redução no teor de umidade para o feijão envelhecido durante 40 dias de 12,05 % para 7,63 %. Ribeiro; Prudencio-Ferreira e Miyagui, (2005) também observaram a redução na umidade para o feijão preto envelhecido, de 13,55 % do feijão controle para 12,80 % para o feijão envelhecido durante 90 dias. Nyakuni et al. (2008) estudando as mudanças químicas e nutricionais em quatro variedades de feijão durante o desenvolvimento

do fenômeno HTC, também observaram a diminuição da umidade dos feijões padrão para os envelhecidos.

A comparação dos teores de cinzas entre os cultivares de feijão (FCN com FCE), (FCN com FPN), (FCE com FPE) revelou não haver diferença estatística $p < 0,05$, indicando que o conteúdo de minerais para o feijão carioca foi mantido durante o envelhecimento e que não houve diferença significativa entre os dois cultivares analisados. Entretanto a comparação entre o feijão (FPN com FPE) apresentou diferença significativa $p < 0,05$ com redução de 8,98 % no teor de cinzas. Donadel e Prudencio-Ferreira (1999) observaram a redução de cinzas de 5,06 % no tempo zero para 3,62 % após 30 dias de armazenamento.

Os valores de proteína encontrados para os feijões novos (carioca e preto) são estatisticamente diferentes a $\alpha = 95$ %. Pires et al.(2005) observaram que feijões de cultivares diferentes possuem teores de proteína diferentes. Os feijões (FCE com FPE), (FCN com FCE) e (FPN com FPE) não apresentaram diferença estatística entre eles com relação aos teores de proteína. O mesmo foi observado por Ribeiro; Prudencio-Ferreira e Miyagui, (2005), quando compararam o feijão novo com o envelhecido. Neste trabalho não ocorreu alterações no teor de proteína durante o envelhecimento dos feijões. No entanto Donadel e Prudencio-Ferreira (1999) observaram uma diminuição no teor de proteína durante o envelhecimento dos grãos de feijão.

Segundo Pires et al. (2005) o conteúdo de lipídeos de feijão é muito baixo, variando de 0,8 a 1,5 %, podendo oscilar de acordo com a cultivar, origem, localização, clima, condições ambientais e tipo de solo onde é cultivado. O conteúdo de lipídeos neste trabalho variou de 2,96 % para o feijão preto novo e 2,10 % para o feijão carioca envelhecido. O envelhecimento dos feijões não modificou estatisticamente a $\alpha = 95$ % os teores de lipídeos. O mesmo foi verificado por Donadel e Prudencio-Ferreira (1999) e Ribeiro; Prudencio-Ferreira e Miyagui, (2005) nos seus trabalhos de envelhecimento de feijão.

Delfino e Caniatti-Brazaca (2010) obtiveram 21,94 % de fibras alimentares para o feijão cultivar Pérola, valor menor do que os valores determinados neste trabalho para todas as amostras. Os teores de fibras alimentares verificados para os feijões (FCN com FPN), (FCN com FCE) e (FPN com FPE) não diferiram

estatisticamente a $\alpha = 95 \%$. Entretanto os feijões envelhecidos (carioca e preto) quando comparados entre si foram estatisticamente diferentes $p < 0,05$.

Os teores de amido determinados para todas as amostras de feijões não apresentaram diferença significativa a $\alpha = 95\%$. Donadel e Prudencio-Ferreira (1999) observaram a diminuição no teor de amido de 47,21 % no tempo zero para 45,28 % com 40 dias de armazenamento.

3.3.2. Análise de Cor

Os parâmetros de luminosidade e cor para o feijão carioca (novo e envelhecido) e feijão preto (novo e envelhecido) estão representados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Parâmetros de luminosidade e cor para o feijão Carioca (novo e envelhecido) e feijão preto (novo e envelhecido).

Amostra	Parâmetros de Cor			
	L*	a*	b*	Croma
FCN	51,81 ^a ±0,067	10,58 ^b ±0,16	21,25 ^b ±0,40	23,73 ^b ±0,42
FCE	37,25 ^b ±0,58	18,81 ^a ±1,03	25,95 ^a ±1,42	32,05 ^a ±1,75
FPN	17,74 ^c ±0,48	0,34 ^c ±0,19	0,24 ^c ±0,23	0,44 ^c ±0,24
FPE	17,03 ^c ±0,51	-0,12 ^c ±0,41	0,42 ^c ±0,40	0,44 ^c ±0,24

FCN: Feijão Carioca Novo; FCE: Feijão Carioca Envelhecido; FPN: Feijão Preto Novo; FPE: Feijão Preto Envelhecido.

** Letras diferentes na mesma coluna indica diferença significativa a $p < 0,05$ segundo o teste de Student para amostras pareadas.

A comparação entre a cor do feijão carioca novo e envelhecido foi estatisticamente diferente segundo o teste de Student para amostras pareadas, indicando que houve mudança de cor no tegumento durante o envelhecimento. Shiga, Cordenunsi e Lajolo (2011) estudando o efeito do armazenamento no padrão de solubilização de polissacarídeos na casca de feijão, observaram que o feijão carioca recém colhido apresentava a cor castanha claro com listras marrom escuro e após o armazenamento a cor castanha escura brilhante.

Quando se comparou a cor do feijão preto novo e envelhecido não foram observadas mudanças significativas a $\alpha = 95 \%$ entre os parâmetros de cor. Siddiq et al. (2010) reportaram os valores $L^* = 11,49$; $a^* = 0,13$; $b^* = 0,40$ e Croma = 0,43 para o feijão preto, valores semelhantes aos determinados neste trabalho para a^* , b^* e Croma.

3.3.3 Balanço de massa dos componentes do feijão

Durante a preparação da matéria prima para a extração do amido realizou-se o fracionamento dos grãos de feijão em componentes majoritários: cotilédones e tegumento. O tegumento foi triturado resultando na farinha de feijão que posteriormente foi utilizada para a extração do amido.

A Tabela 3.4 apresenta o balanço de massa dos componentes majoritários para o feijão carioca e preto, nos dois estágios após a colheita (novo e envelhecido) e o rendimento da farinha de feijão.

Tabela 3.4: Balanço de massa dos componentes majoritários do feijão.

Amostra	Massa inicial (g)	Cotilédones (g)	Tegumento(g)	Farinha(g)	Rendimento da farinha (%)
FCN	1000	829,90	77,00	822,61	82,26
FCE	750	589,17	60,54	582,11	77,61
FPN	1000	831,32	80,21	822,92	82,29
FPE	750	565,34	70,03	556,33	74,17

FCN: Feijão Carioca Novo; FCE: Feijão Carioca Envelhecido; FPN: Feijão Preto Novo; FPE: Feijão Preto Envelhecido.

Os grãos de feijão analisados apresentaram menos de 10 % de tegumento e cerca de 80 % do seu peso em cotilédones. Guajardo-Flores et al. (2012) observaram a presença de 8,9 % de tegumento e 89 % de cotilédone em feijão preto em estudo sobre a quantificação de saponinas durante a germinação. Rocha-Guzmán et al. (2007) em estudo sobre compostos antioxidantes em feijões da classe cores observaram 7,98 %; 8,29 % e 8,81 %. de tegumento. Segundo Anton et al. (2008) e Wang et al. (2010) a proporção de tegumento é maior quando o tamanho dos grãos é menor aumentando o teor de fibras na amostra.

Neste trabalho observou-se que nas operações de secagem e trituração ocorreu a perda de cerca de 10 % da massa total dos grãos.

3.3.4 Análise estatística para o planejamento fatorial 2³

O uso de planejamento de experimentos e análise da superfície de resposta permite investigar a influência de determinadas variáveis e a interação entre estas variáveis, bem como obter o valor das variáveis que maximizam o resultado esperado (RODRIGUES e IEMMA, 2009).

Os resultados para o rendimento de extração do amido de feijão carioca novo e amido de feijão preto novo estão expressos na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Rendimento de extração de amido de feijão carioca novo e feijão preto novo, utilizando o planejamento de experimentos fatorial completo 2^3 .

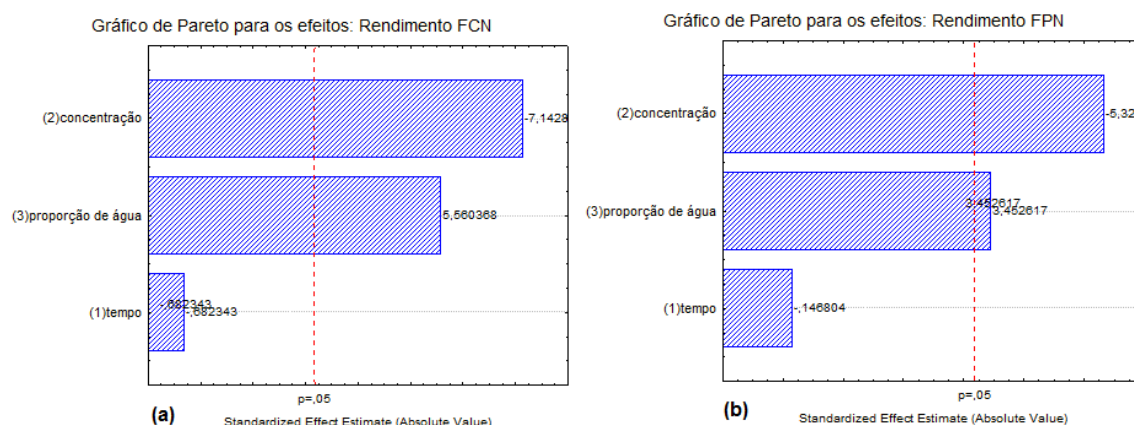
Experimentos	Variáveis codificadas			Variáveis reais			Rendimento (%)	
	X_1	X_2	X_3	X_1	X_2	X_3	FCN	FPN
1	0	0	0	30	0,04	1 : 7,5	31,50	27,50
2	0	0	0	30	0,04	1 : 7,5	31,35	26,83
3	-1	-1	-1	15	0,02	1 : 5	32,57	28,66
4	1	-1	-1	45	0,02	1 : 5	29,90	26,38
5	0	0	0	30	0,04	1 : 7,5	30,42	26,53
6	1	1	-1	45	0,06	1 : 5	28,65	25,21
7	0	0	0	30	0,04	1 : 7,5	31,28	27,97
8	-1	1	-1	15	0,06	1 : 5	28,82	24,90
9	1	-1	1	45	0,02	1 : 10	33,37	29,33
10	-1	1	1	15	0,06	1 : 10	30,00	26,05
11	1	1	1	45	0,06	1 : 10	31,38	27,27
12	-1	-1	1	15	0,02	1 : 10	32,85	28,85

x_1 e X_1 = Tempo de maceração em min; x_2 e X_2 = Concentração de NaOH % (m/v);

x_3 e X_3 = Proporção de farinha de feijão e água; FCN = Feijão carioca novo; FPN = Feijão preto novo.

No diagrama de Pareto, Figura 3.1 é possível observar os efeitos das variáveis tempo de extração, concentração de NaOH e proporção de água para o rendimento da extração do amido dos feijões novos (a) feijão carioca e (b) feijão preto.

Figura 3.1: Diagrama de Pareto para a variável rendimento de extração do amido de feijão carioca novo (a) e amido de feijão preto novo (b)



Segundo Calado e Montgomery (2003), os efeitos que são estatisticamente importantes e devem ser considerados no modelo matemático são aqueles que se

encontram à direita da linha divisória ($p = 0,05$). Os valores do retângulo representam os valores da estatística do teste t.

As melhores condições de extração para o amido dos feijões novos (carioca e preto) foram obtidas a partir do modelo linear $p < 0,05$, excluindo-se o fator tempo, como observado no gráfico de Pareto e nos valores de p da ANOVA ($p_{FCN} = 0,70$ e $p_{FPN} = 0,98$), o qual não foi significativo para a construção do modelo.

As Equações 3.3 e 3.4 representam o modelo utilizando as variáveis codificadas, sendo Y_{FCN} = rendimento para a extração de amido do feijão carioca novo; Y_{FPN} = rendimento para a extração de amido do feijão preto; x_2 = concentração de NaOH e x_3 = proporção de farinha de feijão e água.

$$Y_{FCN} = 30,59 - 61,35 x_2 + 0,38 x_3 \quad (3.3)$$

Com $R^2 = 0,77$ e $R^2_{aj} = 0,73$, não apresentando falta de ajuste $p = 0,17$.

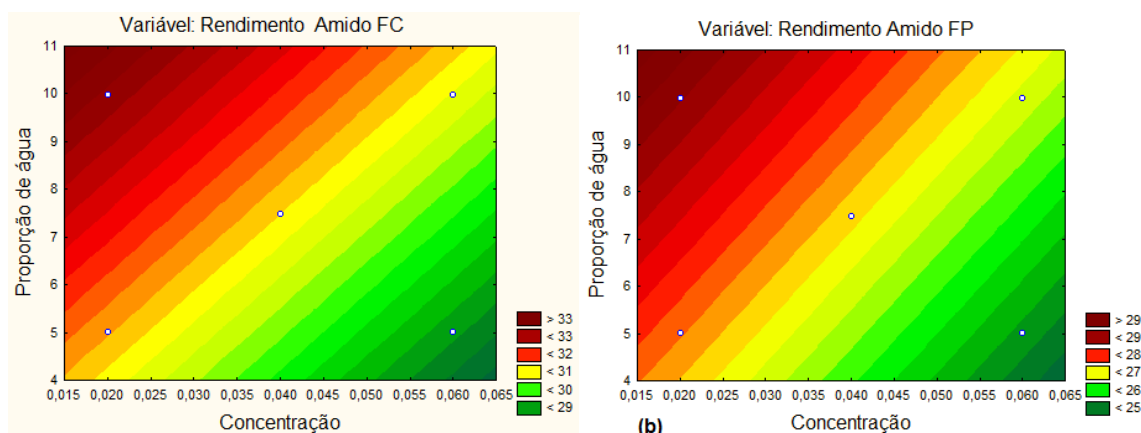
$$Y_{FPN} = 27,21 - 59,27 x_2 + 0,30 x_3 \quad (3.4)$$

Com $R^2 = 0,75$ e $R^2_{aj} = 0,70$, não apresentando falta de ajuste $p = 0,39$

Estes valores indicam que o modelo linear explicou 77 e 75 % das condições ideais para a extração do amido de feijão carioca e preto, respectivamente. A concentração de NaOH em ambas as extrações interfere de forma negativa e a proporção de farinha de feijão e água de forma positiva.

Por intermédio da superfície de resposta pode-se observar quais foram as melhores condições de extração para o amido dos feijões novos. Na Figura 3.2 estão representadas as superfícies de contorno para a variável extração de amido (a) para o feijão carioca novo e (b) para o feijão preto novo.

Figura 3.2: Superfície de resposta para a variável rendimento de extração do amido de feijão carioca novo (a) e amido de feijão preto novo (b)



A concentração de 0,02% de NaOH e a proporção de 1 : 10 de farinha de feijão e água são as condições que resultam em um maior rendimento de extração para o amido de feijão carioca e amido de feijão preto. Este ponto pode ser encontrado na Tabela 3.5 onde com o tempo de 45 min obteve-se 33,37% de rendimento para o amido de feijão carioca novo e 29,33 % para o amido de feijão preto novo.

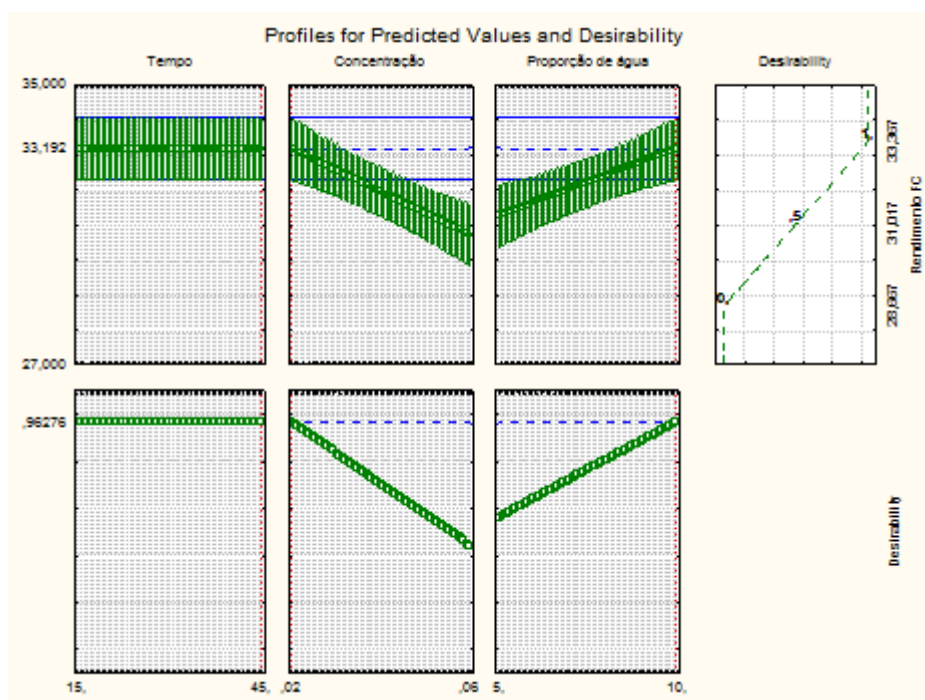
Com o intuito de verificar quais seriam as condições ótimas para a extração de amido avaliou-se os fatores exatamente nos valores ótimos, utilizando a função desejabilidade do programa Statistica 7.0 (CALADO e MONTGOMERY,2003).

Na Figura 3.3 estão representados os valores desejáveis para se obter o rendimento máximo na extração do amido de feijão carioca.

As condições ótimas para a extração do amido dos feijões carioca e preto são expressas pela variável tempo de 45 min, concentração de NaOH de 0,02 % e proporção de farinha de feijão e água de 1 :10, mostradas em vermelho no gráfico, resultando em 33,19 e 29,04 % de rendimento esperado e desejabilidade de 96 e 93% para o amido de feijão carioca e preto, respectivamente.

Considerando as condições ótimas de extração de amido dos feijões novos obtidas com o planejamento fatorial 2^3 . Foi realizada a extração do amido dos feijões carioca e preto após o envelhecimento obtendo-se 32,25 % de amido para o feijão carioca envelhecido e 25,42 % de amido para o feijão preto envelhecido.

Figura 3.3: Otimização para a variável rendimento para a extração do amido de feijão carioca novo.



Durante a extração de amido, proteína e farelo rico em fibras também podem ser recuperados. A Tabela 3.6 apresenta o rendimento da recuperação da fração proteica e da fração rica em fibras (farelo de feijão) para o feijão carioca novo e preto novo, respectivamente, obtidos durante os ensaios de extração do amido de feijão.

Tabela 3.6: Recuperação de proteína e farelo de feijão carioca novo e feijão preto novo, durante a extração de amido utilizando o planejamento de experimentos fatorial completo 2^3 .

Ensaio	Variáveis codificadas	Variáveis reais			Rendimento (%)			
	X_1 / X_2 / X_3	X_1	X_2	X_3	Proteína FCN	Proteína FPN	Farelo FCN	Farelo FPN
1	0/0/0	30	0,04	1 : 7,5	13,43	17,56	14,77	14,08
2	0/0/0	30	0,04	1 : 7,5	13,32	18,52	14,42	14,02
3	-1/-1/-1	15	0,02	1 : 5	12,63	17,75	15,57	14,33
4	1/-1/-1	45	0,02	1 : 5	16,40	18,47	13,98	13,73
5	0/0/0	30	0,04	1 : 7,5	13,92	18,78	14,10	13,43
6	1/1/-1	45	0,06	1 : 5	16,72	19,63	13,35	13,05
7	0/0/0	30	0,04	1 : 7,5	13,50	17,85	14,60	14,53
8	-1/1/-1	15	0,06	1 : 5	14,63	14,63	13,73	13,73
9	1/-1/1	45	0,02	1 : 10	14,25	17,57	15,57	15,47
10	-1/1/1	15	0,06	1 : 10	14,09	14,09	14,02	14,02
11	1/1/1	45	0,06	1 : 10	15,23	18,32	14,67	14,07
12	-1/-1/1	15	0,02	1 : 10	12,25	12,25	15,77	14,92

x_1 e X_1 = Tempo de extração em min; x_2 e X_2 = Concentração de NaOH % (m/v);

x_3 e X_3 = Proporção de farinha de feijão e água; FC = Feijão carioca; FP = Feijão preto

As condições que proporcionaram uma maior recuperação de proteína para o feijão carioca e preto foram obtidas a partir do modelo linear $p < 0,05$. Na recuperação

de proteínas do feijão preto, excluiu-se o fator concentração de NaOH, que não foi significativo ($p=0,71$) para a construção do modelo. As equações 3.5 e 3.6 representam os modelos utilizando as variáveis codificadas, sendo Y_{P-FC} = recuperação de proteína para o feijão carioca; Y_{P-FP} = recuperação de proteína para o feijão preto x_1 = tempo de maceração; x_2 = concentração de NaOH e x_3 = proporção de farinha de feijão e água.

$$Y_{P-FC} = 12,37 + 0,74 x_1 + 32,12 x_2 - 0,22 x_3 \quad (3.5)$$

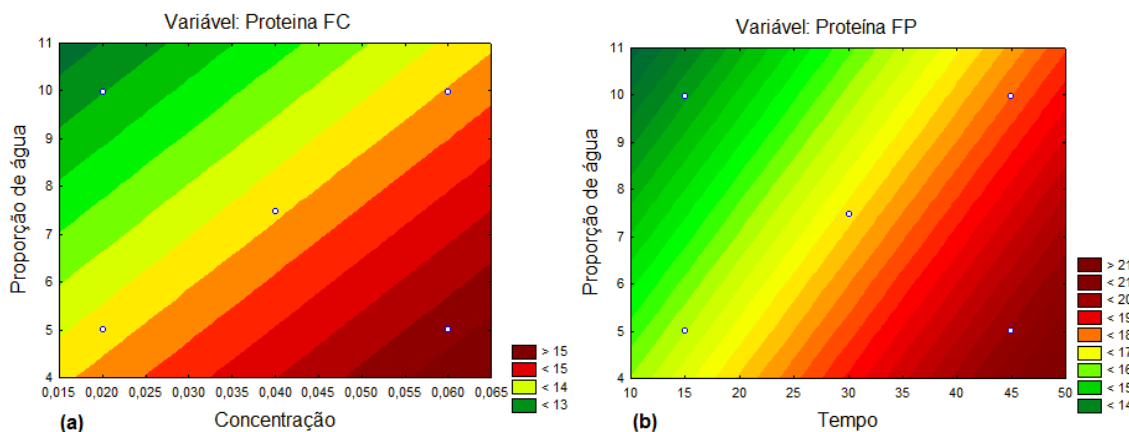
Com $R^2 = 0,77$ e $R^2_{aj} = 0,69$, com falta de ajuste $p = 0,03$.

$$Y_{P-FP} = 16,40 + 0,12 x_1 - 0,41 x_3 \quad (3.6)$$

Com $R^2 = 0,68$ e $R^2_{aj} = 0,61$, não apresentando falta de ajuste $p = 0,055$.

Na Figura 3.4 (a) e (b) estão representadas as superfícies de contorno para a recuperação da proteína do feijão carioca e feijão preto, respectivamente.

Figura 3.4: Superfície de contorno para a variável recuperação de proteína: (a) do feijão carioca; (b) do feijão preto



As superfícies de contorno indicam que a maior recuperação de proteína do feijão carioca (a) ocorreu com 0,06 % de NaOH e a proporção 1:5 de farinha de feijão e água, entretanto estas condições não podem ser consideradas preditivas por que foi verificada a falta de ajuste no modelo matemático utilizado. Para o feijão preto os fatores que mais influenciaram foram o tempo de maceração de 45 min. e a proporção de água 1:5 permitindo uma maior recuperação de proteína.

Com relação a recuperação do farelo de feijão rico em fibras as melhores condições foram obtidas a partir do modelo linear $p < 0,05$ para ambos os feijões carioca e preto, respectivamente. O fator tempo foi excluído dos modelos por não ser significativo ($p_{FC} = 0,15$ e $p_{FP} = 0,31$). As equações 3.7 e 3.8 representam o modelo utilizando as variáveis codificadas, sendo Y_{F-FC} = recuperação de farelo de feijão carioca; Y_{F-FP} = recuperação de farelo de feijão preto ; x_2 = concentração de NaOH e x_3 = proporção de farinha de feijão e água.

$$Y_{P-FC} = 14,55 - 31,97 x_2 + 0,17x_3 \quad (3.7)$$

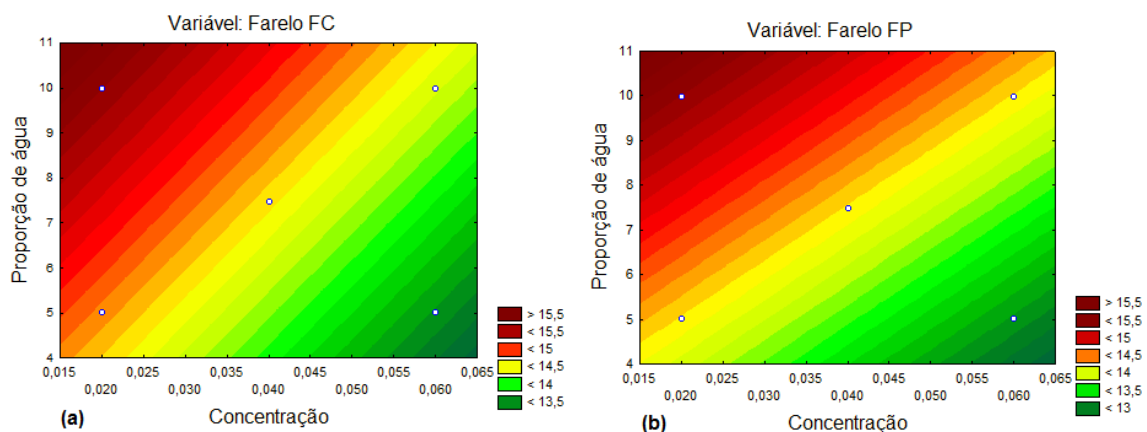
Com $R^2 = 0,71$ e $R^2_{aj} = 0,65$, não apresentando falta de ajuste $p = 0,18$.

$$Y_{P-FP} = 13,61 - 27,37 x_2 + 0,22 x_3 \quad (3.8)$$

Com $R^2 = 0,74$ e $R^2_{aj} = 0,69$, não apresentando falta de ajuste $p = 0,59$.

Na Figura 3.5 (a) e (b) estão representadas as superfícies de contorno para a recuperação do farelo de feijão carioca e farelo de feijão preto, respectivamente.

Figura 3.5: Superfície de contorno para a variável recuperação de farelo de feijão: (a) feijão carioca; (b) feijão preto.



Observando-se as superfícies de contorno para a recuperação de ambos os farelos de feijão, durante a extração do amido, percebe-se que as condições que proporcionaram uma maior recuperação de amido, são também as condições que proporcionaram uma maior recuperação de farelo, sendo elas concentração de 0,02 % de NaOH e a proporção de 1 para 10 de farinha de feijão e água destilada.

2.4 Conclusão

Os feijões novos, carioca e preto, apresentaram diferença significativa para o teor de proteína, possivelmente devido a diferenças genéticas entre as cultivares. O envelhecimento acelerado dos feijões causa a diminuição da umidade, e aumento no teor de fibra alimentar, não apresentando diferença significativa no teor de amido e ocorrendo alteração da cor do tegumento para o feijão carioca.

As melhores condições para a extração do amido de feijão foram a utilização de 0,02% de NaOH e a maior proporção de água em relação a farinha de feijão. A recuperação de proteína do feijão parece ser inversamente proporcional a extração de amido. E a maior recuperação de farelo de feijão segue as mesmas condições da extração de amido.

As condições de extração do amido de feijão novo podem ser utilizadas para a extração do amido de feijão envelhecido e de outras leguminosas semelhantes ao feijão.

REFERÊNCIAS

- ANTON, A. A. ROSS, K. A; LUKOW, O. M; FULCHER, R.G.; ARNTFIELD, S.D. Influence of added bean flour (*Phaseolus vulgaris* L.) on some physical and nutritional properties of wheat flour tortillas. **Food Chemistry**, v. 109, n. 1, p. 33–41, jul. 2008.
- BARROS NETO, B; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas, SP, Editora da Unicamp. 2001.
- BENTANCUR-ANCONA, D. A.;CHEL-GUERRERO, L. A.; MATOS, R. I. C.; DÁVILA-ORTIZ, G.. Physicochemical and Functional Characterization of Baby Lima Bean (*Phaseolus lunatus*) Starch Research Paper. **Starch - Stärke**, v. 53, p. 219–226, 2001.
- 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, n.1, p. 97–102, 2011.
- CALADO, V.; MONTGOMERY, D. Planejamento de Experimentos usando o Statistica. Rio de Janeiro, E-Papers, 2003.
- COELHO, M. S. R.; PRUDENCIO, S. H.; NÓBREGA, L. H. P.; LEITE, C. F. R. Alterações no tempo de cozimento e textura dos grãos de feijão comum durante o armazenamento.**Ciência Agrotecnologia**, v. 33, n.2, p. 539–544, mar./abr. 2009.
- DELFINO, R. DE A.; CANNIATTI-BRAZACA, S. G. Interação de polifenóis e proteínas e o efeito na digestibilidade proteica de feijão comum (*Phaseolus vulgaris* L.) cultivar Pérola. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, n. 2, p. 308–312, 2010.
- DONADEL, M. A.;PRUDENCIO-FERREIRA, A. H. Propriedades funcionais de concentrado protéico de feijão envelhecido. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.19, n. 3, 1999.
- GRANATO, D.; RIBEIRO, J. C. B.; CASTRO, I. A.; MASSON, M. L.; Sensory evaluation and physicochemical optimisation of soy-based desserts using response surface methodology. **Food Chemistry**, v. 121, n. 3, p. 899–906, 2010.
- _____, D.; CASTRO, I. A.; PIEKARKI, F. V. B. W.; BENINCÁ, C.; MASSON, M. L. Influence of Passion Fruit Juice on Colour Stability and Sensory Acceptability of Non-Sugar Yacon-Based Pastes. **Brazilian Archives of Biology and Technology** v. 54, n. February, p. 149–159, 2011.
- _____, D.; ARAÚJO CALADO, V. M. DE; JARVIS, B. Observations on the use of statistical methods in food science and technology. **Food Research International**, 2014.
- GUAJARDO-FLORES, D.; GARCÍA-PATIÑO, M.; SERNA-GUERRERO, D.; GUTIÉRREZ-URIBE, J. A.; SERNA-SALDÍVAR, S.O.; Characterization and quantification of saponins and flavonoids in sprouts, seed coats and cotyledons of germinated black beans. **Food Chemistry**, v. 134, n. 3, p. 1312–1319, out. 2012.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ (São Paulo). **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. Coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea -- São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, p. 1020, 2008.

LEONEL, M.; CEREDA, M. P. Caracterização Físico-Química de algumas Tuberosas Amiláceas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, n. 1, p. 65–69, 2002.

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, n. 1, p. 109–114, mar. 2005

MONTGOMERY, D. c. Desing and analsiys of experiments. 7°ed. New Yourk, John Wiley & Sons, 656p. 2009.

NOVELO-CEN, L.; BETANCUR-ANCONA, D. Chemical and Functional Properties of *Phaseolus lunatus* and *Manihot esculenta* Starch Blends. **Starch - Stärke**, v. 57, n. 9, p. 431–441, set. 2005.

NYAKUNI, G. A.; KIKAFUNDA, J. K.; MUYONGA, J. H.; KYAMUHANGIRE, W.M.; NAKIMBUGWE, D.; UGEN, M. Chemical and nutritional changes associated with the development of the hard-to-cook defect in common beans. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v. 59, n. 7-8, p. 652–9, 2008.

PIRES, C. V.; OLIVEIRA, M. G. A.; CRUZ, G. A. D. R.; MENDES, F. Q.; REZENDE, S. T.; MOREIRA, M. A. Composição físico-química de diferentes cultivares de feijão (*Phaseolhs vulgaris* L.). *Alim. Nutr.*, v.16, n. 2, p. 157-162, abr./jun.2005.

POLESI, L. F.; SARMENTO, S. B. S.; ANJOS, C. B. P. DOS. Composition and characterization of pea and chickpea starches. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 14, n. 01, p. 74–81, 17 mar. 2011.

PROLLA, I. R. D. BARBOSA, R. G.; VEECK, A. P.; 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.

RIBEIRO, H. J. S. S.; PRUDENCIO-FERREIRA, S. H.; MIYAGUI, D. T. RIBEIRO, L.A. Caracterização de concentrado proteico de feijão comum preto, cultivar lapar 44, novo e envelhecido. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 3, p. 571–580, set. 2009.

_____, J. H. S. DE S.; PRUDENCIO-FERREIRA, S. H.; MIYAGUI, D. T. Propriedades Físicas e Químicas de Feijão Comum Preto ,Cultivar lapar 44, Após Envelhecimento Acelerado. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 1, p. 165–169, 2005.

RIGUEIRA, R. J. DE A.; LACERDA FILHO, A. F. DE; VOLK, M. B. DA S. Avaliação da qualidade do feijão armazenado em ambiente refrigerado. p. 649–655, 2009.

ROCHA-GUZMÁN, N. E.; HERZOG, A.; GONZÁLEZ-LAREDO, R. F.; IBARRA-PÉREZ, F. J.; ZAMBRANO-GALVÁN, G.; GALLEGOS-INFANTE, J. A. Antioxidant and antimutagenic activity of phenolic compounds in three different colour groups of common bean cultivars (*Phaseolus vulgaris*). **Food Chemistry**, v. 103, n. 2, p. 521–527, jan. 2007.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos. 2°ed. Campinas -SP. Editora Carita, 200 9

RUIZ-RUIZ, J. MARTÍNEZ-AYALA, A.; DRAGO, S.; GONZÁLES, R.; BETANCUR-ANCONA, D.; CHEL-GUERRERO, L. Extrusion of a hard-to-cook bean (*Phaseolus vulgaris* L.) and

quality protein maize (*Zea mays* L.) flour blend. **LWT - Food Science and Technology**, v. 41, n. 10, p. 1799–1807, dez. 2008.

_____, J. C.; DÁVILA-ORTIZ, G.; CHEL-GUERRERO, L.; BETANCUR-ANCONA, D. Wet Fractionation of Hard-to-Cook Bean (*Phaseolus vulgaris* L.) Seeds and Characterization of Protein, Starch and Fibre Fractions. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 5, p. 1531–1540, 21 out. 2012

_____, J.; DÁVILA-ORTIZ, G.; CHEL-GUERRERO, L.; BETANCUR-ANCONA, D. Angiotensin I-Converting Enzyme Inhibitory and Antioxidant Peptide Fractions From Hard-To-Cook Bean Enzymatic Hydrolysates. **Journal of Food Biochemistry**, v. 37, n. 1, p. 26–35, 30 fev. 2013.

RUPOLLO, G.; VANIER, N. L.; ZAVAREZE, E. R.; OLIVEIRA, M.; PEREIRA, J. M. P.; PARAGINSKI, R. T.; DIAS, A. R. G. Pasting, morphological, thermal and crystallinity properties of starch isolated from beans stored under different atmospheric conditions. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 3, p. 1403–1409, ago. 2011.

SEABE-PR, Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento do Estado do Paraná. Feijão - Análise da conjuntura agropecuária. disponível em <http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/feijao_2012_13.pdf> acesso em 8 out.2013.

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, n. 2, p. 362–367, jan. 2011.

SIDDIQ, M.; RAVI, R.; HARTE, J. B.; DOLAN, K. D. Physical and functional characteristics of selected dry bean (*Phaseolus vulgaris* L.) flours. **LWT - Food Science and Technology**, v. 43, n. 2, p. 232–237, mar. 2010.

TABELA BRASILEIRA DE COMPOSIÇÃO DE ALIMENTOS / NEPA-UNICAMP.- Versão II. -- 2. ed. -- Campinas, SP: NEPA-UNICAMP, 2006. 113p

VALE, N. M.; BARILI, L. D.; ROCHA, F.; PREZZI, H. A.; ALMEIDA, C. B.; COIMBRA, J. L. M.; GUIDOLIN, A. F. Adição de sal na água de hidratação reduz o tempo de cozimento em feijão comum ao longo do tempo de armazenamento. **Alimentos e Nutrição**, v. 21, n. 4, p. 617–623, out/dez, 2010.

WANG, N.; HATCHER, D. W.; TYLER, R. T.; TOEWS, R.; GAWALKO, E. J. Effect of cooking on the composition of beans (*Phaseolus vulgaris* L.) and chickpeas (*Cicer arietinum* L.). **Food Research International**, v. 43, n. 2, p. 589–594, mar. 2010.

WANI, I. A. SOGI, D. S.; WANI, A. A. GILL, B. S.; SHIVHARE, U. S. Physico-chemical properties of starches from Indian kidney bean (*Phaseolus vulgaris*) cultivars. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 45, n. 10, p. 2176–2185, 24 set. 2010.

Capítulo 4: Caracterização de Misturas de Amido de Feijão com Amidos de Tuberosas (Mandioca e Batata-Doce)

RESUMO

O uso industrial de amidos nativos é limitado devido a problemas relacionados às suas propriedades físico-químicas e funcionais como capacidade de geleificação, e resistência a ciclos de congelamento e descongelamento, que são revelados durante o processamento de alimentos. As modificações químicas dos amidos são alternativas para superar essas limitações, porém normalmente são caras e podem descaracterizá-los como ingredientes naturais em alimentos. Uma alternativa às modificações químicas é o uso de misturas de amidos nativos obtidos de diferentes fontes. Amidos de leguminosas são pouco estudados em relação a amidos de cereais e de tuberosas e raramente utilizados pela indústria para substituir amidos tradicionais. De maneira geral, as leguminosas são fontes de nutrientes para países em desenvolvimento, com destaque para o feijão comum (*Phaseolus vulgaris* L.). Amidos de tuberosas (batata-doce e mandioca) apresentam propriedades físico-químicas bem descritas na literatura. Este trabalho apresenta o uso do planejamento de experimentos, aplicado ao estudo de misturas, para avaliar misturas ternárias de amidos (feijão, batata-doce e mandioca) em relação a propriedades tecnológicas de interesse a aplicações em alimentos. A presença do amido de mandioca influenciou de forma positiva o aumento do poder de inchamento e a solubilidade das misturas. O perfil viscoamilográfico sofreu influência do amido de mandioca e batata-doce implicando em aumento do pico de viscosidade e diminuição da tendência à retrogradação e do amido de feijão (carioca ou preto). Como esperado, a sinérese aumentou gradualmente com os ciclos de congelamento e descongelamento, e os maiores valores ocorreram na presença dos amidos de feijão. As pastas obtidas das misturas tornaram-se mais opacas com o aumento da concentração do amido de feijão. A entalpia de gelatinização diminuiu nas misturas ternárias em relação aos amidos nativos. Os resultados obtidos mostram que as misturas de amidos representam oportunidades de desenvolvimento de novos ingredientes para o setor alimentício e indústria de derivados de amido, com propriedades tecnológicas diferenciadas.

ABSTRACT

The industrial use of native starches is limited due to issues related to their physicochemical and functional properties such as gelling ability and resistance to freezing and thawing, which are revealed during food processing. Chemical modifications of starch are alternatives to overcome these limitations, but they are usually expensive and can derail them as natural ingredients in foods. An alternative to chemical modification is the use of mixtures of native starches from different sources. Pulse starches are poorly studied when compared with cereal and tuber starches are rarely used by industry to replace traditional starches. In general, pulses are sources of nutrients for the developing countries, especially the common bean (*Phaseolus vulgaris* L.). Starches from tubers (sweet potato and cassava) have physicochemical properties well described in the literature. This work presents the use of design of experiments, applied to the study of mixtures, to evaluate ternary mixtures of starches (beans, sweet potato and cassava) in relation to technological properties of interest for food applications. The presence of starch from cassava positively influenced the increase in swelling power and solubility of mixtures. The pasting profile suffered influences of starch from cassava and sweet potato resulting in increased viscosity peak and decreased the retrogradation. As expected, syneresis gradually increased with the cycles of freezing and thawing, and the highest values occurred in the presence of bean starch. The pastes of mixtures obtained became opaque with increasing concentration of the bean starch. The enthalpy of gelatinization decreased in ternary mixtures compared to native starches. Results confirmed that mixtures of starches represent opportunities to develop new ingredients for the food sector and starch derivatives industry, with new technological properties.

4.1 Introdução

O amido caracteriza-se como a principal substância de reserva energética em plantas superiores, presente em muitas matérias-primas agrícola tais, como cereais (arroz milho, trigo) raízes (batata-doce, mandioca), tubérculos (batata), sementes de leguminosas (ervilha, lentilha) e frutos (banana) (CEREDA et al., 2001; LERTPHANICH et al., 2013; ROCHA; DEMIATE e FRANCO, 2008), tendo baixo custo e sendo muito versátil para aplicações na indústria alimentícia (BETANCUR-ANCONA et al., 2001; LERTPHANICH et al., 2013; SILVA et al., 2008; ZAIDUL et al., 2007). Na alimentação humana contribui com cerca de 60 a 70 % do total da energia consumida, principalmente proveniente do consumo de cereais e leguminosas (REDDY; SURIYA e HARIPRIYA, 2013).

Dependendo da fonte botânica o amido apresenta diferenças na forma, no tamanho e organização do grânulo, que é composto por dois tipos de moléculas, a amilose e a amilopectina (PÉREZ; BERTOFT, 2010). Estas diferenças resultam em variações nas propriedades funcionais do amido, como temperatura de gelatinização, formação de gel, viscosidade de pasta, susceptibilidade enzimática, cristalinidade, absorção de água e solubilidade (BETANCUR-ANCONA et al., 2001; PERONI, ROCHA e FRANCO, 2006). Essas propriedades interferem, quando da aplicação tecnológica dos amidos, em parâmetros como textura, volume, consistência, umidade e vida de prateleira dos alimentos (BEMILLER, 2011; SILVA et al., 2008; TENG; CHIN e YUSOF, 2011; YONEMOTO; CALORI-DOMINGUES e FRANCO, 2007).

Frequentemente o uso do amido na sua forma nativa encontra limitações em função das condições de processamento pelas quais os alimentos passam, tais como temperatura, pH ou armazenamento sob refrigeração ou congelamento (SILVA et al., 2008), modificações são necessárias para proporcionar aos amidos nativos propriedades específicas (CAVALLINI e FRANCO, 2010). Essas modificações podem ser químicas, enzimáticas ou físicas. (SHIRAI et al., 2007). Normalmente, entretanto as modificações são caras e podem descaracterizar o polissacarídeo como ingrediente natural em alimentos (NOVELO-CEN; BETANCUR-ANCONA, 2005; TENG; CHIN e YUSOF, 2011).

Estudos sobre fontes não convencionais de amidos naturais, com propriedades tecnológicas diferenciadas, para o uso industrial em substituição aos amidos modificados, têm sido desenvolvidos (BICUDO et al., 2009; LEONEL, 2007; LERTPHANICH et al., 2013; ROCHA; DEMIATE E FRANCO, 2008) entre estas fontes encontram-se os amidos de leguminosas como o feijão comum, ervilha e grão de bico (AMBIGAIPALAN et al., 2011; HOOVER et al., 2010; POLES; SARMENTO e ANJOS, 2011; SIMSEK et al., 2012).

Uma alternativa às modificações químicas é o uso de misturas de amidos nativos obtidos de fontes tradicionais ou não convencionais (PUNCHA-ARNON et al., 2008). Estudos indicam que misturas de amilose e amilopectina de fontes botânicas diferentes apresentaram propriedades de viscosidade, térmicas e retrogradação diferentes dos amidos originais, sendo observada uma relação de sinergia entre os mesmos (OH; KIM e YOO, 2010; NOVELO-CEN; BETANCUR-ANCONA, 2005; ZAIDUL et al., 2007).

Amidos de raízes tuberosas, como batata-doce e mandioca apresentam temperaturas de gelatinização relativamente baixas, rápida absorção de água ou inchamento e uniformidade dos grânulos. Também apresentam alta viscosidade e alta claridade de pasta (transparência) em comparação com amido de cereais, entretanto o amido de batata-doce retrograda facilmente (ANTONIO et al., 2011; DEMIATE e KOTOVICZ, 2011; ZAIDUL et al., 2007).

Os amidos de leguminosas apresentam baixa solubilidade em água, baixa absorção de água, altas temperaturas de gelatinização e maior sinérese quando comparados a amidos de outras fontes (GANI et al., 2012; HOOVER et al., 2010; SIMSEK et al., 2012).

A mistura de matérias-primas é importante para os diversos setores tecnológicos (BARROS NETO; SCARMINIO e BRUNS, 2001). O planejamento experimental para o estudo de misturas permite verificar como as propriedades de interesse são afetadas pela variação das proporções dos componentes da mistura, possibilitando a previsão quantitativa das propriedades de qualquer formulação no sistema estudado, realizando-se somente alguns experimentos (CALADO e MONTGOMERY, 2003). A aplicação da modelagem de misturas, metodologia de superfície de resposta e otimização matemática e gráfica conduz à definição de

composições (misturas das mesmas matérias-primas) mais adequadas que atendam às propriedades específicas para a aplicação (BARROS NETO; SCARMINIO e BRUNS, 2001; CALADO e MONTGOMERY, 2003; CAMPOS; AMORIM e FERREIRA, 2007).

Misturas de amido de leguminosas como o feijão comum (*Phaseolus vulgaris* L.) com amido de raízes tuberosas representam oportunidades de desenvolvimento de novos ingredientes para o setor alimentício e indústria de derivados de amido, com propriedades tecnológicas diferenciadas. Assim, se faz necessária a pesquisa destas misturas de amidos, para ampliar o conhecimento a respeito das mesmas, pois praticamente não há estudos publicados a esse respeito.

A designação de feijão carioca é utilizada somente no Brasil, para o feijão da classe cores com coloração de bege a marrom com estrias marrons escuras. Pesquisadores internacionais normalmente utilizam a denominação “*Pinto bean*” para o feijão da classe cor que possui uma grande semelhança física com o feijão carioca (Rupollo et al. 2011).

Este trabalho apresenta o uso do planejamento de experimentos, aplicado ao estudo de misturas, para avaliar o efeito da composição de misturas ternárias, de amidos de feijão (carioca ou preto) com amido de batata-doce e amido de mandioca, sobre as suas propriedades tecnológicas.

4.2 Materiais e Métodos

4.2.1 Materiais

O amido de feijão foi extraído em laboratório, sendo proveniente de feijões da classe “cores”, cultivar IPR 139 e da classe “preto” cultivar Tuiuiú, ambos da safra 2012, dos meses de janeiro e fevereiro, fornecidos pela Beneficiadora de Grãos Pontarollo (Ponta Grossa PR).

O amido de batata-doce foi extraído em laboratório, sendo proveniente do cultivar IPR 70, cujas raízes foram recebidas por doação de um produtor rural da região de Ponta Grossa PR.

O amido de mandioca comercial foi gentilmente doado por uma empresa produtora da cidade de Nova Esperança PR (Amidos Pasquini).

Os reagentes utilizados para a extração e análises químicas foram de grau analítico, e as enzimas comerciais utilizadas Megazyme (Wicklow, Irlanda).

4.2.2 Métodos

4.2.2.1 Preparação da Matéria-prima

4.2.2.1.1 Extração e purificação do amido de feijão

O processo de extração e purificação laboratorial do amido de feijão provenientes dos feijões carioca e preto foi realizado segundo a metodologia 3.2.2.8 descrita no capítulo 3 deste documento.

4.2.2.1.2 Extração e purificação do amido de batata-doce

A extração e purificação do amido de batata-doce foi realizada utilizando a metodologia descrita por Batistuti, Valin e Câmara (1994); Matsuguma et al. (2009); Peroni; Rocha e Franco (2006), com algumas modificações. Um quilograma de raízes de batata-doce foi lavado em água corrente, descascado, picado em pedaços de 5 cm de espessura, triturado em liquidificador industrial (Skymssen), com uma solução de metabissulfito de sódio 0,08 % (m/v), para evitar o escurecimento enzimático e processos microbiológicos. A proporção de 1,5:1 (polpa de batata-doce/ meio extrator) foi empregada. O homogeneizado foi tamisado em peneira (Bertel) de malha 80 mesh (143 μm), e em seguida em peneira de 270 mesh (53 μm). O resíduo fibroso que ficou retido na peneira foi descartado. O homogeneizado foi deixado em repouso a 4 °C para a decantação do amido. Para a purificação do amido de batata-doce o homogeneizado foi lavado várias vezes com água destilada e com uma solução de NaOH 0,05 % e em seguida o amido foi filtrado em funil de Büchner com o auxílio de uma bomba de vácuo (Tecnal Te-058), lavado com água deionizada e seco em estufa com circulação e renovação de ar (Tecnal, TE 394/1) a 40 °C durante 24 h.

4.2.2.2 Composição Centesimal dos Amidos Nativos

A composição centesimal dos amidos de feijão (carioca e preto), de batata doce, e de mandioca, foi determinada em triplicata, segundo as normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008). Foram determinados a umidade, em estufa a 105 °C, de cinzas, por incineração em mufla a 550 °C durante 5 h, proteínas, pelo método Micro-Kjedahl, utilizando 6,25 como fator de conversão de nitrogênio para proteína bruta e os teores de lipídeos foram determinados por extração em Soxhlet com hexano como solvente.

O teor de amilose aparente foi determinado segundo metodologia descrita por Mahmood; Turner e Stoddard, (2007) utilizando NaOH a quente para a solubilização do amido e solução de iodo como reagente colorimétrico com leitura da absorbância em 620 nm em espectrofotômetro (Shimadzu, UV Mini).

4.2.2.3 Análise estatística para a composição físico-química dos amidos

As análises referentes a composição físico-química dos amidos nativos foi realizada utilizando-se um delineamento experimental inteiramente casualizado. Os resultados foram expressos pelas médias seguidas dos valores de desvio padrão. A normalidade das amostras foi testada através do teste de Kolmogorov-Smirnov e a homogeneidade das variâncias foi verificada através do Teste de Brown-Forsythe considerando o valor de $p < 0,05$ como significativo. Para realizar os cálculos destas análises utilizou-se o programa Excel (Microsoft) em conjunto com o módulo de estatística Action (ACTION, 2012) Para verificar a diferença estatística entre as médias utilizou-se a ANOVA fator único com 95 % de significância para o valor de p . As médias foram comparadas por meio do Teste de Fisher (LSD). Estas análises foram realizadas com o auxílio do programa Statistica 7.0 (StatSoft, Tulsa OK. EUA) (GRANATO; CALADO e JARVIS 2014).

4.2.2.4 Planejamento de Misturas

No planejamento de misturas a soma das proporções dos diversos componentes é sempre 100 %. As propriedades das misturas são determinadas

pelas proporções de seus ingredientes e não por valores absolutos (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2002). Com o auxílio do programa Statistica 7.0 (StatSoft, Tulsa OK, EUA) foi realizado um delineamento Simplex-Centróide para misturas de três componentes, aumentado com três pontos interiores resultando em 10 experimentos, como mostrado na Tabela 4.1. Os componentes foram o amido de feijão carioca (FC) ou amido de feijão preto (FP), amido de batata-doce (BD) e amido de mandioca (M). A realização dos ensaios ocorreu de forma aleatória.

TABELA 4.1: Planejamento simplex centróide para mistura dos amidos

Misturas	Proporção dos componentes na mistura ternária					
	Proporção dos componentes codificados			Proporções dos componentes reais		
	X ₁	X ₂	X ₃	Feijão (%)*	Batata-doce (%)	Mandioca (%)
M1	0,667	0,167	0,167	66	17	17
M2	0,167	0,167	0,667	17	17	66
M3	1,000	0,000	0,000	100	0	0
M4	0,333	0,333	0,333	33,3	33,3	33,3
M5	0,500	0,000	0,500	50	0	50
M6	0,500	0,500	0,000	50	50	0
M7	0,167	0,667	0,167	17	66	17
M8	0,000	0,500	0,500	0	50	50
M9	0,000	1,000	0,000	0	0	100
M10	0,000	0,000	1,000	0	100	0

* Feijão carioca ou feijão preto

4.2.2.5 Elaboração das misturas de amido

A proporção dos amidos para cada ensaio de mistura foi pesada como proposto no planejamento, Tabela 4.1. A mistura foi homogeneizada em um agitador mecânico, construído especialmente para esse experimento. O misturador é composto por um copo metálico com capacidade volumétrica de 200 mL, com pás internas, que é impulsionado por um motor elétrico, com velocidade controlada o qual proporciona a rotação do frasco. Após a homogeneização as amostras foram armazenadas em frascos plásticos e mantidas à temperatura ambiente até o momento das análises.

As misturas contendo feijão carioca foram identificadas como M(i)FC e as contendo feijão preto como M(i)FP, onde (i) = 1 a 10 indicando qual formulação estava sendo analisada.

4.2.2.6 Propriedades Tecnológicas das misturas de amidos

Todas as análises referentes às propriedades tecnológicas das misturas de amido foram realizadas para as misturas contendo amido das duas classes de feijão (carioca e preto). Desta forma foram identificadas com o nome da análise seguido da sigla FC (amido de feijão carioca) e FP (amido de feijão preto).

4.2.2.6.1 Índice de Absorção de água (IAA) e Índice de Solubilidade de água (ISA)

O índice de solubilidade em água e o índice de absorção de água foram determinados de acordo com a metodologia descrita por Leach; McCowen e Schoch (1959) e citada por Peroni; Rocha e Franco (2006); Matsuguma et al. (2009); Cavallini; Franco (2010); Demiate; Kotovicz (2011). Esta metodologia consiste em fazer uma dispersão de 0,2 g (base seca) de amostra em 20 mL de água destilada, em tubos de centrifuga e aquecer nas temperaturas de 50, 70 e 90 °C em banho-maria com constante agitação, durante 30 min ao final do tratamento térmico as amostras foram levadas a centrífuga (CELM mod. Combate, São Paulo SP) a 2.000 *g* durante 10 min. A fração solúvel presente no sobrenadante foi recuperada e seca em estufa a 60 °C por 24 h para a quantificação do ISA. Os grânulos de amido inchados presentes no fundo do tubo foram pesados. A análise foi feita em triplicata. O cálculo do IAA foi realizado utilizando a seguinte equação 4.1:

$$IAA = PRC \times 100 / PA - PRE \quad (4.1)$$

Onde: PRC = peso do resíduo de centrifugação (g); PA = peso da amostra; PRE = peso do resíduo de evaporação (g).

O ISA foi calculado pela relação entre o peso do resíduo de evaporação (PRE) e o peso da amostra conforme a equação 4.2 (LUSTOSA; LEONEL e MISCHAN, 2009):

$$ISA = PRE / PA \quad (4.2)$$

4.2.2.6.2 Propriedades de Pasta

As propriedades viscoamilográficas ou de pasta das misturas de amido foram determinadas utilizando-se o viscoamilógrafo Rápido Visco Analisador (RVA-4) (Newport Scientific, Narabeen, Austrália) e o programa *Thermocline for Windows*. Para analisar cada uma das misturas foram pesados 8 % (m/m) de amostra (base seca) do total de 28 g e utilizando-se como solvente água deionizada. O equipamento operou no modo *Standard Analysis 2*. Com os amilogramas obtidos foi possível avaliar os seguintes parâmetros: viscosidade máxima ou pico de viscosidade, viscosidade mínima, viscosidade de quebra ou *hold*, tendência à retrogradação ou *set back*, viscosidade final, temperatura de pasta e tempo para se atingir o pico de viscosidade máxima. A Figura 4.1 apresenta um viscoamilograma padrão com os respectivos parâmetros analisados. A unidade de medida para a viscosidade no equipamento é RVU (*Rapid Visco Units*), mas também pode ser convertida em centipoise (cP) conforme descrito por Mcpherson e Jane, (1999); Matsuguma et al. (2009); Silva et al. (2008).

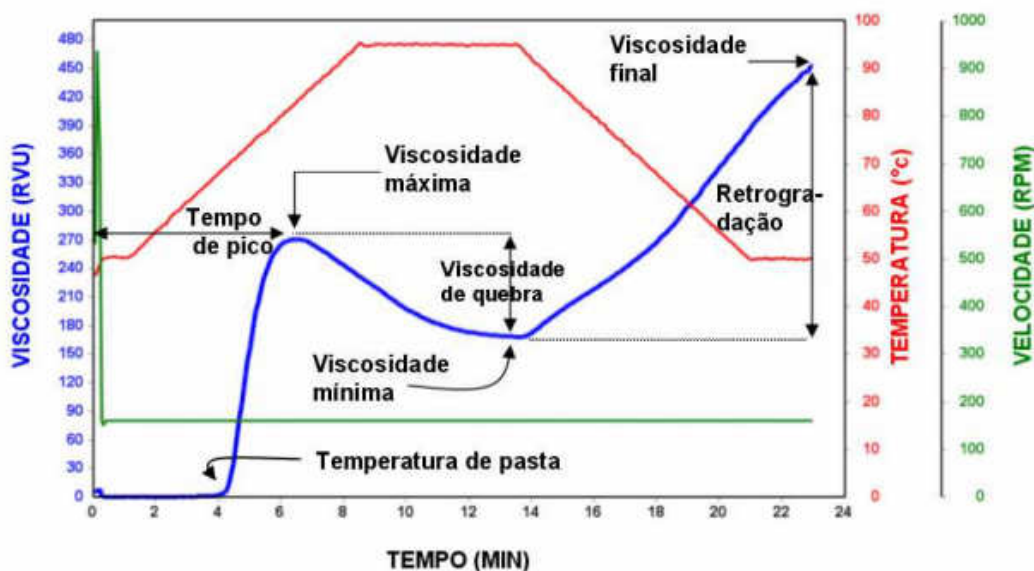


Figura 4.1: Curva viscoamilográfica obtida pelo RVA, com identificação dos parâmetros avaliados.

Fonte: Perten Instruments, 2012

4.2.2.6.3 Sinérese

A determinação da sinérese ou susceptibilidade a ciclos de congelamento-descongelamento foi realizada segundo a metodologia descrita por Wosiacki e Cereda (1985) e empregada por Shirai et al. (2007); Silva et al. (2008), Matsuguma et al. (2009), e Demiate e Kotovicz (2011). Consiste na preparação de pastas de amido 10 % (p/p) em água deionizada, e aquecidas a 97,5 °C em placa de aquecimento (Tecnal) durante 10 min em constante agitação, para que ocorra a gelatinização. Em seguida as amostras foram armazenadas em embalagens plásticas herméticas, congeladas durante 69 h em freezer a -18 °C e após esse período foram descongeladas a 45 °C por 3 horas, totalizando um ciclo de 72 h. A perda de água foi medida gravimetricamente, e o processo de congelamento e descongelamento foi repetido mais uma vez para o segundo ciclo e duas vezes para o terceiro ciclo, resultando em 216 h das quais a amostra do terceiro ciclo permaneceu 207 h congelada e 9 h em processo de descongelamento. A quantidade de solução liberada foi expressa como porcentagem de perda de massa a partir do valor inicial de amido gelatinizado.

4.2.2.6.4 Claridade de Pasta

A claridade das pastas das misturas de amido foi determinada segundo a metodologia empregada por Demiate e Kotovicz (2011); Matsuguma et al. (2009); Novelo-Cen e Betancur-Ancona (2005) onde uma dispersão de amido 1 % foi aquecida em placa de aquecimento a 97,5 °C durante 30 minutos, a fim de promover a gelatinização completa dos grânulos. A transmitância (% T) foi medida em espectrofotômetro a 650 nm após o resfriamento da dispersão a 20 °C. A análise foi feita em triplicata.

4.2.2.6.5 Propriedades Térmicas

As curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) dos amidos nativos (feijão carioca, feijão preto, batata-doce e mandioca) e das misturas ternárias (FC+BD+M) e (FP+BD+M) foram determinadas utilizando um equipamento DSC 60

(Shimadzu, Kyoto Japão), disponível na Universidade Positivo (Curitiba PR), sob um fluxo de ar a 50 mL min^{-1} e razão de aquecimento de $5 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Para cada análise preparou-se uma mistura com 2 mg de amostra e 6 μL de água destilada que foi deixada em repouso durante 2 h a fim de equilibrar o teor de umidade; após, esta dispersão foi transferida para um cadinho de alumínio que foi selado e inserido no aparelho. Após a estabilização do cadinho com a atmosfera interna do equipamento foi feita a curva DSC, que indica a entalpia de gelatinização dos amidos (LACERDA et al., 2014).

4.2.2.6.6 Difração de raios X

As amostras dos amidos nativos (feijão carioca, feijão preto, batata-doce e mandioca) e das misturas ternárias (FC+BD+M) e (FP+BD+M), foram submetidas a radiação de um tubo de Cu operando a 40 kV e 30 mA, com comprimento de onda de $1,5406 \text{ \AA}$ – Cu- $K\alpha$, e seus padrões de difração de raios X foram obtidos em um difratômetro Rigaku Ultima IV (Rigaku, Tokyo, Japão), disponível no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LabMu) da UEPG. O difratograma foi coletado no modo θ - 2θ entre 5 e 50° (2θ), com varredura contínua e velocidade de $2^{\circ} \text{ min}^{-1}$ e passo de $0,02^{\circ}$.

Os perfis de difração dos raios X foram classificados de acordo com os padrões de Zobel (1964), citados por Cheetham e Tao, (1998); Gunaratne e Hoover, (2002). A cristalinidade relativa dos amidos foi determinada quantitativamente seguindo a metodologia descrita por Rocha et al. (2008) e Serrano e Franco, (2005) com a utilização do software Origin 7.5 (Origin –versão 7.5, Microcal Inc., Northampton, MA, USA). O índice de cristalinidade relativa (IC) é estimado como sendo a 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).

4.2.2.6.7 Microscopia de Força Atômica

As informações sobre a superfície e estimativa do tamanho dos grânulos de amido que compõem as misturas foram obtidas por microscopia de força atômica (AFM), (LEONEL, 2007) que possibilita uma visualização da superfície dos grânulos de amido em três dimensões. A análise foi realizada em um equipamento *Scanning probe microscope* SPM- 9600 (Shimadzu), disponível no C-LabMu da UEPG utilizando ponta de não contato que atua por força de atração do tipo van der Waals a uma distância de cerca de 5 – 10nm da superfície a ser analisada. A leitura foi realizada em uma área de medida 50 x 50 µm.

4.2.2.6.8 Análise Estatística e Modelagem dos dados experimentais

Após a execução dos experimentos e coleta de dados, os resultados das análises das propriedades tecnológicas (IAA, ISA, sinérese, claridade de pasta, e propriedade de pasta) foram submetidos ao teste de Kolmogorov-Smirnov para verificar a normalidade e ao teste de Brown-Forsythe para verificar a homogeneidade de variância, considerando o valor de $p < 0,05$ como significativo. A análise estatística foi realizada com o auxílio do programa Excel (Microsoft) em conjunto com o módulo de estatística Action (2012) (GRANATO; CALADO, e JARVIS, 2014)

Os ensaios das misturas foram analisados utilizando ANOVA fator único quando esta foi significativa $p < 0,05$ aplicou-se o teste de Fisher LSD para comparação das médias (GRANATO; CALADO, e JARVIS, 2014; JUNQUEIRA et al., 2007).

Para modelar as respostas utilizou-se o a equação 4.3:

$$Y = \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{123} X_1 X_2 X_3 \quad (4.3)$$

Onde Y é a resposta prevista, β_1 , β_2 e β_3 são os coeficientes de regressão para o modelo linear, β_{12} , β_{13} e β_{23} são os coeficientes de regressão para o modelo quadrático e β_{123} é o coeficiente de regressão para o modelo cúbico especial. (BARROS NETO; SCARMINIO e BRUNS, 2001).

Os modelos matemáticos obtidos para cada uma das respostas experimentais foram submetidos à análise de variância (ANOVA). Foi verificada a significância do modelo de regressão ao nível de 5% ($p < 0,05$), os termos não significativos foram excluídos do modelo. Avaliou-se o coeficiente de determinação (R^2) e o coeficiente de determinação ajustado (R^2 aj.). Não foi possível analisar a falta de ajuste dos modelos porque não foram realizadas repetições. Também foram avaliados os efeitos individuais das variáveis (amidos) sobre as respostas em nível de 5% ($p < 0,05$). A superfície de resposta foi utilizada para avaliar o comportamento de cada variável dependente em função das proporções de cada amido utilizado. O programa Statistica 7.0 (StatSoft Tulsa OK, EUA) foi utilizado para gerar os modelos matemáticos e os gráficos.

4.3 Resultados e Discussão

4.3.1 Composição Química dos Amidos Nativos

A composição química dos amidos é dependente da fonte botânica e também do processo de extração e purificação. A pureza dos amidos está relacionada com baixos teores de lipídeos, cinzas e proteínas, sendo a completa ausência destes desejável.

A Tabela 4.2 apresenta a composição química dos amidos de feijão carioca e preto, amido de batata-doce e amido de mandioca.

Tabela 4.2 Composição química dos amidos nativos

Amostra	Umidade (%)	Cinzas (%)	Proteína (%)	Lipídeos (%)	Amilose Aparente (%)
Feijão carioca	9,02 ^d ± 0,05	0,06 ^c ± 0,02	0,22 ^b ± 0,01	< 0,01	31,47 ^a ± 0,39
Feijão preto	9,21 ^c ± 0,08	0,04 ^c ± 0,01	0,23 ^b ± 0,01	< 0,01	31,73 ^a ± 0,13
Batata-doce	11,38 ^b ± 0,02	0,19 ^a ± 0,02	0,28 ^a ± 0,02	< 0,01	21,85 ^b ± 0,14
Mandioca	12,54 ^a ± 0,02	0,12 ^b ± 0,01	0,07 ^c ± 0,01	< 0,01	20,44 ^b ± 0,25
P (Brown-Forsythe) *	0,58	0,76	0,82	-	0,68
P (ANOVA)**	< 0,001	< 0,001	< 0,001	-	< 0,001

*Valores de probabilidade obtidos segundo o teste Brown-Forsythe para homogeneidade de variâncias.

**Valores de probabilidade obtidos segundo a ANOVA fator único.

***Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa de acordo com o teste de Fisher LSD ($P < 0,05$).

Os baixos teores de cinzas, proteínas e a quase ausência de lipídeos, (teor inferior a 1%) para todos os amidos, indicam que a extração e purificação do amido em laboratório foi eficiente, e que o amido de mandioca comercial possui boa qualidade quanto à pureza.

A umidade determinada após a extração indica se o procedimento de secagem foi eficiente e segundo a RDC nº 263 de 22 de setembro de 2005 (BRASIL, 2005) a umidade estabelecida para os amidos é de no máximo 15 %. Os valores de umidade verificados para todos os amidos foram menores que os estabelecidos pela legislação, entretanto ocorreu diferença significativa ao nível de 5 % entre os valores de umidade para todos os amidos e esta diferença pode ser justificada através dos fatores não controláveis como clima, quantidade e distribuição das amostras de composição diferente do amido dentro da estufa no momento da secagem.

O conteúdo de minerais presentes em amostras de alimentos pode ser obtido a partir do resíduo mineral fixo ou simplesmente determinação de cinzas (IAL, 2008). Os teores de cinzas determinados para o amido de feijão carioca e feijão preto não apresentaram diferença significativa a $p < 0,05$, indicando que a quantidade de minerais em ambos os amidos é semelhante. Em estudos sobre amido de feijão Ambigaipalan et al. (2011) obtiveram 0,06 e 0,14 %, enquanto Hoover e Ratnayake (2002) verificaram 0,26 e 0,64 % e Ovando-Martínez et al. (2011) 0,03 e 0,05 % para o teor de cinzas do amido de feijão “Pinto bean” e preto, respectivamente. Os valores determinados neste trabalho são parecidos com aqueles obtidos por Ovando-Martínez et al. (2011). Os teores de cinzas dos amidos de feijão, no entanto diferiram estatisticamente dos teores de cinzas determinados para os amidos de batata-doce e de mandioca.

O amido de batata-doce apresentou diferença significativa ao nível de 5 % para o conteúdo de cinzas com relação aos amidos de feijão e mandioca e conteúdo menor que os apresentados nos estudos sobre tuberosas de Peroni; Rocha e Franco (2006) e Rocha; Carneiro e Franco (2010) que obtiveram o valor de 0,21 % para o teor de cinzas no amido de batata-doce extraído de amostra de origem brasileira e Chel-Guerrero et al. (2011) que verificaram 0,26 % para o teor de cinzas no amido de batata-doce de origem mexicana e também menor que 0,21 % valor

observado por Abegunde et al. (2013) para o teor de cinzas no amido de batata-doce de origem chinesa.

O conteúdo de cinzas determinado para o amido de mandioca apresentou diferença significativa $p < 0,05$ com relação aos outros amidos analisados neste trabalho, sendo menor que os valores 0,15 %, 0,19 % obtidos por Peroni; Rocha e Franco (2006) e Rocha; Carneiro e Franco (2010), respectivamente e 0,29 % valor determinado por Chel-Guerrero et al. (2011) para o conteúdo de cinzas no amido de mandioca.

Na análise do teor de proteínas os valores determinados para os amidos de feijão carioca e feijão preto não diferiram estatisticamente ao nível de 5 %. Ambigaipalan et al. (2011) obtiveram 0,04 e 0,06 %, para o conteúdo de proteínas para o amido de feijão “Pinto bean” e preto, respectivamente, enquanto Hoover e Ratnayake (2002) observaram 0,06 e 0,04 % e Ovando-Martínez et al. (2011) verificaram 0,56 e 0,58 % para respectivos amidos. Neste trabalho os valores determinados diferem desses autores. Diferenças encontradas nos teores de proteína após a extração do amido indicam a qualidade da extração e também diferenças entre os cultivares.

Com relação ao conteúdo de proteína o amido de batata-doce apresentou diferença significativa $p < 0,05$ com relação aos demais amidos analisados neste trabalho. Peroni; Rocha e Franco (2006) e Rocha; Carneiro e Franco (2010) obtiveram o valor de 0,14 % para o conteúdo de proteína no amido de batata-doce de amostra originária do Brasil. Chel-Guerrero et al., (2011) observaram 0,22 % de proteína no amido de batata-doce de origem mexicana, Abegunde et al. (2013) verificaram 0,36 % para o teor de proteína no amido de batata-doce nas amostras de origem chinesa e Aprianita et al. (2013) obtiveram 0,50 % para o teor de proteína no amido de batata-doce de amostra de origem Indonésia. O teor de proteína no amido de batata-doce neste trabalho está entre os valores determinados por Aprianita et al. (2013).

O amido de mandioca apresentou diferença significativa a $p < 0,05$ para o conteúdo de proteína com relação aos outros amidos analisados. Peroni; Rocha e Franco (2006) determinaram 0,20 % e Rocha; Carneiro e Franco (2010) obtiveram 0,18 % para o teor de proteína no amido de mandioca de origem brasileira. Chel-

Guerrero et al. (2011) observaram 0,06 % para o valor de proteína em amido de mandioca de origem mexicana e Aprianita et al. (2013) verificaram o valor de 0,40 % para o teor de proteína no amido de mandioca de origem indonésia. O teor de proteína determinado neste trabalho é próximo ao observado por Chel-Guerrero et al. (2011).

A metodologia de extração de lipídeos utilizando o extrator Soxhlet e hexano como solvente, não permitiu a quantificação do conteúdo de lipídeos dos amidos analisados. Ambigaipalan et al. (2011) utilizando uma mistura de cloroformio e etanol (2:1 v/v) obtiveram 0,05 % de lipídeos para ambos os amidos de feijões. Hoover e Ratnayake (2002) determinaram o teor de lipídeos utilizando uma hidrólise ácida (25 % HCl) e obtiveram 0,50 e 0,20 % para o feijão “Pinto bean” e preto, respectivamente. Segundo Hoover et al. (2010) a variação no conteúdo total de lipídeos em uma fonte de amido pode ser atribuída ao método utilizado para a determinação de lipídeos (hidrólise ácida, extração com solventes), diferenças entre os cultivares e o estado fisiológico das sementes.

Os pesquisadores Peroni; Rocha e Franco (2006) em análise sobre o conteúdo de lipídeos obtiveram o valor de 0,14 % para o amido de batata-doce e 0,15 % para o amido de mandioca. Rocha; Carneiro e Franco (2010) determinaram 0,14 % para o amido de batata-doce e 0,12 % para o amido mandioca e Chel-Guerrero et al. (2011) verificaram o valor de 0,31 % para o amido de batata-doce e 0,20 % para o amido de mandioca.

O conteúdo de amilose e amilopectina, presentes nos grânulos de amido são os principais determinantes das propriedades tecnológicas do amido e definem o seu uso como ingrediente em alimentos (COPELAND, et al., 2009).

Os teores de amilose aparente determinados neste trabalho, para os amidos de feijão carioca e feijão preto não diferiram estatisticamente entre si a $p < 0,05$, mas diferiram dos valores obtidos para o amido de batata-doce e mandioca. O conteúdo de amilose aparente para os amidos de batata-doce e mandioca não diferiram estatisticamente entre si a $p < 0,05$. Ambigaipalan et al. (2011) verificaram 29,97 e 31,78 % para o teor de amilose para o amido de feijão “Pinto bean” e preto respectivamente, Hoover e Ratnayake (2002) observaram 35,5 e 25,1% e Ovando-Martínez et al. (2011) obtiveram 23,20 e 28,06 % para o conteúdo de amilose dos

amidos dos respectivos feijões. O valor determinado neste trabalho para o teor de amilose aparente do amido de feijão carioca é próximo aos valores obtidos por Ambigaipalan et al. (2011) para amido de feijão “Pinto bean” e o teor de amilose para o amido de feijão preto é próximo ao determinado por Hoover e Ratnayake (2002). Segundo Reddy et al. (2013) o teor de amilose em leguminosas pode variar de 30 a 65%.

Em estudo sobre raízes tuberosas Peroni; Rocha e Franco (2006) determinaram 22,6 % para o conteúdo de amilose para o amido de batata-doce e 19,8 % para o teor de amilose no amido de mandioca. Chel-Guerrero et al. (2011) verificaram 19,6 % para o valor de amilose no amido de batata-doce e 17,3 % para o conteúdo de amilose no amido de mandioca e Aprianita et al. (2013) obtiveram 15,9 % para o teor de amilose para o amido de batata-doce e 14,6 % para o amido de mandioca.

O conteúdo de amilose aparente determinado neste trabalho para os amidos de batata-doce e mandioca foram mais próximos aos valores obtidos por Peroni; Rocha e Franco (2006), pelo fato destes autores estudarem variedades brasileiras.

Segundo Hoover et al., (2010) diferenças encontradas para o teor de amilose em uma mesma fonte de amido pode ser atribuída ao tipo de procedimento utilizado na determinação desse polissacarídeo, diferenças entre os cultivares e estado fisiológico das sementes. Hoover et al. (2010) ainda indicam que erros cometidos em procedimentos colorimétricos como o não desengorduramento prévio da amostra, e a não consideração da capacidade de complexação do iodo com as cadeias longas e externas da amilopectina, podem levar a resultados subestimados.

4.3.2 Propriedades tecnológicas das misturas de amidos.

As misturas para os componentes puros estão representados por M3 para o amido de feijão carioca ou feijão preto, M9 para o amido de mandioca e M10 para o amido de batata-doce. As misturas binárias estão representadas por M5 (feijão/mandioca), M6 (feijão /batata-doce) e M8 (batata-doce/mandioca). A mistura ternária com a mesma proporção dos três componentes é representada por M4 e as misturas ternárias com proporções diferentes estão representadas por M1 (66 % feijão/ 17 % batata-doce e mandioca), M2 (66 % mandioca/ 17 % feijão e batata-doce) e M7 (66 % bata-doce/ 17 % feijão e mandioca).

4.3.2.1 Índice de absorção de água (IAA) e índice de solubilidade em água (ISA)

O IAA e ISA estão relacionados com as interações entre as moléculas de água e o grânulo de amido em suas regiões amorfas e cristalina durante o aquecimento (ABEGUNDE et al., 2013).

O IAA, poder de inchamento ou intumescimento é uma medida da capacidade de hidratação dos grânulos e sua determinação revela o quanto o grânulo aumenta em peso devido à absorção da água com a variação da temperatura. O ISA é uma medida complementar e revela a concentração de sólidos que é dissolvida após o aquecimento (MATSUGUMA et al., 2009; PERONI; ROCHA e FRANCO, 2006).

Os valores médios para o IAA e ISA determinados nas temperaturas de 50, 70 e 90°C referente às misturas de amido com o amido de feijão carioca (MFC) e com o amido de feijão preto (MFC) estão apresentados na Tabela 4.3.

Pode-se observar que as misturas contendo o amido de mandioca apresentaram os maiores valores para o IAA e ISA, seguidas pelas misturas contendo o amido de batata-doce, as quais apresentaram valores intermediários.

Segundo Peroni; Rocha e Franco (2006) as forças associativas que mantêm a integridade do grânulo de amido são mais fracas no amido de mandioca, e um pouco mais fortes no amido de batata-doce permitindo desta forma o aumento gradativo da absorção de água pela região amorfa com o aumento da temperatura.

Tabela 4.3: Valores médios do Índice de Absorção de Água (IAA) e Índice de Solubilidade em água (ISA) para as misturas de amido dos feijões (carioca ou preto) com amido de batata-doce e amido de mandioca a 50, 70 e 90 °C.

Mistura	Índice de Absorção de Água (% p/p)					
	Feijão Carioca			Feijão Preto		
	50 °C	70 °C	90 °C	50 °C	70 °C	90 °C
M1	1,75 ^c ± 0,56	8,53 ^g ± 0,79	18,03 ^t ± 0,63	2,44 ^{de} ± 0,07	9,37 ^e ± 0,80	18,43 ^g ± 0,80
M2	2,87 ^a ± 0,53	17,93 ^{ab} ± 0,22	26,67 ^c ± 0,99	2,80 ^{ab} ± 0,19	18,60 ^a ± 0,28	30,26 ^b ± 0,28
M3	2,32 ^b ± 0,20	7,52 ^g ± 0,09	11,21 ^g ± 0,05	2,45 ^d ± 0,09	5,02 ^f ± 0,85	18,12 ^g ± 0,85
M4	2,34 ^{ab} ± 0,22	14,70 ^d ± 0,26	24,48 ^d ± 0,76	2,68 ^{bcd} ± 0,15	12,12 ^{cd} ± 0,91	24,29 ^e ± 0,91
M5	2,17 ^{bc} ± 0,01	12,21 ^t ± 0,15	21,57 ^t ± 0,85	2,52 ^{cd} ± 0,17	12,30 ^c ± 0,75	22,22 ^t ± 0,75
M6	2,14 ^{bc} ± 0,41	13,38 ^e ± 0,97	21,29 ^e ± 0,91	2,77 ^{abc} ± 0,21	8,66 ^e ± 0,97	21,64 ^f ± 0,97
M7	2,46 ^{ab} ± 0,17	17,85 ^b ± 0,84	27,51 ^b ± 0,89	3,00 ^a ± 0,23	10,96 ^d ± 0,59	26,40 ^d ± 0,59
M8	2,56 ^{ab} ± 0,09	16,25 ^c ± 0,66	30,62 ^c ± 0,79	2,57 ^{bcd} ± 0,15	13,70 ^b ± 0,65	32,37 ^a ± 0,65
M9	2,45 ^{ab} ± 0,18	18,96 ^a ± 0,74	29,60 ^a ± 0,64	2,97 ^a ± 0,11	18,33 ^a ± 0,68	28,92 ^c ± 0,68
M10	2,59 ^{ab} ± 0,12	18,30 ^{ab} ± 0,87	33,15 ^{ab} ± 0,89	2,18 ^e ± 0,08	18,19 ^a ± 0,20	33,36 ^a ± 0,20
P (Brown-Forsythe)*	0,58	0,84	0,98	0,96	0,97	0,98
P (ANOVA)**	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Mistura	Índice de Solubilidade em Água (% p/p)					
	50 °C	70 °C	90 °C	50 °C	70 °C	90 °C
	50 °C	70 °C	90 °C	50 °C	70 °C	90 °C
M1	0,49 ^d ± 0,09	3,21 ⁿ ± 0,63	18,78 ^d ± 0,51	0,72 ^{efg} ± 0,19	4,14 ^e ± 0,11	15,57 ^e ± 0,28
M2	0,36 ^e ± 0,03	14,29 ^a ± 0,53	33,41 ^a ± 0,60	1,22 ^{bcd} ± 0,18	12,09 ^a ± 0,30	26,22 ^a ± 0,58
M3	0,49 ^d ± 0,09	1,77 ⁱ ± 0,28	15,43 ^e ± 0,40	0,88 ^{def} ± 0,24	2,64 ^t ± 0,41	16,94 ^d ± 0,82
M4	0,18 ^f ± 0,06	7,17 ^f ± 0,23	18,76 ^d ± 0,81	1,58 ^b ± 0,14	4,98 ^d ± 0,26	21,42 ^c ± 0,74
M5	0,33 ^e ± 0,06	8,88 ^d ± 0,25	25,42 ^b ± 0,64	1,27 ^{bc} ± 0,36	7,44 ^c ± 0,34	24,24 ^b ± 0,67
M6	0,98 ^a ± 0,10	9,66 ^c ± 0,40	14,02 ^t ± 0,40	1,52 ^b ± 0,43	2,87 ^t ± 0,21	12,45 ^t ± 0,85
M7	0,76 ^b ± 0,10	8,22 ^e ± 0,42	14,84 ^{ef} ± 0,47	2,49 ^a ± 0,06	4,50 ^e ± 0,33	15,08 ^e ± 0,91
M8	0,25 ^{ef} ± 0,02	12,35 ^b ± 0,58	19,81 ^d ± 0,58	0,49 ^g ± 0,10	7,12 ^c ± 0,38	23,68 ^b ± 0,43
M9	0,63 ^c ± 0,06	9,20 ^{cd} ± 0,05	24,27 ^c ± 0,77	0,66 ^{fg} ± 0,04	9,98 ^b ± 0,18	25,99 ^a ± 0,66
M10	1,09 ^a ± 0,06	5,87 ^g ± 0,09	15,55 ^e ± 0,96	1,04 ^{cde} ± 0,08	4,57 ^{de} ± 0,16	15,83 ^{de} ± 0,92
P (Brown-Forsythe)*	0,94	0,77	0,99	0,33	0,99	0,99
P (ANOVA)**	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001

*Valores de probabilidade obtidos segundo o teste Brown-Forsythe para homogeneidade de variâncias.

**Valores de probabilidade obtidos segundo a ANOVA fator único.

***Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa de acordo com o teste de Fisher LSD (P<0,05).

Hoover e Ratnayake (2002) observaram que o IAA para amidos de leguminosas em especial o amido de feijão está relacionada com o comprimento da cadeia de amilopectina e pela interação entre as cadeias de amilose e amilopectina que proporcionam uma estrutura mais cristalina dificultando a absorção de água.

Os parâmetros IAA e ISA nas temperaturas 50, 70 e 90 °C foram ajustados aos modelos linear, quadrático e cúbico, de acordo com o nível de significância obtido na análise de variância. As equações com o coeficiente de determinação ajustado e o nível de significância estão apresentadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Equações, coeficiente de determinação ajustado, nível de significância do modelo matemático, para os parâmetros IAA e ISA para as misturas com amido de feijão carioca e misturas com o amido de feijão preto.

Parâmetros	Equações	R ² aj (%)	p*
IAA FC 50 °C	$Y = 2,31FC + 2,60BD + 2,46M - 1,26FC*BD - 0,88FC*M + 3,61FC*BD*M - 8,31FC*M(FC-M)$	99,3	< 0,001
IAA FC 70 °C	$Y = 6,77FC + 18,42BD + 18,49M$	87,4	< 0,001
IAA FC 90 °C	$Y = 11,39FC + 32,20BD + 29,64M$	98,9	< 0,001
IAA FP 70 °C	$Y = 4,92FP + 14,70BD + 18,55M$	72,9	0,004
IAA FP 90 °C	$Y = 17,86FP + 33,26BD + 28,98M - 18,02 FP*BD - 42,90FP*M(FP-M)$	95,6	< 0,001
Parâmetros	Equações	R ² aj (%)	p*
ISA FC 50 °C	$Y = 0,43FC + 1,18BD + 0,53M - 2,65BD*M$	73,5	0,011
ISA FC 90 °C	$Y = 16,82FC + 13,72BD + 29,53M$	52,5	0,031
ISA FP 70 °C	$Y = 3,91BD + 11,57M$	76,4	0,003
ISA FP 90 °C	$Y = 15,66FP + 14,57BD + 28,99M$	77,2	0,002

FC = Feijão Carioca, FP = Feijão Preto, BD= Batata-doce; M = Mandioca

p* = nível de probabilidade

O modelo de regressão linear foi o mais indicado para os parâmetros IAA FC a 70 e 90 °C, IAA FP 70 °C, ISA FC 90 °C e ISA FP 70 e 90 °C. Já o modelo de regressão quadrático foi significativo apenas para o parâmetro ISA FC a 50 °C e a interação entre batata-doce e mandioca neste modelo apresentaram um efeito negativo levando a diminuição do ISA.

O modelo de regressão cúbico foi o mais indicado para o parâmetro IAA FC a 50 °C e IAA FP a 90°C. A interação quadrática entre feijão carioca e batata-doce e a interação cúbica entre feijão carioca e mandioca apresentaram um efeito negativo sobre o parâmetro IAA FC a 50 °C, as outras interações foram positivas levando ao aumento do inchamento dos amidos na mistura.

Para o IAA FP a 90 °C a interação quadrática entre o feijão preto e batata-doce e a interação cúbica entre o feijão preto e mandioca apresentaram um efeito negativo sobre este parâmetro influenciando na sua diminuição, as outras interações foram positivas.

Os coeficientes de correlação obtidos variaram de 0,789 para IAA FP 70 °C a 0,999 para IAA FC 50 °C e de 0,630 para ISA FC 90°C a 0,822 para ISA FP 90 °C, indicando um bom ajuste dos modelos aos dados experimentais. Com exceção dos valores encontrados para o IAA FP a 50 °C com $R^2 = 0,256$, ISA FP a 50 °C com $R^2 = 0,141$ e ISA FC a 70 °C com $R^2 = 0,528$. Onde não foi possível obter o ajuste de nenhum modelo aos dados experimentais, entretanto os componentes das misturas influenciaram de forma significativa ($p < 0,05$) os resultados dos parâmetros IAA e ISA.

Aprianita et al. (2013) estudando o IAA para raízes e tuberosas da Indonésia observaram que o início do inchamento dos grânulos se dá em torno de 60 °C para a mandioca e 70 °C para a batata-doce. Já Ambigaipalan et al. (2011) estudando o IAA em amido de leguminosas não verificaram diferença significativa para este parâmetro entre feijão preto e “Pinto bean” e observaram também que o inchaço do grânulo se dá em temperaturas acima de 70°C.

Para Zavareze e Dias (2011), o aumento da solubilidade resulta na lixiviação da amilose. Durante o inchaço aumenta gradualmente a desordem causada pela inclusão da água dentro dos grânulos de amido.

Ambigaipalan et al. (2011), em estudo sobre a lixiviação da amilose para os feijões carioca e preto, observaram a presença de amilose lixiviada somente após 80 °C e não encontraram diferença significativa para a concentração de amilose lixiviada entre os feijões.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.4 o IAA e ISA sofrem influência da proporção de cada um dos amidos utilizados na mistura ternária, isso pode ser observado nas Figuras 4.2 e 4.3 que apresentam as superfícies de contorno os parâmetros IAA FC e IAA FP e ISA FC e ISA FP respectivamente, na temperatura 90 °C.

Figura 4.2: Superfície de contorno para o parâmetro IAA a 90 °C para as misturas de amido (feijão carioca, batata-doce e mandioca) (a) e para as misturas de amido (feijão preto, batata-doce e mandioca) (b).

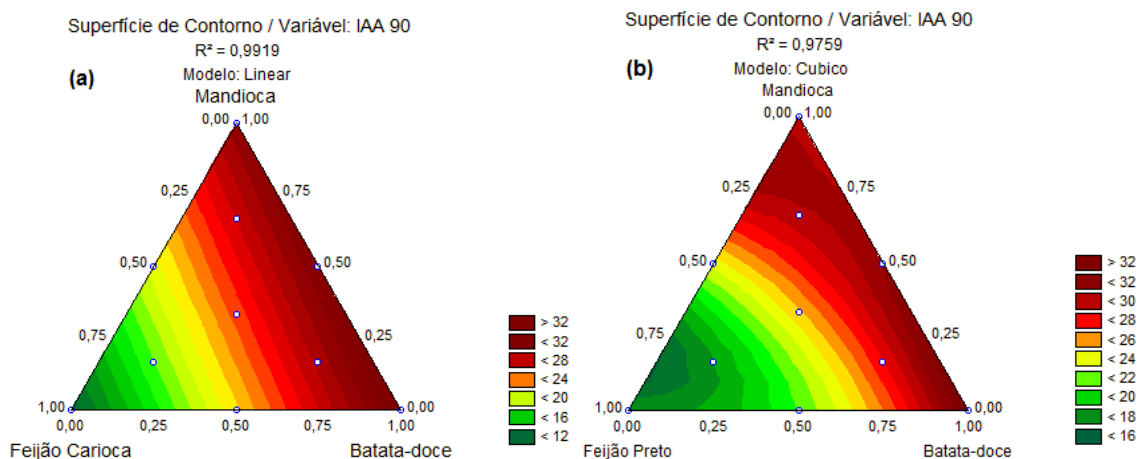
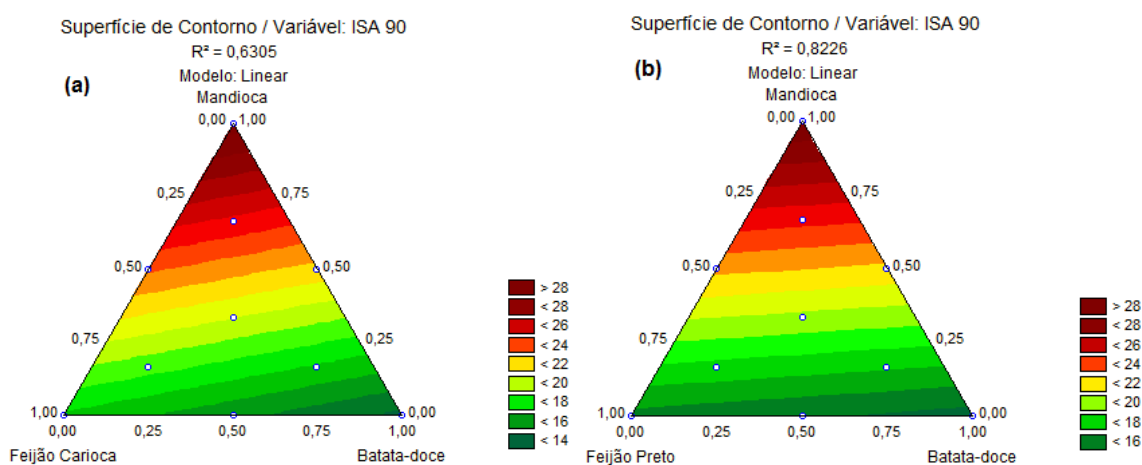


Figura 4.3: Superfície de contorno para o parâmetro ISA a 90 °C para as misturas de amidos (feijão carioca, batata-doce e mandioca) (a) misturas dos amidos de (feijão preto, batata-doce e mandioca) (b)



Os parâmetros IAA e ISA aumentaram gradativamente em função do aumento da temperatura, como era esperado, sendo que estes parâmetros estão relacionados com a temperatura de gelatinização dos amidos, tanto nas misturas contendo o amido de feijão carioca, quanto nas misturas contendo o amido de feijão preto.

Observou-se também a influência do amido de mandioca, sobre estes parâmetros. Maiores valores foram obtidos com maior proporção do amido de

mandioca. À medida que ocorreu a elevação da temperatura observou-se a influência do amido de batata-doce e finalmente do amido de feijão.

O ISA obtido para a mistura contendo o feijão carioca na temperatura de 50 °C apresentou uma maior influência do amido de batata-doce. Já o ISA FP 50 °C não pode ser modelado, assim como o IAA FP 50 °C. Considerando que o parâmetro ISA pode ser utilizado como indicador do grau de degradação molecular, (POLESI; SARMENTO e FRANCO, 2011). E a solubilidade dos amidos em temperaturas abaixo da temperatura de gelatinização é muito pequena (MORAES, ALVES e FRANCO, 2013). A influência do amido de batata-doce e a não modelagem dos parâmetros à 50 °C pode ser considerada como um erro no procedimento, devido a dificuldade ao separar as fases após a centrifugação como foi relatado por Matsuguma et al. (2009) e Takizawa et al. (2004) enquanto determinavam o ISA.

4.3.2.2 Propriedades de Pasta

Uma das propriedades funcionais mais importantes no estudo do amido é o seu comportamento viscoamilográfico ou propriedade de pasta, geralmente é estudado através de observações nas alterações da viscosidade em um sistema reológico à base de amido e água durante o aquecimento e resfriamento (ZAIDUL et al., 2007). As mudanças que ocorrem nos grânulos de amido durante a gelatinização e retrogradação determinam o comportamento das pastas de amido, as quais podem ser observadas através de viscoamilogramas (ZAVAREZE e DIAS, 2011).

A partir das curvas de viscosidade obtidas por RVA vários parâmetros podem ser observados como pico de viscosidade, tempo para atingir este pico, quebra, viscosidade final, temperatura de pasta, os quais indicam o grau de desintegração do amido e se existe retrogradação (COPELAND et al., 2009; SILVA et al., 2008).

Na análise viscoamilográfica feita no equipamento RVA, inicialmente a suspensão de amido e água é aquecida proporcionando o intumescimento dos grânulos de amido, a certa temperatura (temperatura de empastamento) ocorre a gelatinização do amido, onde pode ser observada a presença de uma pasta viscosa, formada por grânulos de amido intumescidos e amilose lixiviada. Neste momento

pode ser registrado um pico de viscosidade ou viscosidade máxima. Enquanto a temperatura é mantida a 95 °C e a agitação constante, grânulos de amido começam a romper-se registrando uma diminuição da viscosidade até o ponto mínimo e uma viscosidade de quebra. Após o rompimento dos grânulos com o resfriamento, moléculas de amilose realinham-se formando uma nova rede no polímero, fato conhecida como retrogradação (COPELAND et al., 2009; SILVA et al., 2008; ZAVAREZE e DIAS, 2011).

As propriedades de pasta de amido são afetadas pelo poder de inchamento do grânulo, índice de solubilidade ou lixiviação de amilose, cristalinidade do grânulo de amido, teor de amilose e amilopectina e tamanho das moléculas de amilopectina (PERONI; ROCHA e FRANCO, 2006; KIM; REN e SHIN, 2013).

Os valores referentes ao perfil da viscosidade composto por pico de viscosidade, viscosidade mínima, viscosidade no momento de quebra, viscosidade final, tendência a retrogradação ou *set-back*, tempo para atingir o pico de viscosidade máxima e a temperatura de empastamento. Para as misturas contendo o amido de feijão carioca e as misturas com o amido de feijão preto estão apresentados na Tabelas 4.5

Os valores do perfil de viscosidade foram ajustados aos modelos linear, quadrático e cúbico, de acordo com o nível de significância obtido na análise de variância. As equações com o coeficiente de determinação ajustado e o nível de significância estão apresentadas na Tabela 4.6 para a mistura contendo o amido de feijão carioca e para a mistura contendo o amido de feijão preto.

Tabela 4.5: Perfil de viscosidade para as misturas de amido com amido de feijão (carioca ou preto), amido de batata-doce e amido de mandioca.

Mistura	Viscosidade (RVU)* Amido de feijão carioca						
	Pico	Mínimo	Quebra	Visc. Final	Retrogradação	Tempo de Pico (min)	Temperatura de pasta (°C)
M1	2153 ^e ± 80,1	1275 ^{cd} ± 32,01	878 ^f ± 48,07	2384 ^{cd} ± 91,19	1109 ^{bcd} ± 59,19	8,31 ^b ± 0,03	74,27 ^b ± 0,83
M2	2927 ^c ± 103,8	1160 ^e ± 61,21	1767 ^c ± 43,25	2293 ^d ± 42,12	1133 ^{abc} ± 26,76	7,07 ^{bcd} ± 0,07	67,00 ^f ± 0,26
M3	1325 ^f ± 9,6	1197 ^{de} ± 28,77	127 ^g ± 136,32	1946 ^f ± 13,00	749 ^f ± 126,23	10,07 ^a ± 2,31	82,23 ^a ± 0,25
M4	2725 ^{cd} ± 17,9	1339 ^{bc} ± 37,51	1386 ^d ± 53,14	2558 ^{ab} ± 14,47	1219 ^a ± 33,50	7,69 ^{bc} ± 0,03	68,72 ^e ± 0,08
M5	1866 ^e ± 170,5	1019 ^f ± 78,35	847 ^f ± 93,93	1968 ^f ± 169,01	949 ^e ± 90,73	8,29 ^b ± 0,03	68,70 ^e ± 0,38
M6	2590 ^d ± 4,9	1453 ^a ± 34,93	1137 ^e ± 39,84	2491 ^{bc} ± 20,21	1037 ^{cde} ± 5220	8,24 ^b ± 0,08	71,92 ^c ± 0,38
M7	3480 ^b ± 15,2	1486 ^a ± 79,66	1994 ^b ± 89,71	2645 ^a ± 34,30	1159 ^{ab} ± 45,83	7,38 ^{bcd} ± 0,04	69,73 ^c ± 0,21
M8	3973 ^a ± 13,0	1380 ^{abc} ± 56,3	2593 ^a ± 52,08	2498 ^b ± 35,39	1118 ^{abcd} ± 28,92	6,31 ^{de} ± 0,03	67,40 ^f ± 0,18
M9	3969 ^{ab} ± 21,1	1110 ^{ef} ± 32,25	2559 ^a ± 14,00	2120 ^e ± 34,02	1011 ^{de} ± 66,06	5,67 ^e ± 0,00	65,80 ^g ± 0,30
M10	3612 ^b ± 521,5	1439 ^{ab} ± 55,24	2473 ^a ± 62,45	2538 ^{ab} ± 25,03	1099 ^{bcd} ± 30,27	6,47 ^{cde} ± 0,07	69,95 ^c ± 0,05
P (B-F)*	0,55	0,85	0,48	0,68	0,79	0,43	0,57
P **	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Mistura	Viscosidade (RVU)* Amido de feijão preto						
	Pico	Mínimo	Quebra	Visc. Final	Retrogradação	Tempo de Pico (min)	Temperatura de pasta (°C)
M1	2192 ^e ± 26,85	1198 ^e ± 18,58	994 ^f ± 8,19	2406 ^e ± 31,32	1208 ^{bc} ± 18,52	7,78 ^a ± 0,10	73,73 ^b ± 0,28
M2	3009 ^c ± 3,21	1184 ^e ± 32,51	1825 ^c ± 35,02	2271 ^f ± 15,62	1087 ^{de} ± 21,00	7,05 ^d ± 0,04	67,03 ^h ± 0,25
M3	1578 ^f ± 31,01	1154 ^{ef} ± 32,19	424 ^g ± 19,73	2631 ^{cd} ± 44,41	1477 ^a ± 24,58	7,38 ^b ± 0,04	76,27 ^a ± 0,23
M4	2969 ^{cd} ± 29,74	1372 ^d ± 10,07	1597 ^d ± 39,59	2669 ^{bc} ± 6,56	1297 ^b ± 16,62	7,25 ^c ± 0,04	69,67 ^e ± 0,20
M5	2350 ^e ± 17,21	1096 ^f ± 33,56	1255 ^e ± 23,69	2340 ^{ef} ± 47,82	1244 ^{bc} ± 21,52	7,75 ^a ± 0,04	68,30 ^f ± 0,05
M6	2799 ^d ± 38,57	1666 ^a ± 42,71	1146 ^{ef} ± 50,51	2949 ^a ± 27,73	1283 ^b ± 69,97	7,73 ^a ± 0,07	72,43 ^c ± 0,28
M7	3553 ^b ± 62,52	1574 ^b ± 94,69	1979 ^c ± 46,82	2733 ^b ± 56,20	1183 ^c ± 35,00	6,91 ^e ± 0,08	70,28 ^d ± 0,06
M8	3996 ^a ± 5,66	1402 ^d ± 3,54	2593 ^a ± 2,12	2581 ^{cd} ± 0,00	1178 ^{cd} ± 3,54	6,33 ^g ± 0,03	67,90 ^g ± 0,00
M9	3489 ^b ± 299,5	1086 ^f ± 19,30	2403 ^b ± 311,6	2053 ^g ± 132,0	968 ^f ± 146,38	5,74 ^h ± 0,12	65,83 ⁱ ± 0,20
M10	4016 ^a ± 45,90	1497 ^c ± 61,86	2519 ^{ab} ± 31,26	2577 ^d ± 38,74	1080 ^e ± 23,18	6,53 ^f ± 0,07	70,03 ^d ± 0,28
P (B-F)*	0,38	0,62	0,49	0,74	0,53	0,83	0,94
P **	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001

*Valores de probabilidade obtidos segundo o teste Brown-Forsythe para homogeneidade de variâncias.

**Valores de probabilidade obtidos segundo a ANOVA fator único.

***Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa de acordo com o teste de Fisher LSD (P<0,05).

Tabela 4.6: Equações, coeficiente de determinação ajustado, nível de significância dos modelos matemáticos, para os parâmetros Propriedades de Pasta, Tempo de Pico e Temperatura de Pasta para as misturas com amido de feijão carioca e para a mistura com o amido de feijão preto

Parâmetros	Equações	R ² aj (%)	p*
Pico	$Y = 1434,41FC + 3817,58BD + 3715,86M - 2577,55FC*M$	95,6	< 0,001
Mínimo	$Y = 1199,63FC + 1444,05BD + 1095,32M + 637,98FC*BD - 479,47FC*M + 486,71BD*M$	96,3	<0,001
Quebra	$Y = 2427,55BD + 2536,15M - 2014,39FC*M$	97,7	< 0,001
Viscosidade Final	$Y = 1959,16FC + 2617,72BD + 2201,46M + 1384,68FC*BD$	75,6	0,008
Retrogradação	$Y = 825,244FC + 1132,02BD + 1034,80M + 6582,00FC*BD*M$	81,7	0,003
Tempo de pico	$Y = 10,00FC + 6,63BD + 6,01M$	94,3	< 0,001
Temperatura de pasta	$Y = 82,27FC + 69,97BD + 65,75M - 14,78FC*BD - 19,50FC*M$	98,6	< 0,001
Parâmetros	Equações	R ² aj (%)	p*
Pico	$Y = 1470,68FP + 4098,57BD + 3416,34M$	97,0	< 0,001
Minimo	$Y = 1099,03FP + 1555,08BD + 1094,36 + 1201,49FP*BD$	92,8	0,007
Quebra	$Y = 387,16FP + 2558,99BD + 2318,68M - 1330,80FP*BD$	97,4	< 0,001
Viscosidade Final	$Y = 2653,92FP + 2807,70BD + 2101,37M$	60,7	< 0,001
Retrogradação	$Y = 1436,71FP + 1142,21BD + 1022,32M$	70,7	0,005
Tempo de pico	$Y = 7,37FP + 6,55BD + 5,87M + 2,69FP*BD + 4,57FP*M$	94,4	< 0,001
Temperatura de pasta	$Y = 76,43FP + 69,97BD + 65,73M - 9,27FP*M$	96,2	< 0,001

FC = Feijão Carioca, FP = Feijão Preto, BD= Batata-doce; M = Mandioca

p* = nível de probabilidade

O modelo de regressão linear foi o mais indicado para os parâmetros: tempo de pico FC, viscosidade máxima FP, viscosidade final FP, tendência à retrogradação FP. O modelo de regressão quadrático foi significativo para os parâmetros: viscosidade máxima FC, viscosidade mínima FC e FP, viscosidade no momento da ruptura FC e FP, viscosidade final FC, temperatura de empastamento FC e FP, tempo de pico FP e temperatura de empastamento FC e FP. O modelo de regressão cúbico foi significativo apenas para o parâmetro tendência à retrogradação FC.

Os coeficientes de correlação obtidos variaram de 0,694 para a viscosidade final FP e 0,992 para a temperatura de empastamento FC IAA indicando um bom ajuste dos modelos aos dados experimentais.

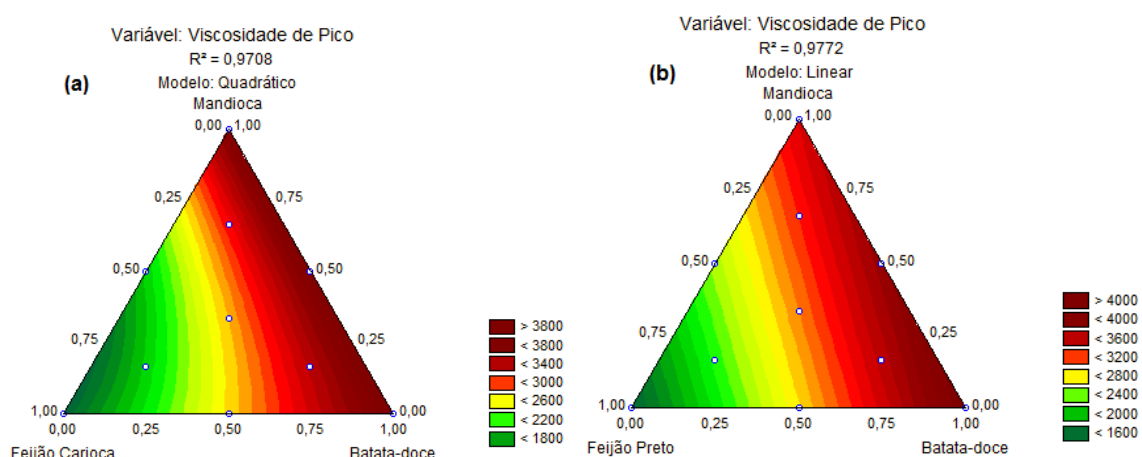
A interação entre amido de feijão carioca e amido de mandioca influenciou de forma negativa o pico de viscosidade, a viscosidade mínima, a viscosidade de

quebra e a temperatura de pasta. A interação entre amido de feijão carioca e amido de batata-doce influenciou de forma negativa a temperatura de pasta. As outras interações, quando significativas $p < 0,001$ influenciaram nas respostas de forma positiva.

A interação entre amido de feijão preto e mandioca influenciou de forma negativa somente para o parâmetro temperatura de pasta, para os outros parâmetros, onde esta interação foi significativa $p < 0,001$, influenciou de forma positiva. A interação entre o amido de feijão preto e o amido de batata-doce influenciou de forma negativa a viscosidade de quebra e nos outros parâmetros onde esta interação foi significativa, influenciou de forma positiva.

A Figura 4.4 apresenta as superfícies de contorno para os parâmetros que fazem parte do perfil de viscosidade (pico, mínimo e final) das misturas de amido de feijão carioca e feijão preto; a Figura 4.5 apresenta a viscosidade de quebra e a tendência a retrogradação, enquanto a Figura 4.6 apresenta o tempo de pico e a temperatura de empastamento para as mesmas misturas.

Figura 4.4: Superfície de contorno para pico de viscosidade FC e FP (a, b), superfície de contorno para viscosidade mínima FC e FP (c, d), superfície de contorno para viscosidade final FC e FP (e,f).



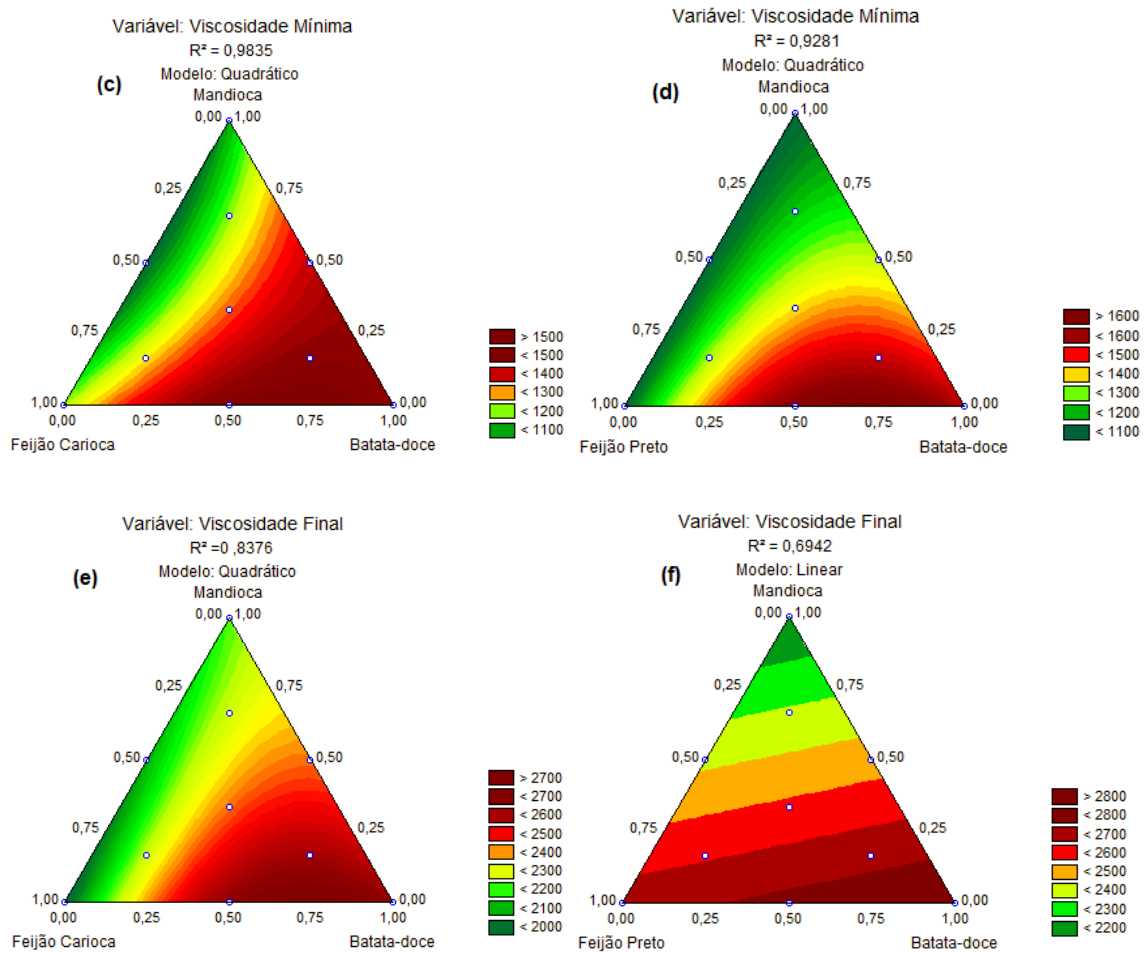
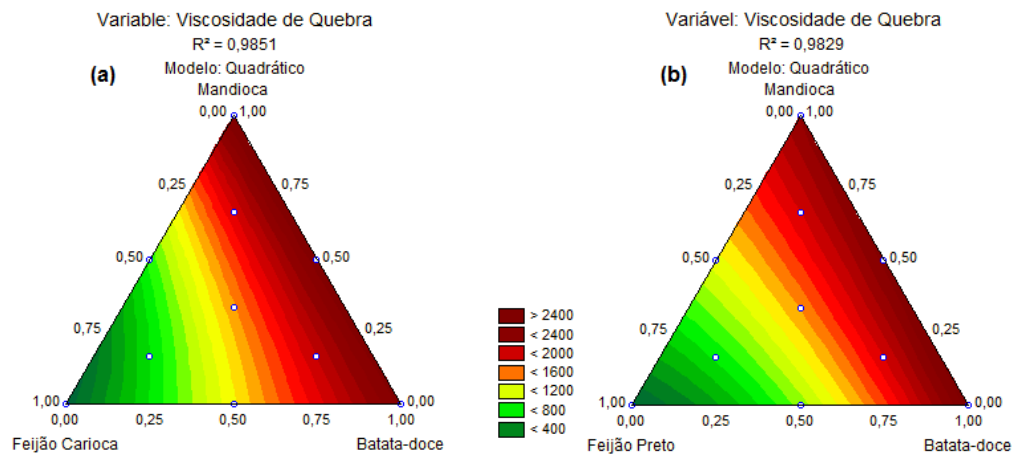


Figura 4.5 Superfície de contorno para tendência viscosidade de quebra FC e FP (a, b). Superfície de contorno tendência a retrogradação FC e FP (c, d).



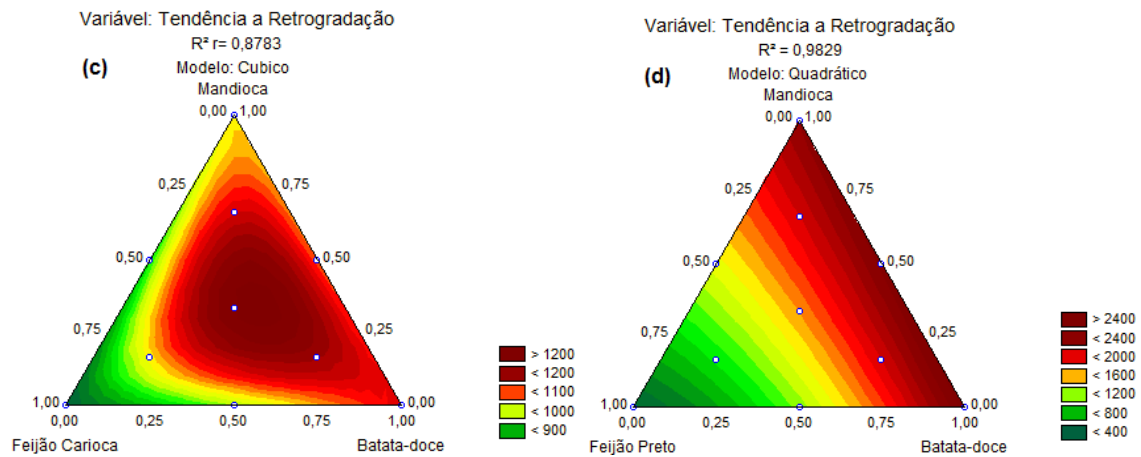
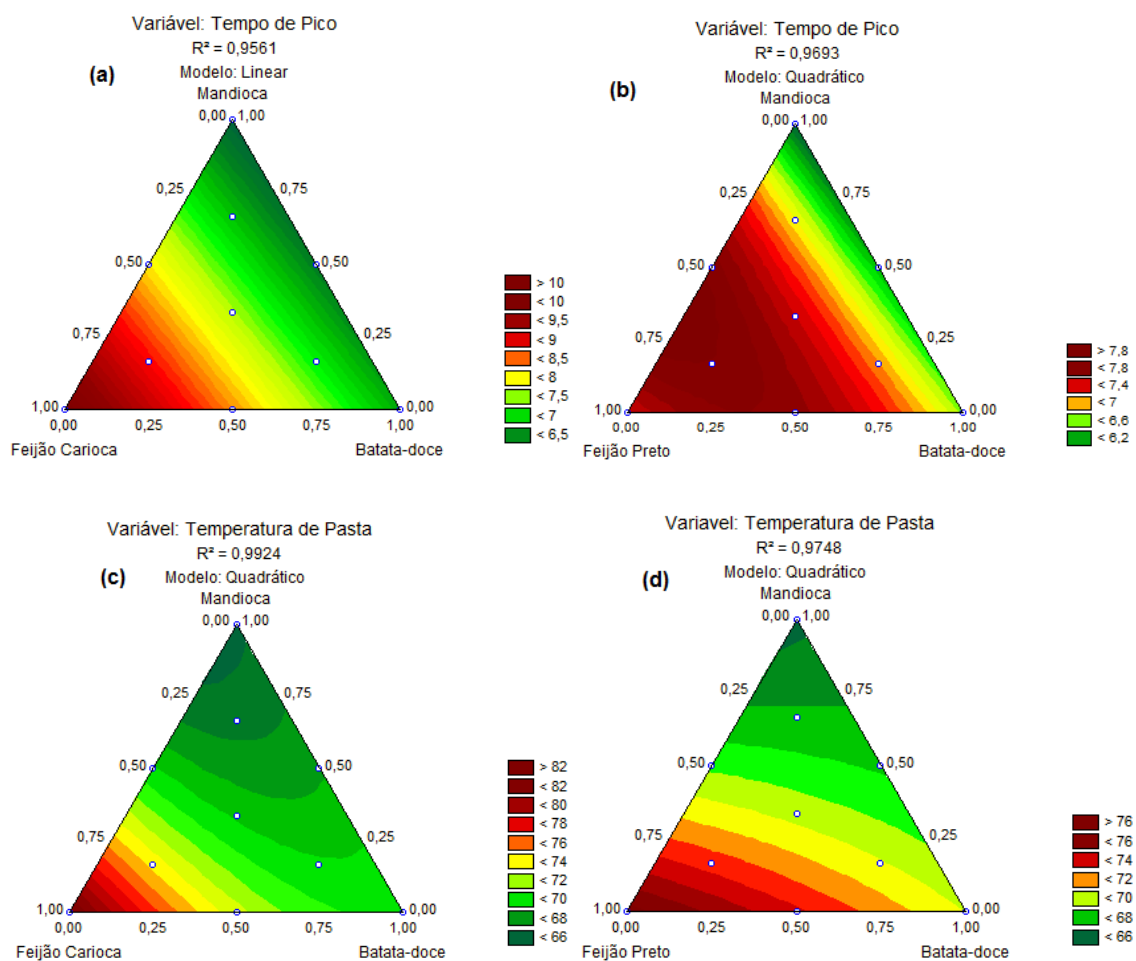


Figura 4.6. Superfície de contorno para tempo de pico FC e FP (a, b), superfície de contorno para temperatura de empastamento FC e FP (c, d).



Ao observar as superfícies de contorno percebe-se a influência de cada um dos amidos presentes na mistura ternária.

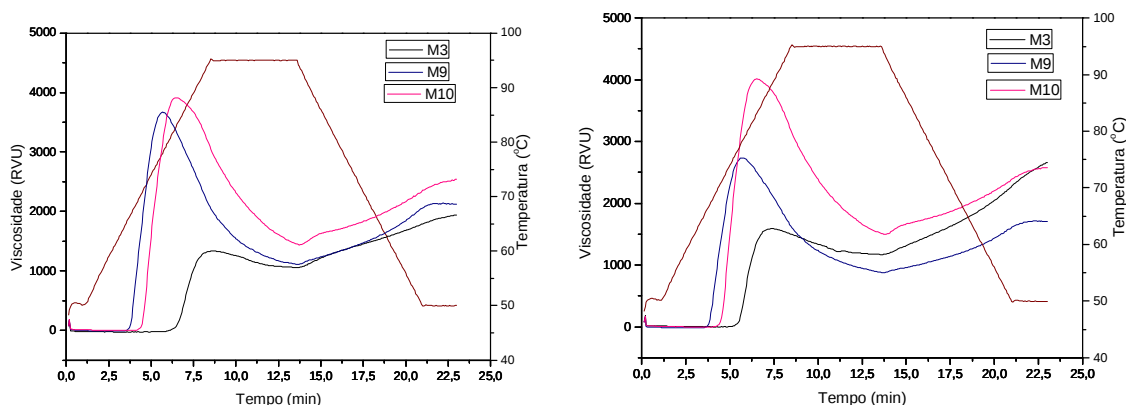
Os maiores picos de viscosidade foram observados para as misturas com maior concentração dos amidos de mandioca e batata-doce, como esperado, uma vez que esses amidos possuem uma viscosidade de pico elevada. Os menores valores para a viscosidade mínima assim como a viscosidade de quebra foram observadas quando a proporção do amido de feijão (carioca ou preto) foi maior. Os maiores valores para a viscosidade de quebra foram observados para as misturas com maior concentração dos amidos de batata-doce e mandioca. Os maiores valores para a viscosidade final foram observados para misturas contendo maior proporção de amido de batata-doce. A maior tendência a retrogradação foi observada nas misturas com maior proporção de amido de batata-doce. O maior tempo para atingir a temperatura de pasta, assim como a maior temperatura de empastamento foram observados para as misturas com maior proporção de amido de feijão (carioca ou preto).

Os perfis vicoamilográficos para as misturas contendo amido de batata-doce, mandioca e feijão carioca ou feijão preto podem ser observados nas Figuras 4.7 componentes puros, Figura 4.8 componentes binários e Figura 4.9 componentes ternários.

As misturas para os componentes puros estão representados por M3 para o amido de feijão carioca ou feijão preto, M9 para o amido de mandioca e M10 para o amido de batata-doce. As misturas binárias estão representadas por M5 (feijão/mandioca), M6 (feijão /batata-doce) e M8 (batata-doce/mandioca). A mistura ternária com a mesma proporção dos três componentes é representada por M4 e as misturas ternárias com proporções diferentes estão representadas por M1 (66 % feijão/ 17 % batata-doce e mandioca), M2 (66 % mandioca/ 17 % feijão e batata-doce) e M7 (66 % bata-doce/ 17 % feijão e mandioca).

Amidos nativos de tuberosas exibem um padrão viscoamilográfico típico com um aumento da viscosidade até o máximo seguida de uma queda sob agitação e aquecimento (ROCHA; CARNEIRO e FRANCO, 2010).

Figura 4.7: Viscoamilogramas para os componentes puros das misturas (a) M3 amido de feijão carioca, M9 amido de mandioca, M10 amido de batata-doce. (b) M3 amido feijão preto, M9 amido de mandioca, M10 amido de batata-doce.



Vieira e Sarmento (2008) observaram que o amido de batata-doce forma um pico agudo e apresenta uma quebra considerável, indicando fragilidade dos grânulos a temperaturas mais elevadas.

Segundo Hu et al. (2011) um dos principais atributos de qualidade para o amido de batata-doce é a sua viscosidade, que é influenciada por vários fatores, incluindo a variedade, condições de armazenamento, teor de sólidos solúveis em água, distribuição granulométrica, forma dos grânulos e variáveis de processamento.

Segundo Hoover et al. (2010), os amidos de leguminosas apresentam temperatura de pasta elevada, ausência de pico de viscosidade, aumento da viscosidade durante o período em que a temperatura permanece constante a 95 °C e alta retrogradação.

Nas misturas binárias observa-se a influência de cada um dos amidos que compõem a mistura. As diferenças entre a mistura dos amidos de mandioca e batata doce nos viscoamilogramas (a) e (b) pode ser justificada pela diferença dos lotes utilizados na extração do amido de batata-doce.

Figura 4.8: Viscoamilogramas para as misturas binárias com 50 % de cada componente (a) M5: feijão carioca/mandioca; M6: feijão carioca/batata-doce; M8: mandioca/batata-doce. (b) M5: feijão preto/mandioca; M6: feijão preto/batata-doce; M8: batata-doce/mandioca.

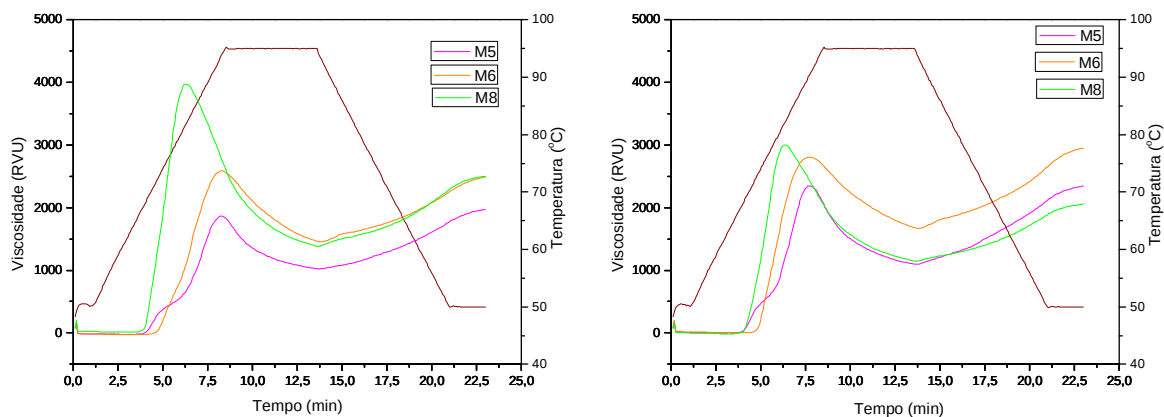
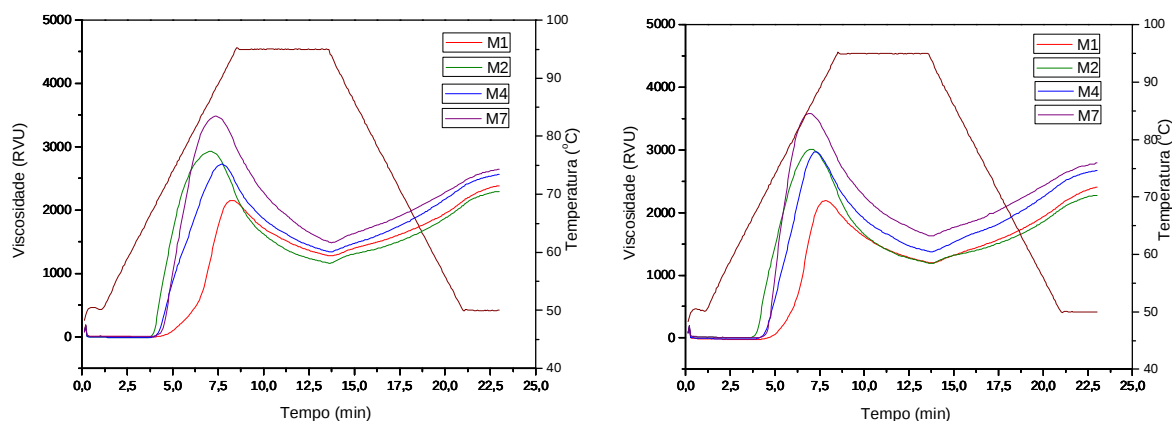


Figura 4.9: Viscoamilogramas para as misturas ternárias (a) M1: 66 % feijão carioca/17 % batata-doce e mandioca; M2: 66 % mandioca/ 17 % batata-doce e feijão carioca; M4: 33 % dos três amidos; M7: 66 % batata-doce/ 17% feijão carioca e mandioca. (b) M1: 66 % feijão preto/17 % batata-doce e mandioca; M2: 66 % mandioca/ 16 % batata-doce e 17% feijão preto; M4: 33 % dos três amidos; M7: 66 % batata-doce/ 17% feijão preto e mandioca.



Na mistura ternária com proporções iguais dos amidos observa-se um perfil amilográfico intermediário aos amidos nativos, com aumento da viscosidade de pico com relação ao amido de feijão (carioca ou preto), redução da viscosidade mínima com relação ao amido de batata-doce e viscosidade final maior que a observada para os amidos de mandioca e feijão (carioca ou preto).

4.3.2.3 Sinérese

A estabilidade de pastas e géis de amido ao congelamento e descongelamento é uma propriedade importante utilizada para avaliar a capacidade do amido em suportar mudanças físicas que ocorrem durante o congelamento e descongelamento (MUADKLAY; CHAROENREIN, 2008). Esta propriedade pode ser avaliada por intermédio da medida gravimétrica da água que sai do gel de amido após este ter sido congelado e descongelado (HOOVER; RATNAYAKE, 2002; MUADKLAY; CHAROENREIN, 2008).

Durante o congelamento ocorre a formação de cristais de gelo com separação de fases, quando ocorre o descongelamento passam a coexistir duas fases aquosas, uma rica em amido e a outra com pouco amido, sendo que a retrogradação da amilopectina na fase com mais amido facilita a saída de água da fase com pouco amido, fenômeno este chamado de sinérese (ANTONIO et al., 2011; MUADKLAY; CHAROENREIN, 2008).

Segundo Demiate e Kotovicz (2011), o amido de mandioca nativo é conhecido por ser pouco susceptível à retrogradação e sinérese. Para Ishiguro; Noda e Yamakawa (2003) o amido de batata-doce retrograda mais lentamente que amidos de cereais e com a mesma velocidade que o amido de batata. Segundo Hoover e Ratnayake (2002) a sinérese para amidos de leguminosas incluindo o de feijão preto, feijão carioca, ervilha e lentilha pode variar de 14 a 72%.

Os percentuais médios de sinérese para as misturas de amido contendo o amido de feijão carioca e o amido de feijão preto durante três ciclos consecutivos de congelamento e descongelamento estão representadas na Tabela 4.7. Os valores foram expressos em porcentagem de água liberada em relação à massa inicial de amido.

Os resultados encontrados para a sinérese em três ciclos consecutivos de congelamento e descongelamento para as misturas de amido foram ajustados ao modelo linear e quadrático, de acordo com o nível de significância obtido na análise de variância. As equações com o coeficiente de determinação ajustado e o nível de significância estão apresentadas na Tabela 4.8.

Tabela 4.7: Valores médios da sinérese para as misturas de amido de feijão (carioca ou preto) amido de batata-doce e amido de mandioca.

Mistura	Susceptibilidade ao congelamento e descongelamento (% p/p)					
	Feijão Carioca			Feijão Preto		
	1º Ciclo	2º Ciclo	3º Ciclo	1º Ciclo	2º Ciclo	3º Ciclo
M1	65,60 ^a ± 0,28	59,10 ^{cd} ± 1,35	62,79 ^{bc} ± 1,99	66,44 ^a ± 2,55	60,10 ^c ± 1,88	68,58 ^a ± 1,10
M2	33,38 ^e ± 2,38	46,88 [†] ± 0,90	53,62 [†] ± 2,03	32,84 ^e ± 1,90	47,84 ^e ± 1,58	58,11 ^{ef} ± 1,48
M3	66,91 ^a ± 0,98	58,68 ^d ± 0,50	63,54 ^{bc} ± 1,36	65,46 ^a ± 1,27	60,13 ^c ± 1,84	63,99 ^{bc} ± 2,26
M4	55,48 ^a ± 1,15	65,98 ^{bc} ± 1,46	67,94 ^{ab} ± 1,71	66,53 ^a ± 1,87	64,09 ^b ± 1,13	65,94 ^{ab} ± 1,84
M5	55,48 ^c ± 2,21	65,98 ^a ± 1,88	67,94 ^a ± 1,59	52,32 ^c ± 2,26	68,70 ^a ± 0,67	67,39 ^a ± 1,23
M6	59,88 ^b ± 1,33	61,13 ^b ± 1,35	59,34 ^{de} ± 1,74	56,56 ^b ± 0,90	58,51 ^{cd} ± 0,98	63,27 ^{bc} ± 2,69
M7	55,40 ^c ± 1,64	54,10 ^e ± 1,07	59,16 ^{de} ± 2,24	56,95 ^b ± 2,37	56,72 ^d ± 1,34	56,96 ^f ± 2,00
M8	53,26 ^c ± 1,57	55,42 ^e ± 0,69	61,11 ^{cd} ± 1,54	51,70 ^c ± 1,79	58,21 ^{cd} ± 1,67	59,87 ^{de} ± 1,72
M9	22,00 ^f ± 2,01	36,05 ^g ± 0,99	63,42 ^{bc} ± 1,89	19,28 ^f ± 0,74	36,43 ^f ± 0,46	62,60 ^{cd} ± 0,57
M10	38,21 ^d ± 1,01	46,43 [†] ± 0,35	58,03 ^e ± 0,81	37,70 ^d ± 1,60	45,98 ^e ± 1,50	57,95 ^{ef} ± 1,11
P (Brown-Forsythe)*	0,96	0,98	0,99	0,99	0,95	0,96
P (ANOVA)**	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001

*Valores de probabilidade obtidos segundo o teste Brown-Forsythe para homogeneidade de variâncias.

**Valores de probabilidade obtidos segundo a ANOVA fator único.

***Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa de acordo com o teste de Fisher LSD (P<0,05).

Tabela 4 8: Equações, coeficiente de determinação ajustado, nível de significância dos modelos matemáticos, para o parâmetro sinérese para as misturas com amido de feijão carioca e misturas com o amido de feijão preto.

Parâmetros	Equações	R ² aj (%)	p*
1º Ciclo FC	Y = 73,70FC + 50,43BD + 30,82M	54,6	0,0262
1º Ciclo FP	Y = 73,65FP + 41,08BD + 19,35M + 96,19BD*M	75,3	0,0091
2º Ciclo FP	Y = 61,13FP + 48,31BD + 34,89M + 67,35FP*M + 56,33BD*M	74,3	0,0241

FC = Feijão Carioca, FP = Feijão Preto, BD= Batata-doce; M = Mandioca

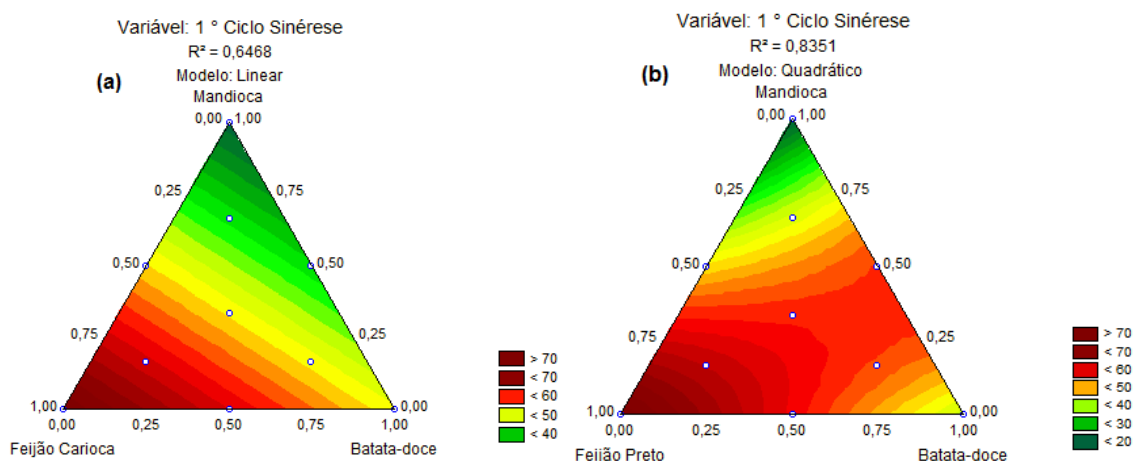
p* = nível de probabilidade

Ao observar os valores de sinérese para as misturas de amidos na Tabela 4.7 verifica-se que o gel de amido de feijão (carioca ou preto) perde metade de sua massa já no primeiro ciclo de congelamento / descongelamento, ao passo que as misturas contendo amido de mandioca puro ou em maior concentração apresentam os menores valores de perda de massa.

O modelo de regressão linear foi o mais indicado para o primeiro ciclo de congelamento / descongelamento da MFC e MFP. O modelo de regressão quadrático foi significativo para a sinérese da MFP no segundo ciclo de congelamento / descongelamento. Não foi possível ajustar os dados experimentais do parâmetro sinérese para o 2º Ciclo MFC e 3º Ciclo MFC e MFP porque os coeficientes de correlação obtidos $R^2 = 0,472$, $R^2 = 0,266$ e $R^2 = 0,531$ respectivamente foram muito baixos e não houve modelos significativos ($p < 0,05$). Entretanto os amidos componentes das misturas influenciaram de forma significativa ($p < 0,05$) nos resultados da sinérese. Os coeficientes de correlação obtidos para o parâmetro sinérese onde foi possível a modelagem matemática foram satisfatórios: 1º Ciclo FC $R^2 = 0,646$, 1º Ciclo FP $R^2 = 0,835$ e 2º Ciclo FP $R^2 = 0,857$ indicando um bom ajuste dos modelos aos dados experimentais.

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 4.7 e 4.8, a sinérese sofre influência da proporção de cada um dos amidos utilizados na mistura ternária, isso pode ser observado na Figura 4.10 que apresenta as superfícies de contorno para o parâmetro sinérese no primeiro ciclo de congelamento / descongelamento, para as misturas contendo o amido de feijão carioca ou amido de feijão preto.

Figura 4.10: Curvas de contorno para o parâmetro sinérese (a) mistura com amido de feijão carioca, (b) mistura com amido de feijão preto.



Através das superfícies de contorno observa-se que os menores valores para a sinérese ocorrem em misturas contendo o amido de mandioca puro ou em maior proporção com relação aos outros amidos da mistura ternária. Os maiores valores de sinérese, por sua vez, são observados em misturas contendo amido de feijão (carioca ou preto), seguidos por suas misturas em maiores proporções.

Segundo Hoover e Ratnayake (2002), as diferenças estruturais (grau de polimerização da amilose, comprimento da cadeia de amilopectina e proporção das cadeias curtas) entre os amidos de fontes diferentes podem causar diferenças na no grau de sinérese.

Novelo-Cen e Betancur-Ancona (2005) estudaram a influencia da mistura de amido do amido de feijão-lima (feijão de corda ou verde) com amido de mandioca em três proporções 75 feijão / 25 mandioca, 50 feijão / 50 mandioca e 25 feijão / 75 mandioca e observaram a redução da sinérese do amido de feijão na medida que aumentava a proporção do amido de mandioca.

4.3.2.4 Claridade de Pasta

A transparência /opacidade de pastas de amido varia consideravelmente com a fonte botânica, e com a concentração de amilose. Pastas claras são formadas por amidos com concentrações menores de amilose enquanto que a opacidade aumenta com o aumento do teor de amilose (CEREDA et al. 2002).

Segundo Perez e Singh et al. (2003) a presença de fosfatos e lipídeos diminui a transparência das pastas. Takizawa; Oliveira e Konkel (2004) relacionaram a transparência das pastas de amido com a solubilidade dos grânulos, quanto maior a solubilidade do amido pastas mais claras foram produzidas.

A claridade de pasta para as misturas de amidos de feijão carioca e feijão preto com amidos de batata-doce e mandioca foi expressa em porcentagem de Transmitância, os valores médios estão apresentados na Tabela 4.9. Os dados foram ajustados ao modelo quadrático de acordo com o nível de significância obtido na análise de variância. As equações com o coeficiente de determinação ajustado e o nível de significância estão apresentadas na Tabela 4.10.

Tabela 4.9: Valores médios para a Claridade de Pasta para as misturas com amido de feijão carioca e misturas com o amido de feijão preto

Mistura	Transmitância (%)	
	Feijão Carioca	Feijão Preto
M1	7,06 ^g ± 0,08	10,79 ^{ef} ± 0,70
M2	21,59 ^d ± 1,18	25,44 ^d ± 3,35
M3	6,09 ^g ± 1,17	7,77 ^f ± 0,92
M4	12,22 ^e ± 1,33	14,14 ^e ± 1,88
M5	10,28 ^{ef} ± 0,42	14,76 ^e ± 0,67
M6	9,64 ^f ± 2,38	11,69 ^{ef} ± 1,41
M7	19,98 ^d ± 2,61	23,32 ^d ± 4,97
M8	24,81 ^c ± 0,70	31,04 ^c ± 3,23
M9	38,06 ^b ± 1,15	38,01 ^b ± 1,67
M10	44,49 ^a ± 1,11	42,61 ^a ± 0,92
P (Brown-Forsythe) *	0,59	0,33
P (ANOVA)**	< 0,001	< 0,001

*Valores de probabilidade obtidos segundo o teste Brown-Forsythe para homogeneidade de variâncias.

**Valores de probabilidade obtidos segundo a ANOVA fator único.

***Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa de acordo com o teste de Fisher LSD (P<0,05).

Tabela 4.10: Equações, coeficiente de determinação ajustado, nível de significância dos modelos matemáticos, para o parâmetro Claridade de pasta para as misturas com amido de feijão carioca e misturas com o amido de feijão preto.

Parâmetros	Equações	R ² aj (%)	p*
Claridade de Pasta FC	Y = 6,51FC + 43,62BD + 38,16M – 59,09FC*BD – 41,75FC*M – 62,99BD*M	98,0	< 0,001
Claridade de Pasta FP	Y = 8,52FP + 42,13BD + 38,25M – 54,80FP*BD – 31,90FP*M – 38,89BD*M	97,9	< 0,001

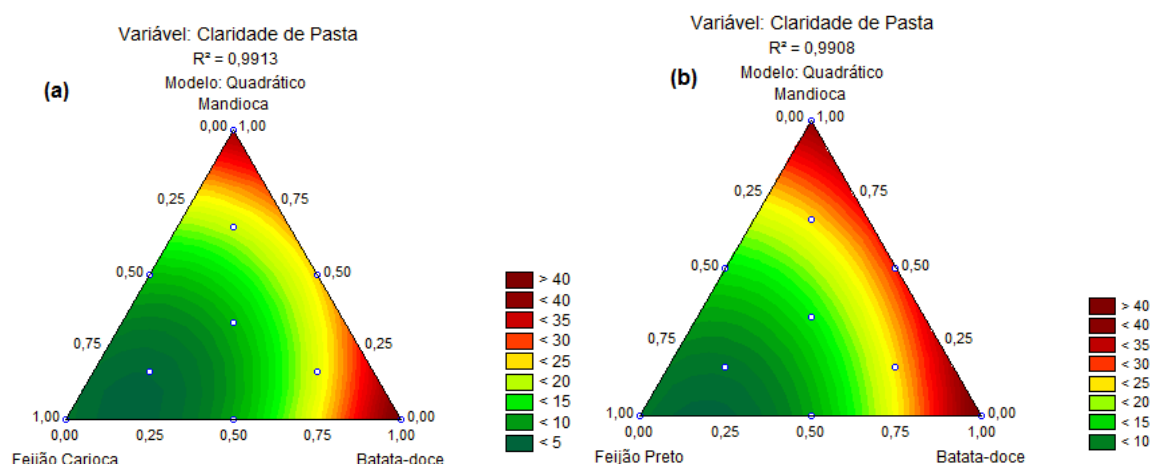
FC = Feijão Carioca, FP = Feijão Preto, BD= Batata-doce; M = Mandioca

p* = nível de probabilidade

O modelo de regressão quadrático foi o mais indicado para o parâmetro claridade de pasta para ambas as misturas. Os coeficientes de correlação obtidos foram, R² = 0,991 para MFC e R² = 0,990 para MFP, indicando um bom ajuste dos modelos aos dados experimentais.

Assim como os outros parâmetros analisados a claridade de pasta sofre influencia de todos os amidos que compõem a mistura ternária. As superfícies de contorno da Figura 4.11 mostram esta influência.

Figura 4.11: Superfícies de contorno para a variável claridade de pasta FC e FP.



Os valores de transmitância variaram de 6,09% para o amido de feijão carioca e 7,77% para o amido de feijão preto que possuem 31 % de amilose a 44% para o amido de batata-doce com 21,85 % de amilose, enquanto o amido de mandioca apresentou 38% de transmitância e 20 % de amilose, indicando que as misturas com maior concentração de amilose foram as mais opacas.

Aprianita et al. (2013) reportam valores de transmitância próximos a 70% para o amido de mandioca e 65% para o amido de batata-doce, enquanto Demiate e Kotovicz, (2011) encontraram 45,9% para o amido nativo de mandioca.

Novelo Cen e Betancur-Ancona (2005) relacionaram a claridade de pasta da mistura (amido de feijão-lima com amido de mandioca) com o poder de inchamento dos grânulos de amido. Eles observaram que a claridade das pastas aumentava proporcionalmente ao aumento da concentração do amido de mandioca.

As superfícies de contorno referentes à claridade de pasta evidenciam a maior influencia do amido de feijão no aumento da opacidade das pastas das misturas analisadas.

4.3.2.5. Propriedades Térmicas

A gelatinização do amido ocorre quando o mesmo é aquecido em excesso de água. A hidratação inicia-se a partir da região amorfa, posteriormente leva a perda

da ordem cristalina com o desenrolamento e dissociação das duplas hélices levando a lixiviação da amilose (HOOVER, 2001).

As propriedades térmicas medidas em DSC, para os amidos puros (feijão carioca e preto, batata-doce e mandioca) e para as misturas ternárias destes amidos estão apresentadas na Tabela 4.11.

Tabela 4.11: Resultados dos parâmetros analisados no DSC.

Amostras	T _o (°C)	T _p (°C)	T _c (°C)	ΔH Jg ⁻¹
Feijão carioca	61,08	68,69	77,91	8,23
Feijão Preto	62,34	76,47	81,66	9,14
Batata-doce	50,14	61,77	71,59	11,72
Mandioca	54,63	62,51	71,24	11,22
Mistura FC	50,02	54,44	74,09	10,64
Mistura FP	43,93	56,02	67,30	10,73

T_o: Temperatura inicial; T_p: Temperatura de pico; T_c: Temperatura de conclusão; ΔH: entalpia.

As misturas ternárias apresentaram temperatura inicial de gelatinização e temperatura de pico menores que os amidos nativos. Para a mistura contendo o amido de feijão preto a temperatura final foi menor que a dos amidos nativos, enquanto para a mistura contendo o amido de feijão carioca a temperatura final de gelatinização foi intermediária à dos amidos nativos.

Com relação a entalpia de gelatinização as misturas ternárias apresentaram entalpia intermediária à dos amidos nativos.

Segundo Aprianita et al (2013) vários fatores podem influenciar a temperatura de gelatinização, tais como a organização molecular da amilopectina, a formação de complexos lipídicos, o grau de cristalinidade e a proporção de regiões cristalinas no interior do grânulo.

Pastas e géis de misturas de amido podem apresentar comportamento térmico aditivo ou não aditivo dependendo da combinação entre os amidos ou da concentração/proporção dos amidos na mistura. O tipo aditivo apresenta comportamento independente, não há interação entre os diferentes amidos. Pelo contrário no tipo não aditivo, mudanças em um amido que compõem a mistura influenciam no comportamento do outro. Isso ocorre devido às interações dos grânulos de amido gelatinizados com moléculas lixiviadas e a água circundante. (PUNCHA-ARNON et al. 2008).

As misturas ternárias apresentaram um comportamento térmico não aditivo pois a entalpia de gelatinização parece ter sofrido a influencia dos três amidos que compõem a mistura.

Novelo-Cen e Betancur-Ancona (2005) observaram na mistura contendo 25 % de amido de mandioca com 75 % de amido de feijão lima que os valores de T_i , T_p e T_f , estavam mais próximos aos valores de T_i , T_p e T_f do feijão lima, indicando que cada biopolímero gelatiniza de forma independente.

Zaidul et al. (2008) em seu estudo sobre mistura de farinha de trigo com amidos de tuberosas observaram a presença de dois picos de entalpias de gelatinização, atribuíram o primeiro a farinha de trigo e o segundo ao amido da tuberosa.

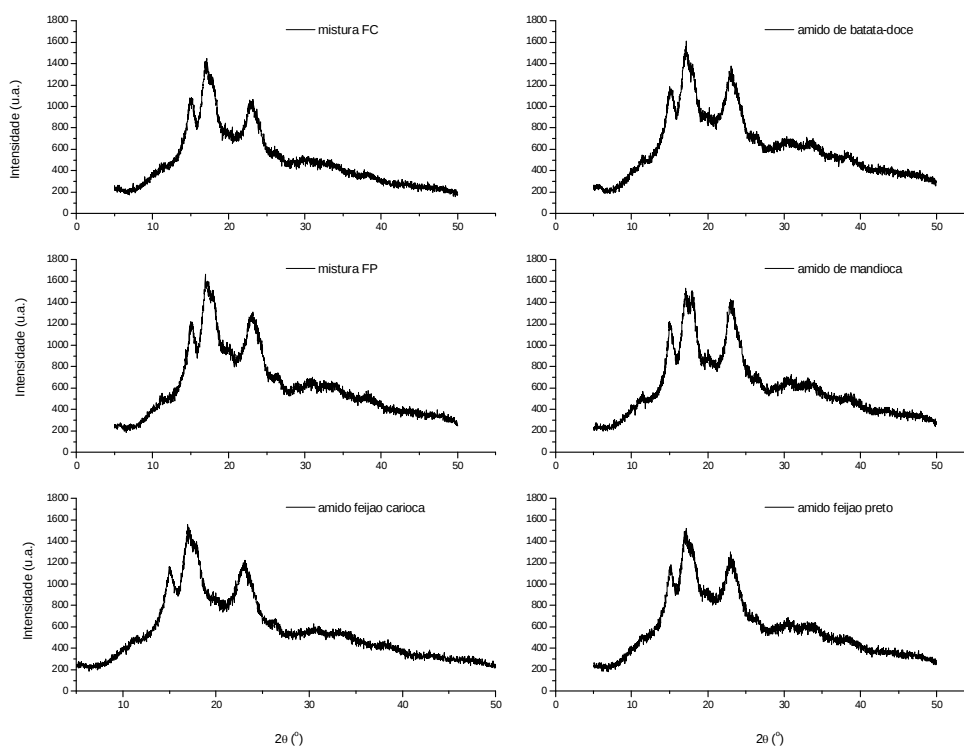
Em teste preliminar para as misturas ternárias observou-se a presença de mais de um pico de entalpia e valores menores com relação a entalpia dos amidos nativos.

4.3.2.6 Difração de raios X

O amido nativo apresenta-se como uma estrutura semi-cristalina. A parte cristalina é formada principalmente por uma estrutura de moléculas de amilopectina bem organizadas (PÉREZ e BERTOFT, 2010). Amidos tendem a apresentar arranjos cristalinos especiais em relação a sua origem botânica. Apartir da intensidade e da posição de alguns picos de difração de raios X é possível identificar diferentes padrões de cristalinidade (KIM; REN e SHIN, 2013).

Na Figura 4.12 estão apresentados os difratogramas de raios X para os amidos de: feijão carioca, feijão preto, batata-doce, mandioca e mistura ternária MFC e MFP destes amidos.

Figura 4.12: Difratoograma para mistura ternária (amido de feijão, amido de mandioca e batata-doce) com o amido de feijão carioca (MFC), mistura ternária com o amido de feijão preto (MFP) e estes amidos puros.



O amido de batata-doce apresenta o padrão tipo “A” com picos mais intensos em 15° , 17° , 18° e 23° (2θ). Com 29,58 % de cristalinidade relativa. O amido de mandioca também apresenta o padrão do tipo “A” com picos mais intensos em 15° , um pico duplo em 17° e 18° e um pico em 23° (2θ). Com 27,36 % de cristalinidade relativa.

Os amidos de feijão (carioca e preto) apresentaram o padrão tipo “C” com picos mais intensos em (2θ) 15° , 16° , 17° e 23° . O amido de feijão carioca apresentou 33 % de cristalinidade e o amido de feijão preto 36,89 %.

As misturas ternárias apresentaram o padrão tipo “C” com picos em (2θ) 15° , 16° , 17° e 23° . Com 24,19 % de cristalinidade relativa para a mistura que continha amido de feijão carioca e 39,30% para a mistura com amido de feijão preto.

Segundo Hoover et al. (2010) amidos de leguminosas possuem o padrão de cristalinidade do tipo “C”, apresentando cristalinidade relativa de 17 a 34 %. Para Mcpherson e Jane (1999) e Hoover (2001) o amido de batata-doce pode apresentar os padrões de difração de raios X tipo “A”, “C_a” e “C” e o amido de mandioca também pode apresentar estes mesmos padrões sendo mais comum encontrar o tipo “A” com cristalinidade relativa de 38 %.

Vários autores observaram para o amido de mandioca o padrão tipo “A” com diferentes valores de cristalinidade relativa Serrano e Franco (2005) 21,6 %, Gunaratne e Hoover (2002) 31 %, Cavallini e Franco (2010) 24 %. Moraes; Alves e Franco (2013) verificaram para o amido de mandioca um pico duplo a 17 ° e 18 ° e um pico a 23° característico do tipo “A”, com 34,6 % de cristalinidade relativa.

Alguns autores pesquisaram o amido de mandioca e de batata-doce. Rocha; Carneiro e Franco (2010) verificaram o padrão tipo “A” para ambos os amidos. Srichuwong et al. (2005) também observaram o mesmo padrão com 35,8 % de cristalinidade para a mandioca e 34,4 % para a batata-doce.

Vários autores pesquisaram o amido de feijão “Pinto bean” e feijão preto e observaram o padrão de cristalinidade tipo “C” com diferentes índices de cristalinidade relativa. Hoover e Ratnayake (2002) obtiveram 25 % para “Pinto bean” e 17,1 a 21 % para o feijão preto, Zhou; Hoover e Liu (2004) determinaram 33 % para “Pinto bean” e 32 % para o feijão preto. Rupollo et al. (2011) verificaram 36 a 47 % para o amido de feijão carioca. Ovando-Martínez et al. (2011) observaram maior intensidade nos picos para o amido de feijão preto quando comparado ao amido de “Pinto bean”. Ambigaipalan et al., 2011 verificaram cristalinidade relativa de 21,5 a 23,1 % para o amido de “Pinto bean” e 20,4 a 21,3 % para o amido de feijão preto.

A cristalinidade relativa determina neste trabalho para o amido de feijão carioca é igual à verificada por Zhou; Hoover e Liu (2004). A cristalinidade relativa do amido de feijão preto foi maior que os valores observados por todos os autores anteriormente citados. O amido de mandioca apresentou padrão de cristalinidade semelhante ao determinado por Moraes; Alves e Franco (2013), mas com cristalinidade relativa menor. O amido de batata-doce apresentou cristalinidade relativa menor que a verificada por Srichuwong et al. (2005). A mistura ternária que

continha o amido de feijão carioca apresentou cristalinidade relativa menor que a determinada para os amidos puros, e a mistura ternária contendo o amido de feijão preto apresentou cristalinidade relativa maior que os amidos puros.

Segundo Ambigaipalan et al. (2011); Hoover et al. (2010) e Li et al. (2013) as diferenças no grau de cristalinidade dos amidos de leguminosas pode ser devido à diferenças no tamanho do cristal, razão amilose / amilopectina, ao comprimento das cadeias laterais de amilopectina, a orientação das duplas hélices dentro dos domínios cristalinos, e a extensão da interação entre as hélices duplas de amilopectina.

4.3.2.7 Microscopia de Força Atômica

Microscopia de força atômica (AFM) é uma técnica que permite realizar o mapeamento espacial direto da topografia da superfície e dos grânulos de amidos com resolução nanométrica com a mínima preparação de amostras (AYOUB; OHTANI e SUGIYAMA, 2006).

A imagem em AFM destaca a rigidez da superfície da amostra, registrando a oscilação do *cantilever* sobre a amostra podendo fornecer imagens dentro de depressões que não são visualizados nas imagens topográficas (WADUGE et al., 2013).

Na Tabela 4.12 estão apresentados os valores médios para o diâmetro e a rugosidade média dos grânulos de amido observados sobre uma área de medida de 50 x 50µm.

Tabela 4.12 Diâmetro médio e Rugosidade média para os grânulos dos amidos: feijão carioca, feijão preto, batata-doce, mandioca e para as misturas ternárias MFC e M FP

Amostra	Diâmetro médio (μm)	Rugosidade (nm)
Feijão carioca	$17,83^a \pm 4,85$	$336,06 \pm 68,87$
Feijão preto	$14,43^{ab} \pm 2,15$	$330,62 \pm 65,70$
Batata-doce	$10,04^c \pm 3,16$	$368,79 \pm 19,44$
Mandioca	$8,11^c \pm 3,95$	$396,47 \pm 64,90$
Mistura ternária FC	$19,31^a \pm 4,54$	$376,77 \pm 52,70$
Mistura ternária FP	$11,63^{bc} \pm 6,14$	$422,95 \pm 56,31$
P (Brown-Forsythe) *	0,11	0,62
P (ANOVA)**	<0,005	0,55

*Valores de probabilidade obtidos segundo o teste Brown-Forsythe para homogeneidade de variâncias.

**Valores de probabilidade obtidos segundo a ANOVA fator único.

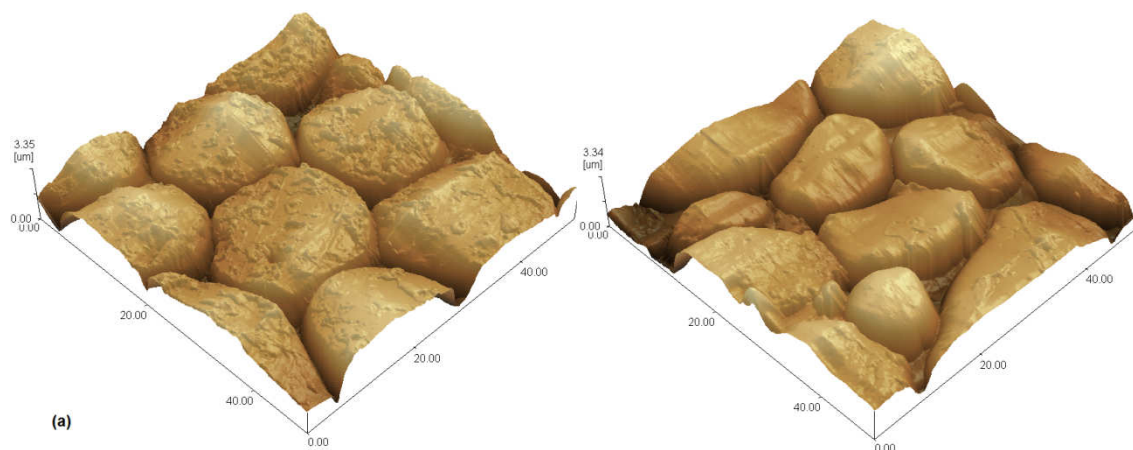
***Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa de acordo com o teste de Fisher LSD ($P < 0,05$).

As amostras dos amidos de feijão (carioca ou preto) e a mistura contendo amido de feijão carioca apresentaram o maior diâmetro dos grânulos, enquanto os amidos das tuberosas mandioca e batata-doce apresentaram o menor diâmetro dos grânulos. Os grânulos de amido das diferentes amostras e das misturas não apresentaram diferença significativa a $p < 0,05$ para a variável rugosidade.

As micrografias para os amidos puros e mistura ternária, formados por AFM estão apresentadas na Figura 4.13. com área de medida $50 \times 50 \mu\text{m}$.

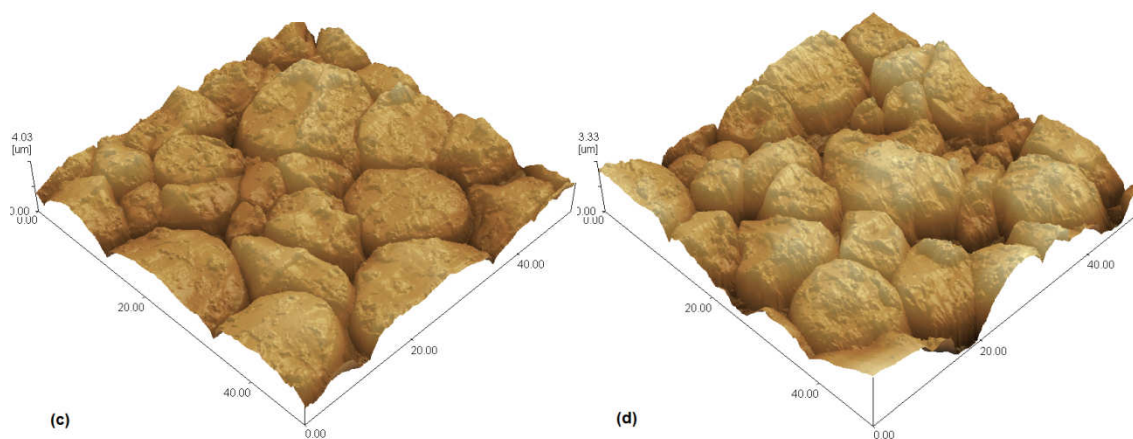
As micrografias revelam grânulos com formato circular e poliédrico para o amido de batata-doce, grânulos circulares e irregulares para o amido de mandioca e grânulos com formato ovóide e riniforme para os amidos de feijão carioca e amido de feijão preto.

Figura 4.13 Micrografia dos amidos: (a) feijão carioca, (b) feijão preto, (c) batata-doce (d) mandioca, (e) mistura ternária FC e (f) mistura ternária FP



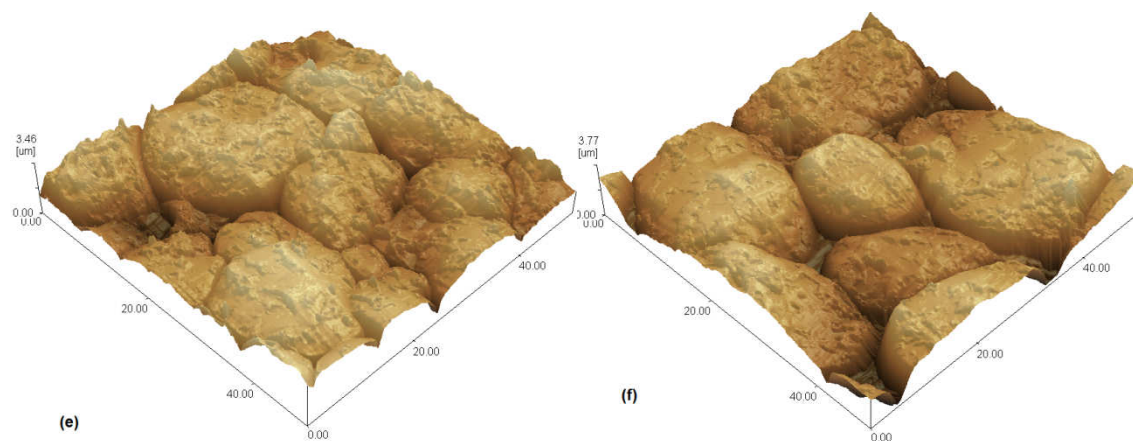
(a) Amido de feijão carioca

(b) Amido de feijão preto



(c) Amido de batata doce

(d) Amido de mandioca



(e) Mistura ternária de amidos com FC

(f) Mistura ternária de amidos com FP

4.4 Conclusão

Com o delineamento experimental de misturas para os amidos (feijão carioca, feijão preto, batata-doce e mandioca) foi possível verificar a influência de cada um dos amidos e de suas interações sobre as propriedades tecnológicas analisadas.

De forma geral, as misturas apresentaram comportamentos proporcionais a concentração dos amidos puros e intermediários entre os diferentes amidos quando analisados isoladamente.

A presença do amido de mandioca influenciou de forma positiva o aumento do poder de inchamento e a solubilidade na mistura.

O perfil viscoamilográfico sofreu influência do amido de mandioca e batata-doce aumentando a viscosidade de pico e diminuindo a tendência à retrogradação do amido de feijão (carioca ou preto).

A sinérese aumentou gradualmente com o passar dos ciclos de congelamento e descongelamento, seus valores foram maiores quanto maior foram as porcentagens dos amidos de feijão nas misturas.

As misturas tornaram-se mais opacas com o aumento da concentração dos amidos de feijão.

A entalpia de gelatinização das misturas ternárias foi intermediária à dos amidos nativos.

A utilização do amido de feijão (carioca ou preto) na sua forma nativa apresentou algumas limitações tecnológicas, como alta sinérese, mas seu uso em conjunto com outros amidos pode reduzir estas limitações.

REFERÊNCIAS

- ABEGUNDE, O. K.; UM, T. H.; CHEN, J. W.; DENG, F. M. Physicochemical characterization of sweet potato starches popularly used in Chinese starch industry. **Food Hydrocolloids**, v. 33, n. 2, p. 169–177, dez. 2013.
- AMBIGAIPALAN, P.; HOOVER, R.; DONNER, E.; LIU, Q.; JAISWAL, S.; CHIBBAR, R.; NANTANGA, K. K. M. 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, n. 9, p. 2962–2974, nov. 2011.
- ANTONIO, G. C.; ALVES, D. G.; AZOUBEL, P. M.; MURR, F. E. X.; PARK, K. J. Influence of osmotic dehydration and high temperature short time processes on dried sweet potato (*Ipomoea batatas* Lam.). **Journal of Food Engineering**, v. 84, n. 3, p. 375–382, fev. 2008.
- APRIANITA, A.; VASILJEVIC, T.; BANNIKOVA, A.; KASAPIS, S. Physicochemical properties of flours and starches derived from traditional Indonesian tubers and roots. **Journal of Food Science and Technology**, n. Cd, 10 jan. 2013.
- AYOUB, A.; OHTANI, T.; SUGIYAMA, S. Atomic Force Microscopy Investigation of Disorder Process on Rice Starch Granule Surface. **Starch - Stärke**, v. 58, n. 9, p. 475–479, set. 2006.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas, SP, Editora da Unicamp. 2001.
- BATISTUTI, J. P.; VALIM, M. F. C. F. A.; CÂMARA, F. L. A. Amido de batata doce (*Ipomoea batatas* L, Lam): II–caracterização morfológica e estudo de algumas propriedades funcionais. **Alimentos e Nutrição**, v. 5, p. 9–25, 1994.
- BEMILLER, J. N. Pasting, paste, and gel properties of starch–hydrocolloid combinations. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 2, p. 386–423, ago. 2011.
- BETANCUR-ANCONA, D. A.; CHEL-GUERRERO, L. A.; MATOS, R. I. C.; DÁVILA-ORTIZ, G.. Physicochemical and Functional Characterization of Baby Lima Bean (*Phaseolus lunatus*) Starch Research Paper. **Starch - Stärke**, v. 53, p. 219–226, 2001.
- BICUDO, S. C. W.; DEMIATE, I. M.; BANNACH, G.; LACERDA, L. G.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; IONASHIRO, M.; SCHNITZLER, E. Thermoanalytical study and characterization of native starches of Paraná pine seeds (*Araucaria angustifolia* , Bert O . Ktze) and European chestnut seeds (*Castanea sativa* , Mill). **Eclética Química**, v. 34, n. 1, p. 7–12, 2009.
- BRASIL, Resolução - RDC nº 263, de 22 de setembro de 2005. Aprova o "Regulamento Técnico para Produtos de Cereais, Amidos, Farinhas e Farelos. Ministério da Saúde, 2005. acesso em < portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/.../RDC_278_2005.pdf?MOD> em 3 de outubro de 2013.
- CALADO, V.; MONTGOMERY, D. Planejamento de Experimentos usando o Statistica. Rio de Janeiro, E-Papers, 2003.
- CAMPOS, L. F. A.; AMORIM, L. V.; FERREIRA, H. C. Utilização do planejamento experimental no estudo do efeito da composição de misturas de bentonitas na reologia de fluidos de perfuração . Parte II : composições ternárias. v. 53, p. 68–73, 2007.

CAVALLINI, C. M.; FRANCO, C. M. L. Effect of acid-ethanol treatment followed by ball milling on structural and physicochemical characteristics of cassava starch. **Starch - Stärke**, v. 62, n. 5, p. 236–245, 12 abr. 2010.

CEREDA, M. P. (coord) **Propriedades Gerais do Amido**. São Paulo, Fundação Cargil, 221 p., 2002,

CHEETHAM, N. W. .; TAO, L. Variation in crystalline type with amylose content in maize starch granules: an X-ray powder diffraction study. **Carbohydrate Polymers**, v. 36, n. 4, p. 277–284, ago. 1998.

CHEL-GUERRERO, L.; CRUZ-CERVERA, G.; BATANCUR-ANCONA, D.; SOLORZA-FERIA, J. Chemical Composition, Thermal and Viscoelastic Characterization of Tuber Starches Growing in the Yucatan Peninsula of Mexico. **Journal of Food Process Engineering**, v. 34, n. 2, p. 363–382, 29 abr. 2011.

COPELAND, L.; BLAZEK, J.; SALMAN, H.; TANG, M. C. Form and functionality of starch. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 6, p. 1527–1534, ago. 2009.

DEMIATE, I. M.; KOTOVICZ, V. Cassava starch in the Brazilian food industry. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 31, n. 2, p. 388–397, 2011.

GANI, A.; BASHIR, M.; WANI. S. M.; MASOODI, F.A. Modification of bean starch by γ -irradiation: Effect on functional and morphological properties. **LWT - Food Science and Technology**, v. 49, n. 1, p. 162–169, nov. 2012.

GRANATO, D.; ARAÚJO CALADO, V. M. DE; JARVIS, B. Observations on the use of statistical methods in food science and technology. **Food Research International**, out. 2014.

GUNARATNE, A.; HOOVER, R. Effect of heat - moisture treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches. v. 49, 2002.

HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, n. 3, p. 253–267, jul. 2001.

_____, R.; HUGHES,T.; CHUNG, H. J.; LIU, Q. Composition, molecular structure, properties, and modification of pulse starches: A review. **Food Research International**, v. 43, n. 2, p. 399–413, mar. 2010.

_____, 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.

HU, W.; JIANG, A.; JIN, L.; LIU, C.; TIAN, M.; WANG, Y.. Effect of heat treatment on quality, thermal and pasting properties of sweet potato starch during yearlong storage. **Journal of the science of food and agriculture**, v. 91, n. 8, p. 1499–504, jun. 2011.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ (São Paulo). **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. Coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea -- São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, p. 1020, 2008.

ISHIGURO, K.; NODA, T.; YAMAKAWA, O. Effect of Cultivation Conditions on Retrogradation of Sweetpotato Starch. **Starch - Stärke**, v. 55, n. 12, p. 564–568, dez. 2003.

JUNQUEIRA, R. M.; CASTRO, I. A.; ARÊAS, J. A. G.; SILVA, A. C. C.; SCHOLZ, M. B. S.; MENDES, S.; OLIVEIRA, K. C.. Application of response surface methodology for the optimization of oxidants in wheat flour. **Food Chemistry**, v. 101, n. 1, p. 131–139, jan. 2007.

KIM, J.; REN, C.; SHIN, M. Physicochemical properties of starch isolated from eight different varieties of Korean sweet potatoes. p. 923–930, 2013.

LACERDA, L. G.; BAUAB, T.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; DEMIATE, I. M.; VASCONCELOS, E. C.; SCHINTZLER, 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.

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

LERTPHANICH, S.; WANSUKSRI, R.; TRAN, T.; DA, G.; NGA, L. H.; DUFOUR, D.; PIYACHOMKWAN, K.; SRIROTH, K. Comparative study on physicochemical properties of ensete and water caltrop with other root , tuber , and legume starches. p. 1038–1050, 2013.

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**, 26 maio. 2013.

LUSTOSA, B. H. B.; LEONEL, M.; MISCHAN, M. M. Influência de parâmetros de extrusão na absorção e solubilidade em água de farinhas pré-cozidas de mandioca e caseína **Alim. Nutr.** v. 20, n. 2, p. 223–229, 2009.

MAHMOOD, T.; TURNER, M.; STODDARD, F. Comparison of methods for colorimetric amylose determination in cereal grains. **Starch - Stärke**, v. 59, p. 357–365, 2007.

MATSUGUMA, L. S.; LACERDA, L. G.; SCHNITZLER, E.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; FRANCO, C. M. L.; DEMIATE, I. M. Characterization of Native and Oxidized Starches of Two Varieties of Peruvian Carrot (*Arracacia xanthorrhiza* , B .) From Two Production Areas of Paraná State , Brazil. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 52, n. 3, p. 701–713, 2009.

MCPHERSON, A. E.; JANE, J. Comparison of waxy potato with other root and tuber starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 40, p. 57–70, 1999.

MORAES, J.; ASVES, F. S.; FRANCO, C. M. L. Effect of ball milling on structural and physicochemical characteristics of cassava and Peruvian carrot starches. p. 200–209, 2013.

MUADKLAY, J.; CHAROENREIN, S. Effects of hydrocolloids and freezing rates on freeze–thaw stability of tapioca starch gels. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 7, p. 1268–1272, out. 2008.

NOVELO-CEN, L.; BETANCUR-ANCONA, D. Chemical and Functional Properties ofPhaseolus lunatus andManihot esculenta Starch Blends. **Starch - Stärke**, v. 57, n. 9, p. 431–441, set. 2005.

OVANDO-MARTÍNEZ, M.; BELLO-PÉREZ, L.; WHITNEY, K.; OSORIO-DÍAS, P.; SIMSEK, S.. Starch characteristics of bean (*Phaseolus vulgaris* L.) grown in different localities. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, n. 1, p. 54–64, abr. 2011.

OH, J.-H.; KIM, M.-J.; YOO, B. Dynamic rheological properties of rice flour-starch blends. **Starch - Stärke**, v. 62, n. 6, p. 321–325, 12 maio. 2010.

PÉREZ, S.; BERTOFT, E. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. **Starch - Stärke**, v. 62, n. 8, p. 389–420, 5 jul. 2010.

PERONI, F. H. G.; ROCHA, T. S.; FRANCO, C. M. L. Some Structural and Physicochemical Characteristics of Tuber and Root Starches. **Food Science and Technology International**, v. 12, n. 6, p. 505–513, 1 dez. 2006.

POLESI, L. F.; SARMENTO, S. B. S.; ANJOS, C. B. P. DOS. Composition and characterization of pea and chickpea starches. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 14, n. 01, p. 74–81, 17 mar. 2011.

_____, L. F.; SARMENTO, S. B. S.; FRANCO, C. M. L. Production and physicochemical properties of resistant starch from hydrolysed wrinkled pea starch. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 46, n. 11, p. 2257–2264, 5 nov. 2011.

PUNCHA-ARNON, S.; PATHIPANAWAT, W.; PUTTANLEK, C.; RUNGSARDTHONG, V.; UTTAPAP, D.. Effects of relative granule size and gelatinization temperature on paste and gel properties of starch blends. **Food Research International**, v. 41, n. 5, p. 552–561, jan. 2008.

REDDY, C. K.; SURIYA, M.; HARIPRIYA, S. Physico-chemical and functional properties of Resistant starch prepared from red kidney beans (*Phaseolus vulgaris* L.) starch by enzymatic method. **Carbohydrate polymers**, v. 95, n. 1, p. 220–6, 5 jun. 2013.

ROCHA, T. DE S.; CARNEIRO, A. P. DE A.; FRANCO, C. M. L. Effect of enzymatic hydrolysis on some physicochemical properties of root and tuber granular starches. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, n. 2, p. 544–551, 2010.

_____, 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, n. 3, p. 620–628, 2008.

RUPOLLO, G.; VANIER, N. L.; ZAVAREZE, E. R.; OLIVEIRA, M.; PEREIRA, J. M.; PARAGINSKI, R. T.; DIAS, A. R. G.. Pasting, morphological, thermal and crystallinity properties of starch isolated from beans stored under different atmospheric conditions. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 3, p. 1403–1409, ago. 2011.

SERRANO, P. DE O.; FRANCO, C. M. L. Modificação Hidrotérmica (“ Annealing ”) e Hidrólise Enzimática do Amido de Mandioca. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 8, n. 3, p. 220–232, 2005.

SHIRAI, M. A.; HASS, A.; FERREIRA, G. F.; MATSUGUMA, L. S.; FRANCO, C. M. L. DEMIATE, I. M. Características físico-químicas e utilização em alimentos de amidos modificados por tratamento oxidativo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 2, p. 239–247, jun. 2007.

SILVA, R. M.; FERREIRA, G. F.; SHIRAI, M. A.; HAAS, A.; SCHERER, M. L.; FRANCO, C. M.L.; DEMIATE, I. M.. Características físico-químicas de amidos modificados com permanganato de potássio/ácido láctico e hipoclorito de sódio/ácido láctico. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 1, p. 66–77, mar. 2008.

SIMSEK, S.; OVANDO-MARTÍNEZ, M.; WHITNEY, K.; BELLO-PÉREZ L. A. Effect of acetylation, oxidation and annealing on physicochemical properties of bean starch. **Food Chemistry**, v. 134, n. 4, p. 1796–1803, out. 2012

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, n. 2, p. 219–231, maio. 2003.

SRICHUWONG, S.; SUNARTI, T. C.; MISHIMA, N. I.; HISAMATSU, M.. Starches from different botanical sources I: Contribution of amylopectin fine structure to thermal properties and enzyme digestibility. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, n. 4, p. 529–538, 20 jun. 2005

TAKIZAWA, F. F.; OLIVEIRA, G. S; KONKEL, F. E.; DEMIATE, I. M. Characterization of Tropical Starches Modified with Potassium Permanganate and Lactic Acid. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 47, n. 6, p. 921–931, 2004.

TENG, L. Y.; CHIN, N. L.; YUSOF, Y. A. Food Hydrocolloids Rheological and textural studies of fresh and freeze-thawed native sago starch e sugar gels . I . Optimisation using response surface methodology. **Food hydrocolloids**, v. 25, n. 6, p. 1530–1537, 2011.

VIEIRA, F. C.; SARMENTO, S. B. S. Heat-Moisture Treatment and Enzymatic Digestibility of Peruvian Carrot, Sweet Potato and Ginger Starches. **Starch - Stärke**, v. 60, n. 5, p. 223–232, maio. 2008.

WADUGE, R. N.; XU, S.; BERTOFT, E.; SEETHARAMAN, K. Exploring the surface morphology of developing wheat starch granules by using Atomic Force Microscopy. p. 398–409, 2013.

YONEMOTO, P. G.; CALORI-DOMINGUES, M. A.; FRANCO, C. M. L. Efeito do tamanho dos grânulos nas características estruturais e físico-químicas do amido de trigo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 4, p. 761–771, dez. 2007.

ZAIDUL, I. S. M.; NORULAINI, N. A. N.; OMAR, A. K. M.; YAMAUCHI, H.; NODA, T. RVA analysis of mixtures of wheat flour and potato, sweet potato, yam, and cassava starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, n. 4, p. 784–791, jul. 2007.

_____, I. S. M.; ABSAR, N.; KIM, S.J.; SUZUKI, T.; KARIM, A. A.; YAMAUCHI, H. ; NODA,T. DSC study of mixtures of wheat flour and potato, sweet potato, cassava, and yam starches. **Journal of Food Engineering**, v. 86, n. 1, p. 68–73, maio. 2008.

ZAVAREZE, E. D. R.; DIAS, A. R. G. Impact of heat-moisture treatment and annealing in starches: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 2, p. 317–328, jan. 2011.

ZHOU, Y.; HOOVER, R.; LIU, Q. Relationship between alfa-amylase degradation and the structure and physicochemical properties of legume starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 57, n. 3, p. 299–317, set. 2004.

Capítulo 5: Produção de biofilmes a partir de mistura de amido de feijão comum com amido de tuberosas (mandioca e batata-doce)

RESUMO

Amidos obtidos a partir de diferentes culturas agrícolas podem ser utilizados como matérias-primas para a produção de filmes biodegradáveis, sendo materiais alternativos para a substituição de películas sintéticas. Entre as fontes de amido com maior potencial, destacam-se a mandioca (*Manihot esculenta* C.), a batata-doce (*Ipomoea batatas* L.) e o feijão comum (*Phaseolus vulgaris* L) que individualmente ou em mistura podem produzir películas com qualidades distintas. O objetivo deste trabalho foi produzir filmes com a mistura ternária dos amidos de mandioca, batata-doce e feijão e caracterizá-los com relação às características físicas, propriedade de barreira e propriedades mecânicas. Os biofilmes não apresentaram diferença significativa quanto à espessura, densidade, gramatura e permeabilidade ao vapor de água. Apresentaram-se opacos e com uma resistência mecânica média com relação aos dados encontrados na literatura.

ABSTRACT

Starches obtained from various sources can be used as raw materials for the production of biodegradable films, with the alternative substitution of synthetic film material. Among starch sources with the greatest potential, we highlight the cassava (*Manihot esculenta* C.), sweet potato (*Ipomoea batatas* L.) and common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) that individually or in mixture can produce films with different qualities. The aim of this work was to produce films with the ternary mixture of starches from cassava, sweet potatoes and beans and characterize them with respect to physical characteristics, barrier property and mechanical properties. Biofilms showed no significant difference when considering their thickness, density, weight and permeability to water vapor. The biofilms were opaque and presented intermediary mechanical strength with respect to the data found in the literature.

5.1 Introdução

O interesse por filmes biodegradáveis obtidos a partir de fontes renováveis como o amido, proteínas de origem animal ou vegetal e celulose em substituição aos filmes produzidos a partir de derivados de petróleo aumentou nos últimos anos (BASTOS et al., 2009; BODÎRLĂU et al., 2011; WU et al., 2013). O amido apresenta-se como uma matéria-prima promissora para o desenvolvimento de biofilmes devido ao seu caráter biodegradável, facilidade de obtenção e baixo custo (BELIBI et al., 2013; PELISSARI et al., 2012; KAMPEERAPAPPUN et al., 2007).

Amidos de fontes botânicas diferentes apresentam propriedades físico-químicas e funcionais distintas possibilitando muitas aplicações nas indústrias de alimentos, cosméticos, farmacêutica, de papel, têxtil e de embalagens (CORRADINI et al., 2005). Este amplo campo de aplicação ocorre principalmente pelas diferenças no conteúdo de amilose e amilopectina dos amidos (PÉREZ; BERTOFT, 2010).

Em biofilmes, essa relação amilose/amilopectina proporciona a obtenção de películas biodegradáveis com diferentes propriedades mecânicas (LÓPEZ; GARCÍA, 2012) sendo a amilose a fração responsável pela capacidade de formação de película do amido, possuindo uma alta tendência a retrogradação (BERTUZZI; ARMADA e GOTTIFREDI, 2007); a amilopectina, por outro lado, é mais estável e produz filmes fracos (BODÎRLĂU et al., 2011; PÉREZ e BERTOFT, 2010).

Segundo Hoover et al. (2010) amidos de leguminosas como o feijão comum (*Phaseolus vulgaris* L.) apresentam conteúdos de amilose de 27,2 a 39,3 % para o feijão preto e 31,3 a 37,4 % para o feijão “*Pinto bean*” feijão cultivado no Canadá e em outros países que é fisicamente muito semelhante ao feijão carioca (RUPOLLO et al., 2011). As tuberosas amiláceas como a mandioca e a batata-doce possuem conteúdo de amilose entre 18,6 a 23,6 % e 19,1%, respectivamente (HOOVER, 2001) e também formam pastas com alta transparência, característica esta que é desejável aos filmes de amido. O amido de feijão apresenta uma alta retrogradação e pasta mais opaca quando comparada com amido de cereais (AMBIGAIPALAN et al., 2011).

Os biofilmes produzidos somente com amido são frágeis e menos flexíveis, possuem baixa resistência mecânica, alta hidrofiliabilidade quando comparados com polímeros sintéticos (MOTEDAYEN; KHODAIYAN e SALEHI, 2013; KAMPEERAPAPPUN et al., 2007). A adição de plastificantes como o glicerol ou sorbitol interfere na associação entre as cadeias de polímeros melhorando a flexibilidade e extensibilidade do biofilme (BERTUZZI; ARMADA e GOTTIFREDI, 2007; GALDEANO et al, 2013; MALI; GROSSMANN e YAMASHITA, 2010; MARAN et al., 2013).

Em escala laboratorial normalmente os biofilmes de amido são produzidos utilizando a técnica “*casting*” que consiste na solubilização do amido em um solvente, com formação de uma solução filmogênica, que em seguida, é aplicada sobre um suporte e é seca com a evaporação do solvente. As condições de secagem influenciam a cristalinidade e as propriedades mecânicas e de barreira do biofilme (MALI; GROSSMANN e YAMASHITA, 2010).

O objetivo deste trabalho foi produzir filmes com a mistura dos amidos de mandioca, batata-doce e feijão comum e caracterizá-los em relação a algumas de suas propriedades físicas, mecânicas e de barreira.

5.2 Material e Métodos

5.2.1 Materiais

Misturas de amido de feijão (carioca ou preto) com amido de batata-doce e amido de mandioca, obtidas segundo o planejamento de misturas descrito no capítulo 4 deste documento nos itens 4.2.2.4 e 4.2.2.5. O glicerol utilizado como plastificante era P. A, (Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro).

5.2.2 Métodos

5.2.2.1 Elaboração dos biofilmes

As misturas dos amidos foram realizadas segundo um planejamento de mistura *Simplex Centróide* com o auxílio do programa Statistica 7.0 (StatSoft, Tulsa

OK, EUA), resultando em 10 misturas que continham o amido de feijão carioca e 10 misturas com o amido de feijão preto.

A elaboração dos filmes para cada uma das misturas de amido foi realizada utilizando a técnica de “*casting*” segundo a metodologia descrita por Henrique; Cereda e Sarmento (2008) e Pauli et al. (2011), utilizando glicerol como agente plastificante.

Para a gelatinização da solução filmogênica utilizou-se um viscoamilógrafo RVA (Rapid Visco Analyser, Newport Scientific) operando no modo *Standard Analysis 1* com duração de 13 minutos. A solução filmogênica foi preparada com 4 % de amido em base seca, 25 % de glicerol, em relação a massa de amido, e água deionizada até completar 28 g. Após o término dos 13 minutos a solução filmogênica foi vertida em placa de acrílico 11,5 x 11,5 cm e seca em estufa (Tecnal, TE 394/1) com circulação de ar a 40°C durante 3,5 horas. Posteriormente, as placas foram armazenadas durante três dias em dessecador com umidade relativa de 75 % obtida com solução saturada de NaCl, para possibilitar a retirada dos biofilmes das placas.

5.2.2.2 Umidade

O teor de umidade dos biofilmes foi determinado gravimetricamente, após a secagem das amostras em estufa a 105 °C/ 24 h como descrito por Tang et al. (2011). Utilizaram-se amostras de 6,25 cm² e a análise foi realizada em triplicata.

5.2.2.3 Espessura, Densidade e Gramatura

A espessura dos filmes foi determinada utilizando um micrômetro digital (Mitutoyo, Japão), com uma precisão de 0,001 mm. Foram realizadas 15 medidas aleatórias em cada filme e a espessura foi expressa através da média destas medidas.

A densidade e a gramatura foram determinadas segundo Almeida et al. (2013) e Sarantópoulos et al (2002), amostras com área de 6,25 cm² após a determinação da

umidade, foram pesadas em balança analítica (Shimadzu, mod. AY 220, Kyoto Japão). A gramatura foi calculada segundo a equação 5.1.

$$G = 10.000 \times p/a \quad (5.1)$$

Onde G = gramatura (g/m²); p = peso do filme em (g) e a = área do filme em cm².

5.2.2.4 Solubilidade

A solubilidade dos biofilmes foi determinada utilizando a metodologia descrita por Almeida et al. (2013); Matta et al. (2011); Pauli et al. (2011) e Tang et al. (2011), com modificações. A análise foi realizada em triplicata. Amostras de 6,25 cm² do biofilme foram secas em estufa com circulação de ar a 105 °C durante 24 h pesadas e em seguida imersas em béquer contendo 50 mL de água destilada e agitadas em mesa agitadora durante 24 h. Ao final desse período as amostras foram filtradas utilizando papel de filtro previamente pesado. A solubilidade foi verificada através da variação de peso da amostra inicial com a amostra retida no papel de filtro.

5.2.2.5 Opacidade

A opacidade dos biofilmes foi medida em um Espectrofotômetro UV-Vis NIR (Varian Cary 50), disponível no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LabMu) da UEPG e definida como a área sob o espectro de absorção entre 300 e 800 nm como sugerido por; Zhang e Han (2006), amostras de 6,25 cm² foram fixas no acessório de refletância do equipamento para a leitura em absorbância. A transparência também foi calculada como sendo a razão entre a absorbância a 600nm e a espessura do biofilme e expressa como A_{600} / mm .

5.2.2.6 Permeabilidade ao vapor d'água

A permeabilidade ao vapor d'água dos filmes feitos com misturas de amido foi determinada segundo metodologia descrita por; Galdeano et al. (2013); Mali et al. (2004); Mali et al. (2006) e Maran et al (2013) com modificações. Aproximadamente

5 g de cloreto de cálcio anidro foram pesados em cápsulas de vidro com abertura de 42,54 cm de diâmetro. As cápsulas foram seladas com 0,001421 m² do filme produzido e armazenadas em dessecador contendo solução saturada de NaCl, sendo que todo o conjunto foi colocado no interior de estufa incubadora DBO (Tecnal, Piracicaba, Brasil) a 25 °C ± 0,5 °C, sendo que estas condições permitem uma umidade relativa próxima a zero no interior da cápsula e de 75 % dentro do dessecador. A permeabilidade do biofilme ao vapor de água foi calculada por meio de regressão linear entre o ganho de peso (g) e o tempo (s). A taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) dos biofilmes foi calculada pela equação 5.2 e a permeabilidade ao vapor de água (PVA) pela equação 5.3.

$$TPVA = m/t * 1/A \quad (5.2)$$

Onde m/t = ganho de peso em função do tempo (g s⁻¹) A = área do biofilme (m²). TPVA é expresso em (g H₂O m⁻² s⁻¹).

$$PVA = [TPVA / p(R_1 - R_2) * e] \quad (5.3)$$

Onde, p é a pressão de vapor de água pura na temperatura de 25 °C, em (Pa); R_1 é a umidade relativa no interior do dessecador; R_2 é a umidade relativa dentro da cápsula e a espessura do filme = e (m). Nestas condições a pressão de vapor [$p(R_1 - R_2)$] é 1753,55 Pa. PVA é expresso em (g Pa⁻¹ s⁻¹ m⁻¹). A análise foi realizada em triplicata.

5.2.2.7 Propriedades de tração

Os ensaios mecânicos foram realizados conforme descrito por Mali et al. (2006); Olivato et al. (2012) e Zavareze et al. (2012) em um equipamento Shimadzu AG-I 10 KN, disponível no laboratório de ensaios mecânicos do Departamento de Engenharia de Materiais da UEPG.

Corpos -de- prova com 20 mm de largura tendo suas extremidades recobertas com fita adesiva, e presas as garras do aparelho foram tracionados a uma velocidade de 10 mm/min. A distância inicial entre as garras foi de 50 mm. Os ensaios foram realizados com cinco repetições para cada amostra. A espessura de cada corpo-de-prova foi determinada em três pontos com micrômetro digital

(Mitutoyo, Japão) A espessura média foi utilizada no cálculo da resistência à tração de cada repetição.

Foi determinada a resistência máxima à tração (MPa) e a elongação na ruptura (Mpa), com uso das equações 5.4 e 5.5, respectivamente.

$$\text{Resistência máxima à tração} = F_{\text{máx}} / A_{\text{min}} \quad (5.4)$$

Onde, $F_{\text{máx}}$ = força máxima registrada (N); A_{min} = área mínima inicial da amostra (mm^2).

$$\text{Elongação na ruptura} = A_r / DG * 100 \quad (5.5)$$

Onde, A_r = alongamento total da amostra até a ruptura (m); DG = distância inicial entre as garras (m)

5.2.2.8 Microscopia de Força Atômica

As informações sobre a superfície dos biofilmes de misturas de amidos foram obtidas por microscopia de força atômica (AFM). A análise foi realizada em um equipamento *Scanning probe microscope* SPM- 9600 (Shimadzu), disponível no C-LabMu da UEPG utilizando ponta não contato que atua por força de atração. Com leitura feita em uma área de medida 20 x 20 μm como descrito por Pauli et al. (2011) e Thiré; Simão e Andrade (2003).

5.2.2.9 Análise Estatística

Os resultados obtidos para as características estruturais (umidade, espessura, densidade, gramatura e solubilidade em água), de barreira (opacidade e permeabilidade ao vapor de água) e mecânicas (resistência máxima à tração e elongação da amostra na ruptura) dos biofilmes de misturas de amidos foram submetidos ao teste de Kolmogorov-Smirnov para verificar a normalidade e ao teste de Brown-Forsythe para verificar a homogeneidade de variância, considerando o valor de $p < 0,05$ como significativo. O tratamento estatístico foi realizado com o auxílio do programa Excel (Microsoft) em conjunto com o módulo de estatística

Action (2012). Para verificar a diferença estatística entre as médias utilizou-se a ANOVA fator único com 95 % de significância para o valor de p. As médias foram comparadas por meio do Teste de Fisher (LSD). Estas análises foram realizadas com o auxílio do programa Statistica 7.0 (StatSoft Tulsa OK, EUA). (GRANATO; CALADO, e JARVIS, 2014) As amostras que apresentaram diferença estatística foram analisadas segundo a metodologia descrita no capítulo 4 deste documento no item 4.2.2.6.8.

5.3 Resultados e Discussão

5.3.1 Umidade

A determinação de umidade permite verificar a quantidade de água presente nas películas. Na Tabela 5.1 estão representados os valores médios para a umidade dos biofilmes produzidos a partir de misturas de amidos de feijão (carioca ou preto) com amidos das tuberosas batata-doce e mandioca.

Tabela 5.1 Valores médios para a variável umidade dos biofilmes produzidos com mistura de amidos de feijão (carioca ou preto), batata-doce e mandioca

Ensaio	Proporções dos componentes reais da mistura			Umidade (%)	
	Feijão (%) ¹	Batata-doce (%)	Mandioca (%)	Feijão Carioca	Feijão Preto
1	66	17	17	18,25 ^{cd} ± 0,29	20,45 ^c ± 0,66
2	17	17	66	21,67 ^a ± 0,41	18,66 ^d ± 0,14
3	100	0	0	16,89 ^e ± 0,53	22,85 ^a ± 0,45
4	33,3	33,3	33,3	19,37 ^b ± 0,66	22,49 ^{ab} ± 0,34
5	50	0	50	14,88 ^f ± 0,25	19,86 ^c ± 0,55
6	50	50	0	17,39 ^{de} ± 0,15	21,70 ^b ± 0,09
7	17	66	17	18,96 ^{bc} ± 0,31	21,98 ^{ab} ± 0,86
8	0	50	50	17,00 ^e ± 0,31	13,61 ^f ± 0,29
9	0	0	100	17,69 ^{de} ± 1,15	21,93 ^{ab} ± 0,83
10	0	100	0	17,51 ^{de} ± 0,23	21,61 ^b ± 0,69
P (B - F) *				0,82	0,70
P (ANOVA)**				< 0,001	< 0,001

¹ Feijão carioca ou feijão preto

*Valores de probabilidade obtidos segundo o teste Brown-Forsythe para homogeneidade de variâncias.

**Valores de probabilidade obtidos segundo a ANOVA fator único.

***Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa de acordo com o teste de Fisher LSD (P<0,05).

Foi observada diferença significativa ao nível de 5 % para os teores de umidade dos biofilmes produzidos com as misturas de amido. Nos biofilmes que continham o amido de feijão carioca a umidade variou de 14,88 a 21,67 % e os biofilmes com amido de feijão preto a umidade variou de 13,61 a 22,85 %.

Os modelos matemáticos para a variável umidade não foram significativos, impedindo desta forma a construção da superfície de resposta. Entretanto os fatores (amido de feijão, amido de batata-doce e amido de mandioca), influenciaram de forma positiva com $p < 0,001$ a umidade dos biofilmes analisados.

Fama et al. (2006) verificaram 25% de umidade para filme produzido com amido de mandioca, enquanto López e García (2012) observaram 26,3 %. Tapia et al., (2012) determinaram 37,83% para o filme produzido com amido de batata-doce e Zhang e Han, (2006) obtiveram 25,3 % para o filme produzido com amido de ervilha, não foi encontrado valores para a umidade de biofilmes produzidos com amido de feijão. Todos estes autores utilizaram glicerol como agente plastificante, porem em diferentes concentrações. Os valores de umidade para os biofilmes neste trabalho foram menores que os valores observados por estes autores.

Segundo Koch et al. (2010), López e García, (2012) Maran et al., (2013b) a presença de glicerol, como agente plastificante proporciona o aumento da absorção de água pelo biofilme. O caráter hidrofílico do glicerol proporciona sítios ativos na matriz polimérica, expondo as hidroxilas que irão se ligar a água por pontes de hidrogênio.

5.3.2 Espessura, Densidade e Gramatura

A espessura pode ser considerada como a distância perpendicular entre duas superfícies principais do material; conhecendo-se a espessura é possível fazer inferências sobre as propriedades de barreira e mecânicas do biofilme (HENRIQUE, CEREDA e SARMENTO, 2008). O controle deste parâmetro é muito importante, pois variações na espessura podem afetar as propriedade do filme e comprometer seu desempenho como embalagem (GALDEANO et al., 2013).

Não foi verificada diferença estatística para a variável espessura dos biofilmes, com p da ANOVA fator único $p = 0,66$ para biofilme produzido com mistura contendo o amido de feijão carioca (FilmeMFC) e $p = 0,99$ para biofilme produzido com mistura contendo o amido de feijão preto (FilmeMFP) Nas análises posteriores que dependiam da espessura passou-se a utilizar o valor de 0,08 mm que foi o valor médio para a espessura.

López e García (2012) observaram 0,106 mm para o filme de amido de mandioca com 1,5 % de glicerol. Não foram localizados na literatura valores de espessura para filmes de amido de batata-doce e feijão. O amido de ervilha tem suas propriedades físico-químicas próximas às do amido de feijão, Matta et al. (2011) em estudo sobre biofilme produzido com amido de ervilha e 25 % de glicerol, condições semelhantes às deste trabalho, observaram 0,105 mm de espessura para o filme. Os valores médios para a espessura dos biofilmes de mistura de amido foram parecidos com os determinados por estes autores.

Segundo Sarantópoulos et al. (2002) a densidade indica o grau de uniformidade do material e mudanças na densidade podem ser atribuídas alterações na cristalinidade e absorção do solvente.

A gramatura está diretamente relaciona com a resistência mecânica dos filmes, gramaturas maiores oferecem maior resistência mecânica (HENRIQUE, CEREDA e SARMENTO, 2008).

Os valores médios para a densidade $1,15 \text{ g.cm}^{-3}$ e $0,96 \text{ g.cm}^{-3}$ FilmeMFC e FilmeMFP, respectivamente. E gramatura $93,57 \text{ g.m}^{-2}$ e $92,66 \text{ g.m}^{-2}$ FilmeMFC e FilmeMFP, respectivamente. Não diferiram estatisticamente segundo ANOVA fator único com p igual a 0,66 e 0,96 para a variável densidade e p igual a 0,94 e 0,97 para a variável gramatura para FilmeMFC e FilmeMFP, respectivamente.

Almeida et al. (2013) determinaram densidade variando de $0,43 \text{ g. cm}^{-3}$ a $1,72 \text{ g.cm}^{-3}$ e gramatura variando de 80 a 91 g.m^{-2} para filmes produzidos com amido de batata e celulose bacteriana. Pauli et al. (2011) encontraram densidade de $1,43 \text{ g.cm}^{-3}$ e gramatura de 114 g.m^{-2} para filme de amido de mandioca oxidado. Henrique; Cereda e Sarmento (2008) encontraram gramatura de 321,86 a 457,89 g.m^{-2} para amidos modificados de mandioca.

Os valores de densidade e gramatura determinados neste trabalho para os biofilmes produzidos com a mistura de amido são semelhantes aos valores verificados por Almeida et al. (2013).

5.3.3 Solubilidade

A solubilidade em água é uma propriedade importante para filmes de amido, podendo definir sua utilização. O filme deve ser insolúvel para proteger a integridade do alimento ou deve ser solúvel, por exemplo quando utilizado para o encapsulamento de aditivos (BERTUZZI; ARMADA e GOTTIFREDI, 2007; ZAVAREZE et al., 2012).

Os valores médios para a porcentagem de solubilidade em água para os biofilmes produzidos com as misturas de amido de feijão (carioca ou preto) estão expressos na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 Valores médios para a variável solubilidade em água dos biofilmes produzidos com mistura de amidos de feijão (carioca ou preto), batata-doce e mandioca

Ensaio	Proporções dos componentes reais da mistura			Solubilidade (%)	
	Feijão (%) ¹	Batata-doce (%)	Mandioca (%)	Feijão Carioca	Feijão Preto
1	66	17	17	40,34 ^{bc} ± 3,15	49,20 ^a ± 2,90
2	17	17	66	22,67 ^e ± 4,11	22,63 ^d ± 4,38
3	100	0	0	28,90 ^d ± 1,90	29,49 ^{bc} ± 5,11
4	33,3	33,3	33,3	13,83 ^f ± 1,95	14,02 ^e ± 4,15
5	50	0	50	53,29 ^a ± 4,58	52,06 ^a ± 5,25
6	50	50	0	10,22 ^f ± 2,54	13,69 ^e ± 3,92
7	17	66	17	21,63 ^e ± 3,41	17,73 ^{de} ± 1,71
8	0	50	50	26,83 ^{de} ± 3,53	24,00 ^{cd} ± 1,89
9	0	0	100	37,19 ^c ± 2,56	35,57 ^b ± 1,43
10	0	100	0	43,90 ^a ± 4,62	55,26 ^a ± 5,43
P (B - F) *				0,99	0,97
P (ANOVA)**				<0,001	<0,001

¹ Feijão carioca ou feijão preto

*Valores de probabilidade obtidos segundo o teste Brown-Forsythe para homogeneidade de variâncias.

**Valores de probabilidade obtidos segundo a ANOVA fator único.

***Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa de acordo com o teste de Fisher LSD (P<0,05).

Os valores de solubilidade dos biofilmes produzidos com as misturas dos amidos de feijão (carioca ou preto) com os amidos de batata-doce e mandioca

diferiram estatisticamente ao nível de 95 % por meio da ANOVA fator único. Não foi possível realizar a modelagem matemática para a variável solubilidade em água para os biofilmes de mistura de amido, porque os modelos matemáticos não foram significativos a 95 %.

Os biofilmes produzidos com as misturas ternárias apresentaram 18,83 % de solubilidade para a mistura contendo amido de feijão carioca e 14,02 % para a mistura contendo amido de feijão preto. Os biofilmes produzidos com os amidos puros apresentaram solubilidade em torno de 45 % para os amidos de feijão, 36 % para o amido de mandioca e 49 % para o amido de batata-doce.

Shen et al. (2010) observaram valores de solubilidade para biofilmes de amido de batata-doce com sorbato de potássio variando de 12 a 28% e de 4,5 a 14 % para o amido de batata-doce com quitosana. Matta et al. (2011) obtiveram uma média de 11 % para a solubilidade do filme preparado com amido de ervilha e diferentes concentrações de glicerol.

A solubilidade para o filme produzido com amido de mandioca e 1,5 % de glicerol determinada por López e García, (2012) foi de 13,6 %, Schmidt et al., (2013) observaram 31 % para a solubilidade do biofilme sem plastificante e Henrique et al. (2007) obtiveram valores para a solubilidade variando de 14 a 80 % para amidos modificados de mandioca.

Os valores para solubilidade dos biofilmes produzidos com a mistura de amidos determinados neste trabalho foram próximos aos valores observados por Henrique et al. (2007).

Bertuzzi; Armada e Gottifredi, (2007) atribuem o aumento da solubilidade dos biofilmes ao glicerol utilizado como plastificante.

5.3.4 Opacidade

A transparência ou opacidade dos biofilmes fornece informações sobre o tamanho das partículas dispersas dentro da matriz do filme, partículas com tamanho maior que o comprimento de luz visível pode levar a formação de filmes opacos

(Bodírlău et al., 2011). A espessura também pode interferir na transparência do filme (Kampeerapappun et al., 2007)

Na Tabela 5.3 estão apresentados os valores médios para a transparência, medida no comprimento de onda de 600 nm, dos biofilmes produzidos com as misturas de amidos de feijão (carioca ou preto) com amido de mandioca e amido de batata-doce.

Tabela 5.3 Valores médios para a variável transparência dos biofilmes produzidos com mistura de amidos de feijão (carioca ou preto), batata-doce e mandioca

Ensaio	Proporções dos componentes reais da mistura			Transparência ABS/mm	
	Feijão (%) ¹	Batata-doce (%)	Mandioca (%)	Feijão Carioca	Feijão Preto
1	66	17	17	8,90 ^b ± 0,003	6,37 ^b ± 0,002
2	17	17	66	7,11 ^d ± 0,002	4,40 ^c ± 0,002
3	100	0	0	5,58 ^g ± 0,002	3,26 ^{de} ± 0,001
4	33,3	33,3	33,3	8,38 ^c ± 0,001	8,17 ^a ± 0,005
5	50	0	50	9,35 ^a ± 0,003	7,61 ^a ± 0,005
6	50	50	0	6,46 ^f ± 0,003	6,73 ^b ± 0,002
7	17	66	17	6,72 ^e ± 0,002	6,24 ^b ± 0,004
8	0	50	50	1,77 ⁱ ± 0,002	2,12 ^f ± 0,003
9	0	0	100	1,98 ^h ± 0,002	2,61 ^{ef} ± 0,003
10	0	100	0	1,19 ^j ± 0,001	3,91 ^{cd} ± 0,006
P (B - F) *				0,80	0,46
P (ANOVA)**				<0,001	<0,001

¹ Feijão carioca ou feijão preto

*Valores de probabilidade obtidos segundo o teste Brown-Forsythe para homogeneidade de variâncias.

**Valores de probabilidade obtidos segundo a ANOVA fator único.

***Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa de acordo com o teste de Fisher LSD (P<0,05).

O parâmetro transparência para os biofilmes produzidos com as misturas de amidos contendo o amido de feijão carioca e preto foi ajustado ao modelo quadrático de acordo com o nível de significância $p < 0,001$ obtido na análise de variância. As equações 5.6 e 5.7 representam a equação dos modelos obtidos.

$$\text{Transparência} = 5,23\text{FC} + 16,09\text{FC} \cdot \text{BD} + 25,54\text{FC} \cdot \text{M} \quad (5.6)$$

Com $R^2_{aj} = 0,84$

$$\text{Transparência} = 3,02\text{FP} + 3,84\text{BD} + 14,42 \text{FP} \cdot \text{BD} + 22,75 \text{FP} \cdot \text{M} \quad (5.7)$$

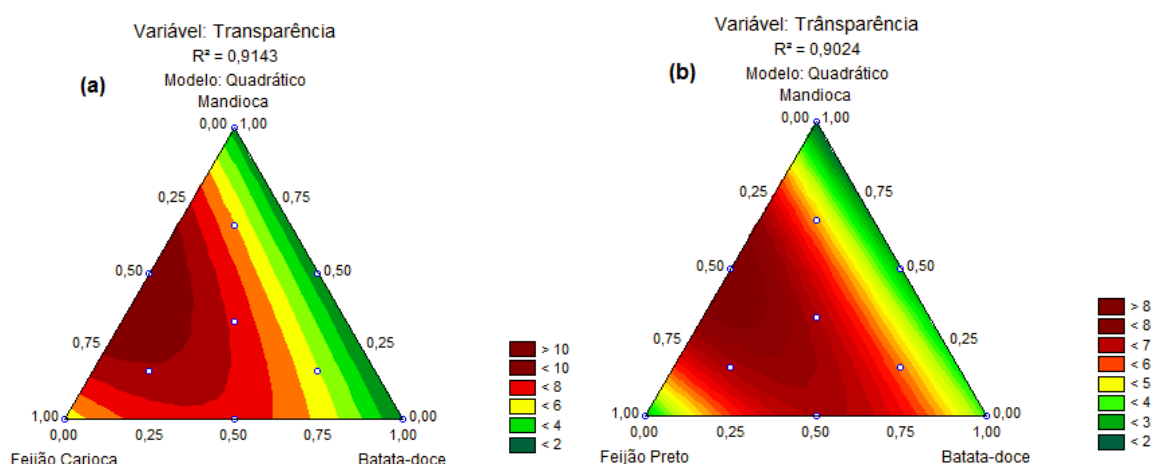
Com $R^2_{aj} = 0,82$

Onde FC = amido de feijão carioca, FP = amido de feijão preto, BD = amido de batata-doce e M = amido de mandioca.

De acordo com os resultados obtidos na tabela 5.3 e ajustados ao modelo quadrático, observa-se a interação positiva entre os amidos de feijão (carioca ou preto) com os amidos das tuberosas. Biofilmes mais translúcidos foram observados nas misturas com maior proporção dos amidos de tuberosas.

Na Figura 5.1 estão representadas as superfícies de contorno para o parâmetro transparência dos biofilmes produzidos com as misturas de amido (a) com amido de feijão carioca, (b) com amido de feijão preto.

Figura 5.1: Superfície de contorno para o parâmetro transparência dos biofilmes de mistura de amido (a) com amido de feijão carioca, (b) com amido de feijão preto.



Observando-se as superfícies de contorno percebe-se que a maior absorção de luz foi para a mistura contendo 50 % do amido de feijão (carioca ou preto) com 50 % do amido de mandioca, resultando em um filme mais opaco.

Almeida et al. (2013) em estudo sobre biofilmes produzidos com amido de batata e celulose bacteriana observaram que os biofilmes com maior concentração de amido eram mais translúcidos.

Pelissari et al. (2012) observaram em estudo sobre biofilmes de amido de mandioca com quitosana que maiores proporções da proteína produziam biofilmes mais opacos.

Bertuzzi et al. (2007) em estudo sobre biofilme de amido de milho plastificado com diferentes níveis de glicerol observaram que a menor proporção de glicerol, produziu filmes mais transparentes.

5.3.5 Permeabilidade ao vapor d'água

O conhecimento sobre a permeabilidade ao vapor de água (PVA) permite estimar o possível uso do biofilme, um material muito permeável pode ser indicado para embalagens de vegetais frescos, enquanto um filme pouco permeável poderá ser utilizado para produtos desidratados (MALI; GROSSMANN e YAMASHITA, 2010)

A permeabilidade ao vapor de água é influenciada pelas características intrínsecas do material e por fatores ambientais como umidade relativa do ambiente, temperatura e pressão a qual a embalagem é exposta (PELISSARI et al., 2012).

Os valores para a permeabilidade ao vapor de água dos biofilmes produzidos com a mistura de amido não apresentaram diferença significativa ao nível de 5% para ANOVA fator único. Apresentando o valor médio de $2,76 \cdot 10^{-10}$ ($\text{g Pa}^{-1} \text{s}^{-1} \text{m}^{-1}$) para o (FilmeMFC) e $2,17 \cdot 10^{-10}$ ($\text{g Pa}^{-1} \text{s}^{-1} \text{m}^{-1}$) para (FilmeMFP).

Shen et al. (2010) determinaram para permeabilidade ao vapor de água valores de 1,970 a $2,022 \cdot 10^{-10}$ ($\text{g Pa}^{-1} \text{s}^{-1} \text{m}^{-1}$) para filme produzido com amido de batata-doce.

Para filmes produzidos com o amido de mandioca López e García (2012) observaram $1,6 \cdot 10^{-10}$ ($\text{g Pa}^{-1} \text{s}^{-1} \text{m}^{-1}$), Belibi et al. (2013) verificaram $3,5 \cdot 10^{-10}$ ($\text{g Pa}^{-1} \text{s}^{-1} \text{m}^{-1}$) enquanto Mali et al. (2006) obtiveram $4,02 \cdot 10^{-10}$ ($\text{g Pa}^{-1} \text{s}^{-1} \text{m}^{-1}$) e García et al. (2009) determinaram $4,5 \cdot 10^{-10}$ ($\text{g Pa}^{-1} \text{s}^{-1} \text{m}^{-1}$).

Os valores determinados neste trabalho para a permeabilidade ao vapor de água dos biofilmes produzidos com mistura de amidos de leguminosa com amido de tuberosa plastificado com 25 % de glicerol são próximos aos valores da literatura.

5.3.6 Propriedades de tração

Biofilmes a base de amido, para proteger os alimentos, devem ser maleáveis, resistentes à ruptura e à abrasão. As análises das propriedades mecânicas permitem identificar se o biofilme possui as propriedades necessárias para sua utilização como embalagem (MALI; GROSSMANN e YAMASHITA, 2010).

Dentre as propriedades mecânicas, as propriedades de tração permitem avaliar a resistência do material ao alongamento e ao rompimento, quando submetido a uma força de tração (MALI; GROSSMANN e YAMASHITA, 2010).

A resistência máxima a tração (RT) e a elongação máxima na ruptura (E) dos biofilmes produzidos com as misturas de amido de feijão (carioca ou preto) e com as tuberosas mandioca e batata-doce estão expressos na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 Valores médios para as variáveis resistência máxima a tração e elongação máxima na ruptura dos biofilmes produzidos com mistura de amidos de feijão (carioca ou preto), batata-doce e mandioca

Ensaio	Feijão carioca		Feijão preto	
	Resistência Máxima a Tração (MPa)	Elongação Máxima na Ruptura (%)	Resistência Máxima a Tração (MPa)	Elongação Máxima na Ruptura (%)
M1	4,10 ^c ± 0,38	24,42 ^{cd} ± 3,16	4,29 ^c ± 0,38	19,98 ^e ± 3,37
M2	3,14 ^{de} ± 0,41	39,59 ^a ± 2,79	3,39 ^{de} ± 1,04	40,67 ^a ± 3,41
M3	6,20 ^a ± 1,21	22,41 ^e ± 3,53	5,52 ^b ± 1,11	23,61 ^{cde} ± 2,79
M4	4,14 ^c ± 1,02	33,31 ^b ± 3,61	3,15 ^{def} ± 0,93	36,13 ^b ± 2,48
M5	3,84 ^{cd} ± 0,10	27,16 ^c ± 3,53	3,84 ^{cd} ± 0,66	26,49 ^{cd} ± 3,66
M6	3,96 ^{cd} ± 0,34	26,19 ^{cd} ± 2,34	2,17 ^g ± 0,35	23,49 ^{de} ± 3,71
M7	5,77 ^b ± 1,26	23,34 ^{cd} ± 3,32	2,96 ^{efg} ± 0,46	26,38 ^{cd} ± 2,79
M8	4,01 ^{cd} ± 0,26	33,30 ^b ± 3,48	2,50 ^{tg} ± 0,66	32,94 ^b ± 2,68
M9	2,91 ^e ± 0,37	41,44 ^a ± 2,71	2,07 ^g ± 0,45	44,06 ^a ± 3,89
M10	7,27 ^a ± 0,39	25,68 ^{cd} ± 2,97	7,25 ^a ± 0,48	27,63 ^c ± 2,47
P (B-F) *	0,11	0,99	0,34	0,99
P (ANOVA)**	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001

*Valores de probabilidade obtidos segundo o teste Brown-Forsythe para homogeneidade de variâncias.

**Valores de probabilidade obtidos segundo a ANOVA fator único.

***Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa de acordo com o teste de Fisher LSD (P<0,05).

Os maiores valores de resistência à tração foram observados nos biofilmes contendo somente amido de batata-doce ou amido de feijão (carioca ou preto) e o menor valor de resistência à tração foi observado para o biofilme contendo somente o amido de mandioca; os biofilmes produzidos com as misturas de amido apresentaram valores intermediários aos amidos puros.

Com relação à elongação máxima na ruptura os maiores valores foram observados para os biofilmes contendo somente o amido de mandioca ou em maior proporção na mistura. A menor elongação foi observada para os biofilmes da mistura que continha maior proporção do amido de feijão (carioca ou preto) e as mesmas proporções dos amidos de batata-doce e mandioca.

A resistência máxima a tração foi modelada segundo o modelo quadrático de acordo com o nível de significância $p < 0,001$, obtido através da análise de variância. As equações 5.8 e 5.9 representam a equação para a resistência máxima a tração FC e FP.

$$RT_{FC} = 5,87FC + 7,19BD + 2,30M - 9,61FC*BD \quad (5.8)$$

com $R^2_{aj} = 0,85$

$$RT_{FP} = 5,94FP + 6,21BD + 1,77M - 15,19FP*BD \quad (5.9)$$

com $R^2_{aj} = 0,67$

Onde RT_{FC} = Resistência máxima a tração para o biofilme com amido de feijão carioca, RT_{FP} = Resistência máxima a tração para o biofilme com amido de feijão preto, FC = amido de feijão carioca, FP = amido de feijão preto, BD = amido de batata-doce e M = amido de mandioca.

O modelo linear foi utilizado para modelar a variável elongação máxima na ruptura, com o nível de significância $p < 0,001$ obtido através da análise de variância. As equações 5.10 e 5.11 representam a equação para a elongação máxima na ruptura FC e FP, respectivamente dos modelos obtidos.

$$E_{FC} = 21,69FC + 25,56BD + 41,80M \quad (5.10)$$

Com $R^2_{aj} = 0,76$

$$E_{FP} = 19,92 FP + 26,88BD + 43,60M \quad (5.11)$$

Com $R^2_{aj} = 0,71$

Onde E = elongação máxima na ruptura, FC = amido de feijão carioca, FP = amido de feijão preto, BD = amido de batata-doce e M = amido de mandioca.

A Figura 5.2 apresenta as superfícies de contorno para a variável resistência máxima a tração (a) FC e (b) FP. A Figura 5.3 apresenta a variável elongação máxima na ruptura (a) FC e (b) FP, respectivamente.

Figura 5.2 Superfície de contorno para a variável resistência máxima a tração para os biofilmes produzidos com (a) mistura de amidos contendo o amido de feijão carioca, (b) mistura de amidos contendo o amido de feijão preto

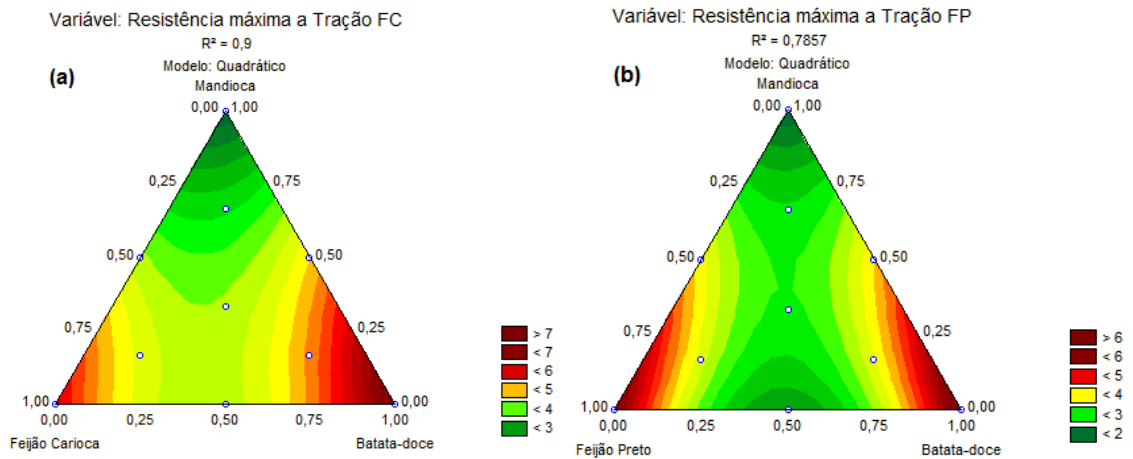
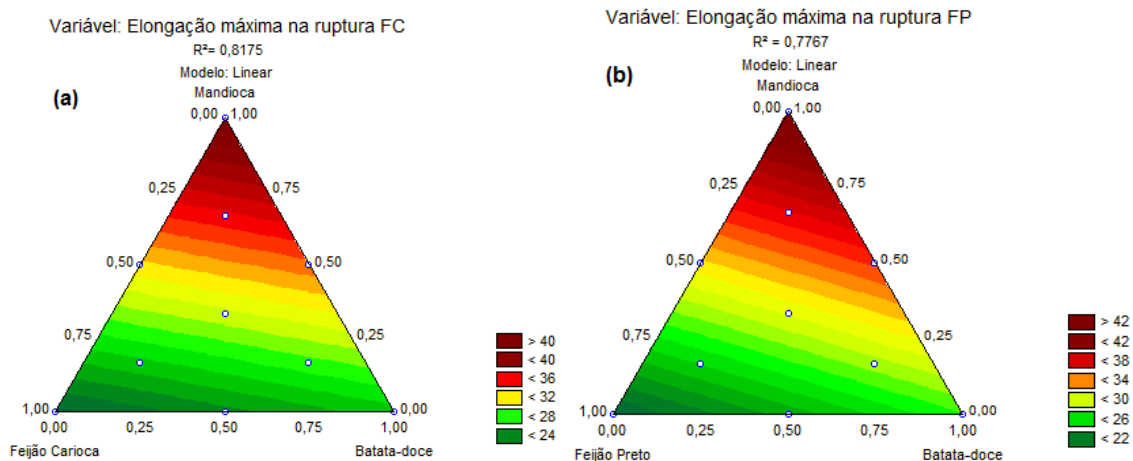


Figura 5.3 Superfície de contorno para a variável elongação máxima na ruptura para os biofilmes produzidos com (a) mistura de amidos contendo o amido de feijão carioca e (b) mistura de amidos contendo o amido de feijão preto



Ao observar as superfícies de resposta das propriedades mecânicas dos biofilmes produzidos com as misturas de amido percebe-se que os biofilmes com maior resistência apresentam a menor elongação e vice-versa.

Zhang e Han, (2006) obtiveram valores de 97,5 MPa e 36,4 % para resistência máxima a tração e elongação máxima na ruptura, respectivamente em filme de ervilha com glicerol como plastificante.

Tapia et al. (2012) observaram 11,69 MPa para a resistência máxima a tração e 15,25 % para elongação máxima na ruptura em biofilme a base de amido de batata-doce e 1,5 % de glicerol.

Vários pesquisadores estudando filme de amido de mandioca com diferentes concentrações de glicerol observaram os seguintes valores para a resistência máxima a tração e elongação máxima na ruptura. Pelissari et al. (2012) verificaram valores que variaram de 0,99 a 2,71 Mpa e 21,95 a 65 %. Mali et al. (2006) obtiveram 10 MPa e 33% para filme com 20 % de glicerol. López e García (2012) determinaram 1,2 MPa e 28,9% para biofilme com 20 % de glicerol.

Os valores para a resistência máxima a tração neste trabalho estão acima dos valores observados por Pelissari et al. (2012) e López e García (2012) e muito abaixo dos valores encontrados por Zhang e Han, (2006), Tapia et al. (2012) e próximos aos valores encontrados por Mali et al. (2006). Com relação aos valores para a elongação máxima na ruptura os valores deste trabalho estão próximos aos valores encontrados por Zhang e Han, (2006), Mali et al. (2006) e López e García (2012).

5.3.7 Microscopia de Força Atômica

A microscopia de força atômica possibilita a visualização e o estudo da superfície de estruturas orgânicas e inorgânicas em escala nanométrica. Com um preparo mínimo da amostra (THIRÉ; SIMÃO e ANDRADE, 2003)

Na Tabela 5.5 estão apresentados os valores da altura e da rugosidade dos biofilmes produzidos com as misturas de amidos de feijão (carioca ou preto) com o amido de mandioca e a amido de batata-doce.

Tabela 5.5 Valores para a variável rugosidade determinada através da microscopia de força atômica dos biofilmes produzidos com mistura de amidos de feijão (carioca ou preto), batata-doce e mandioca

Ensaio	Feijão carioca		Feijão preto	
	Rugosidade (nm)	Altura (nm)	Rugosidade (nm)	Altura (nm)
M1	370,113	2013,85	51,491	485,93
M2	75,391	555,42	30,805	477,13
M3	93,642	1332,45	192,368	1486,34
M4	143,639	1620,00	83,154	754,77
M5	36,774	353,71	132,746	1280,88
M6	252,352	1736,92	178,728	1397,95
M7	81,478	843,50	160,762	1219,32
M8	48,572	308,05	305,920	2345,23
M9	35,252	214,22	87,116	605,58
M10	17,535	141,76	27,235	342,03

Os valores de rugosidade para os biofilmes de mistura de amido variaram de 35,25 a 370,11 nm para o biofilme com a mistura de amido de feijão carioca e de 27,23 a 305, 92 nm para a mistura com amido de feijão preto.

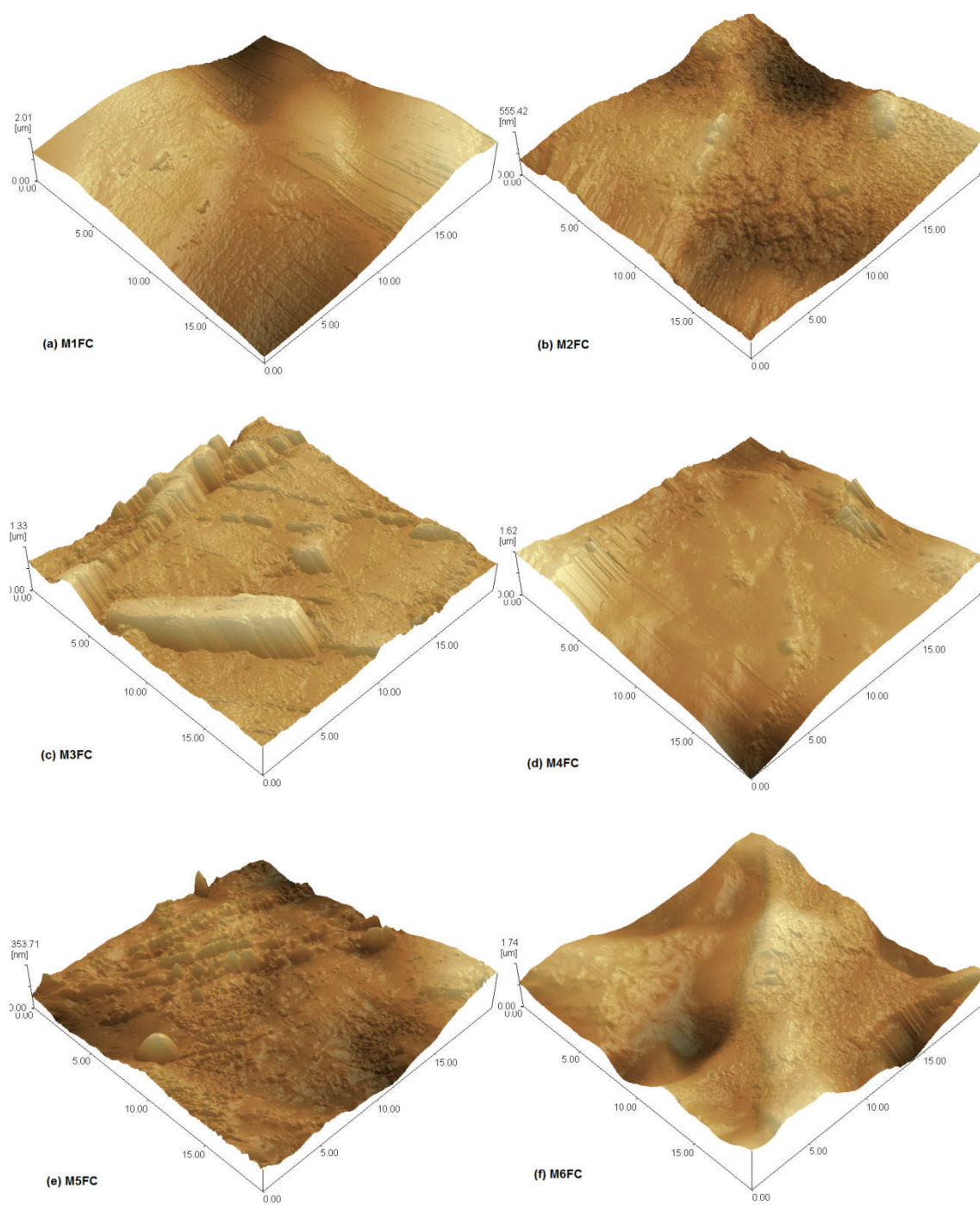
Thiré et al. (2004) em estudo sobre filme de amido de milho observaram valores de rugosidade variando de 8,3 a 18 nm. Pauli et al. (2011) em estudo sobre filme de amido de mandioca oxidado observaram a presença de rugosidade, entretanto não expressaram o valor.

Os valores de rugosidade dos biofilmes de mistura de amido obtidos neste trabalho foram maiores que os valores observados por Thiré et al. (2004).

As Figuras 5.4 (a,b,c,d,e,f,g,h,i,j) e 5.5 (a,b,c,d,e,f,g,h,i,j) apresentam as imagens topográficas obtidas por microscopia de força atômica para os biofilmes produzidos com as misturas de amidos contendo o amido de feijão carioca e o amido de feijão preto, respectivamente. As imagens foram obtidas com leitura feita em uma área de medida de 20 x 20 μm . A sequência das letras corresponde às misturas de 1 a 10.

Nas microscopias de AFM dos biofilmes de mistura de amidos observa-se a presença de grânulos de amido não gelatinizados dispersos em uma matriz compostas pelo gel de amido.

Figura 5.4 Micrografia de AFM dos biofilmes das misturas de amidos (feijão carioca, batata-doce e mandioca) a, b, c, d, e, f



Continuação Figura 5.4 Micrografia de AFM dos biofilmes das misturas de amidos (feijão carioca, batata-doce e mandioca) g,h,i j.

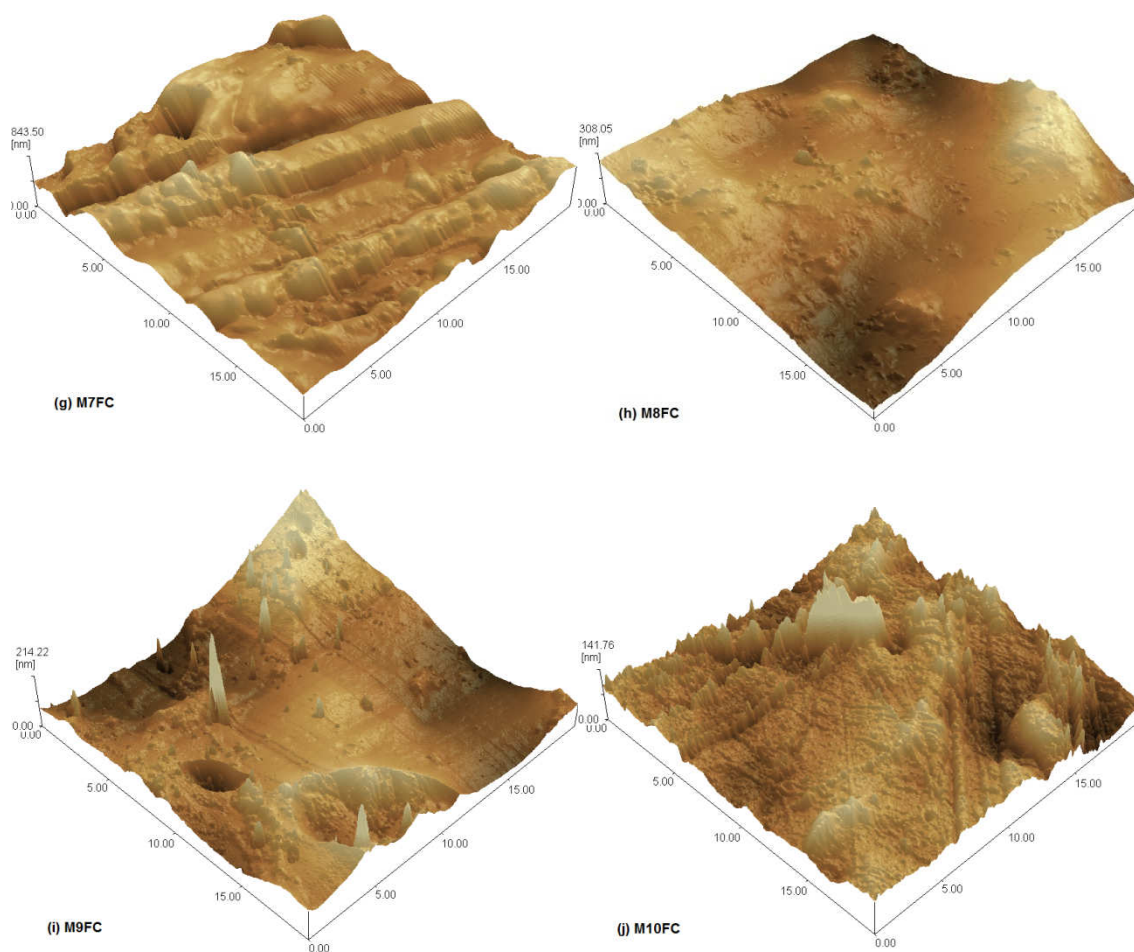
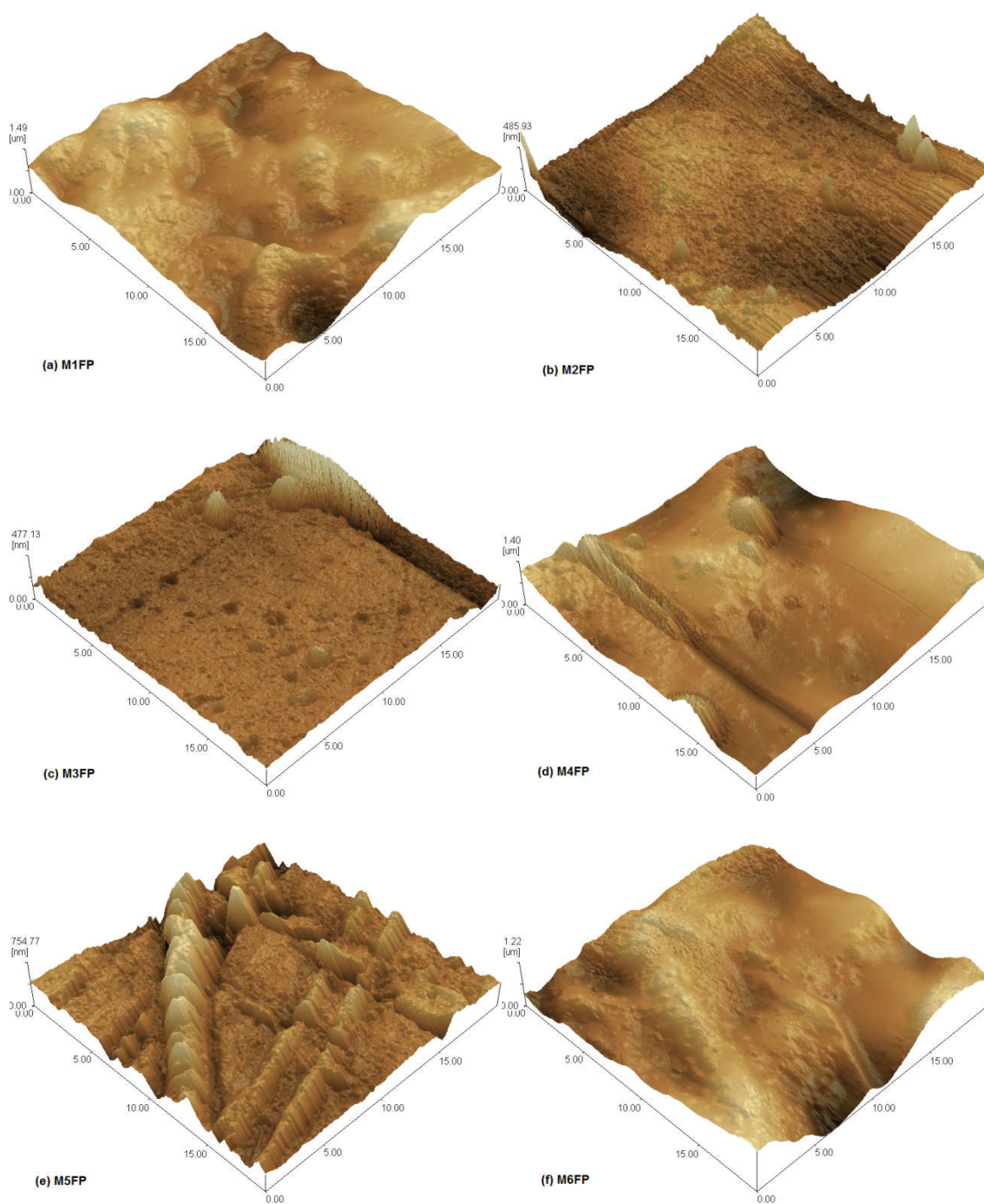
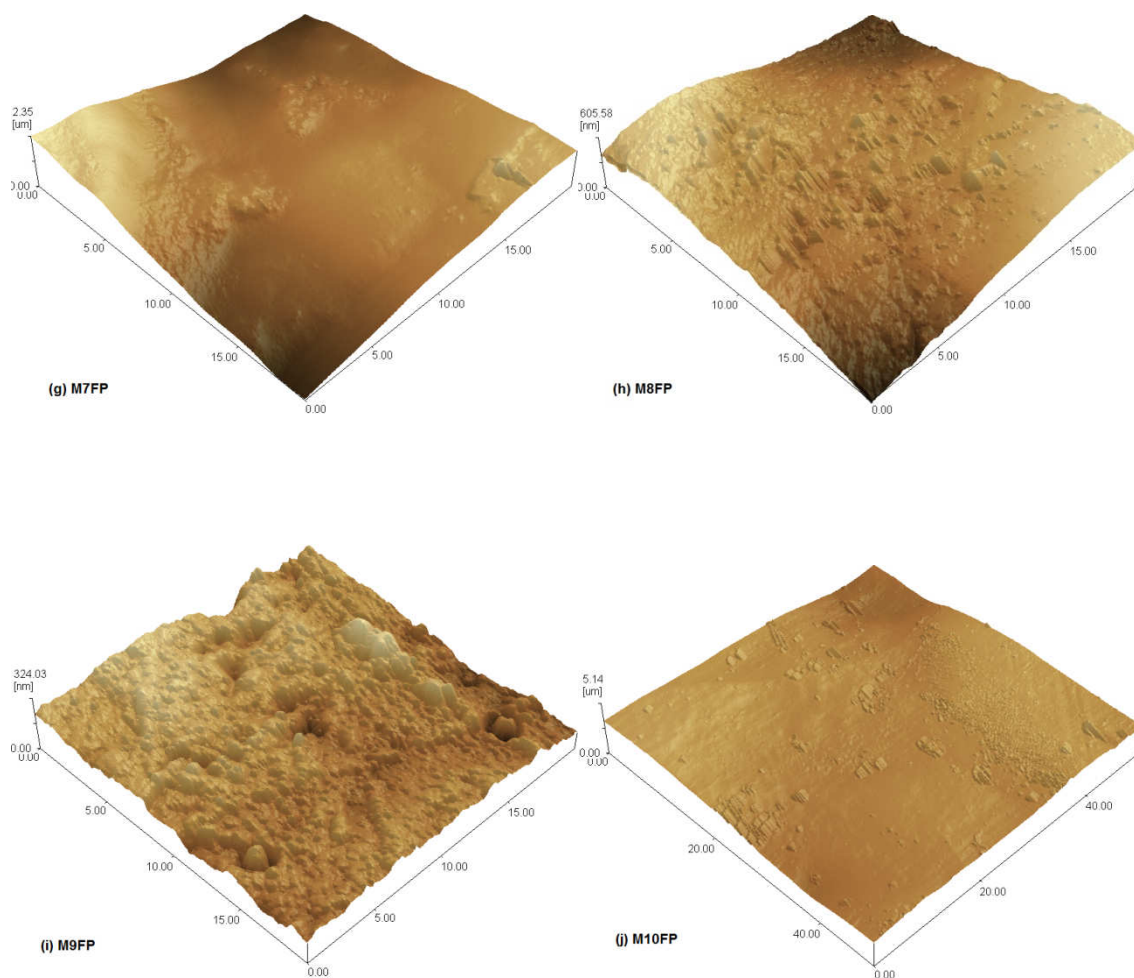


Figura 5.5 Micrografia de AFM dos biofilmes das misturas de amidos (feijão preto, batata-doce e mandioca) a, b, c, d, e, f.



Continuação Figura 5.5 Micrografia de AFM dos biofilmes das misturas de amidos (feijão preto, batata-doce e mandioca) g,h,i,j



Resolução 20x20μm

5.4 Conclusão

As diferentes concentrações dos amidos não proporcionaram diferença significativa a 95 % na espessura, gramatura e solubilidade e nem em relação a permeabilidade ao vapor de água.

Os biofilmes com 50 % de amido de feijão e 50 % de amido de mandioca apresentaram-se mais opacos.

Com relação às propriedades mecânicas dos biofilmes, a mistura de amidos proporcionou maior resistência à tração para os biofilmes produzidos com amido de feijão (carioca ou preto) e amido de batata-doce e maior elongação para os biofilmes produzidos com maior concentração do amido de mandioca.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, D. M.; WOICIECHOWSKI, A; WOSIACKI, G.; PRESTES, R. A.. Propriedades Físicas, Químicas e de Barreira em Filme Formados por Blenda de Celulose Bacteriana e Fécula de Batata. **Polímeros**, v. 23, p. 538–546, 2013.
- AMBIGAIPALAN, P.; HOOVER, R.; DONNER, E.; LIU, Q.; JAISWAL, S.; CHIBBAR, R.; NANTANGA, K. K. M. 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, n. 9, p. 2962–2974, nov. 2011.
- BASTOS, D. C.; SANTOS, A. E. F.; SILVA, M. L. V. J.; SIMÃO, R. A. Hydrophobic corn starch thermoplastic films produced by plasma treatment. **Ultramicroscopy**, v. 109, n. 8, p. 1089–93, jul. 2009.
- BELIBI, P. C.; DAOU, T. J.; NDJAKA, J. M. B.; MICHELIN, L.; BRENDLÉ, J.. Tensile and water barrier properties of cassava starch composite films reinforced by synthetic zeolite and beidellite. **Journal of Food Engineering**, v. 115, n. 3, p. 339–346, abr. 2013.
- BERTUZZI, M. A.; ARMADA, M.; GOTTIFREDI, J. C. Physicochemical characterization of starch based films. **Journal of Food Engineering**, v. 82, n. 1, p. 17–25, set. 2007.
- BODÎRLĂU, R., TEACĂ, C. A.; SPIRIDON, I.; TUDORACHI, N. Effects of chemical modification on the structure and mechanical properties of starch-based biofilms. **Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly**, v. 143, n. 2, p. 335–343, 20 out. 2011.
- CORRADINI, E.; LOTTI, C.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, A. J.; CURVELO, A. A. S.; MATTOSO, L. H. C. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros**, v. 15, n. 4, p. 268–273, nov. 2005.
- FAMÁ, L.; FLORES, S. K.; GERSCHENSON, L.; GOYANES, S. Physical characterization of cassava starch biofilms with special reference to dynamic mechanical properties at low temperatures. **Carbohydrate Polymers**, v. 66, n. 1, p. 8–15, 5 out. 2006.
- GALDEANO, M. C.; WILHELM, A. E.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V.E. Influence of Thickness on Properties of Plasticized Oat Starch Films. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 56, n. August, p. 637–644, 2013.
- GARCÍA, N. L. *et al.* A comparison between the physico-chemical properties of tuber and cereal starches. **Food Research International**, v. 42, n. 8, p. 976–982, out. 2009.
- GRANATO, D.; ARAÚJO CALADO, V. M. DE; JARVIS, B. Observations on the use of statistical methods in food science and technology. **Food Research International**, out. 2014.
- HENRIQUE, C. M.; TEÓFILO, R. F.; SABINO, M. M. C.; CEREDA, M. P. Classification of cassava starch films by physicochemical properties and water vapor permeability quantification by FTIR and PLS. **Journal of food science**, v. 72, n. 4, p. E184–9, maio. 2007.
- _____, C. M.; CEREDA, M. P.; SARMENTO, S. B. S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 1, p. 231–240, 2008.

HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, n. 3, p. 253–267, jul. 2001.

_____, R.; HUGHES, T.; CHUNG, H. J.; LIU, Q. Composition, molecular structure, properties, and modification of pulse starches: A review. **Food Research International**, v. 43, n. 2, p. 399–413, mar. 2010.

KAMPEERAPAPPUN, P.; AHT-ONG, D.; PENTRAKON, D.; SRIKULKIT, K. Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, n. 2, p. 155–163, jan. 2007.

KOCH, K.; GILLGREN, T.; STADING, M.; ANDERSON, R.. Mechanical and structural properties of solution-cast high-amylose maize starch films. **International journal of biological macromolecules**, v. 46, n. 1, p. 13–9, 1 jan. 2010.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ARITZKY, N. E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 2, p. 129–135, jun. 2004.

_____, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ARITZKY, N. E. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. **Journal of Food Engineering**, v. 75, p. 453–460, 2006.

_____, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137–156, 2010.

MARAN, J. P.; SIVAKUMAR, V.; SRIDHAR, R.; THIRUGNANASAMBANDHAM, K.. Development of model for barrier and optical properties of tapioca starch based edible films. **Carbohydrate polymers**, v. 92, n. 2, p. 1335–47, 15 fev. 2013.

_____, J. P. SIVAKUMAR, V.; SRIDHAR, R.; IMMANUEL, V. P. Development of model for mechanical properties of tapioca starch based edible films. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 159–168, mar. 2013.

MATTA, M. D.; 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, n. 1, p. 67–72, 2011.

_____, M. D.; SARMENTO, S. B. S.; OLIVEIRA, L. M.; ZOCCHI, S. S. Mechanical properties of pea starch films associated with xanthan gum and glycerol. **Starch - Stärke**, v. 63, n. 5, p. 274–282, 23 maio. 2011.

MOTEDAYEN, A. A.; KHODAIYAN, F.; SALEHI, E. A. Development and characterisation of composite films made of kefir and starch. **Food chemistry**, v. 136, n. 3-4, p. 1231–8, 15 fev. 2013.

OLIVATO, J. B.; GROSSMANN, M. V. E.; BILCK, A. P. YAMASHITA, F. Effect of organic acids as additives on the performance of thermoplastic starch/polyester blown films. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 1, p. 159–164, set. 2012.

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, n. 10, p. 595–603, 1 out. 2011.

PELISSARI, F. M.; YAMASHITA, F.; GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E.; GROSSMANN, M. N. Constrained mixture design applied to the development of cassava starch–chitosan blown films. **Journal of Food Engineering**, v. 108, n. 2, p. 262–267, jan. 2012.

PÉREZ, S.; BERTOFT, E. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. **Starch - Stärke**, v. 62, n. 8, p. 389–420, 5 jul. 2010.

RUPOLLO, G.; VANIER, N. L; ZAVAREZE, E. R.; OLIVEIRA, M.; PEREIRA, J. M.; PARAGINSKI, R. T.; DIAS, A. R. G.. Pasting, morphological, thermal and crystallinity properties of starch isolated from beans stored under different atmospheric conditions. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 3, p. 1403–1409, ago. 2011.

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

SHEN, X. L.; WU, J. M; CHEN, Y.; ZHAO, G. Antimicrobial and physical properties of sweet potato starch films incorporated with potassium sorbate or chitosan. **Food Hydrocolloids**, v. 24, n. 4, p. 285–290, jun. 2010.

TANG, C.; XIAO, M.L; CHEN, Z.; YANG, X.Q. Properties of Transglutaminase-Treated Red Bean Protein Films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, p. 789–797, 2011.

TAPIA, M. S.; PÉREZ, E; RODRÍGUEZ, P. E; GUZMÁN, R.; DUCAMP-COLLIN, M.N; TRAN, T; ROLLAND-SABATÉ, A. Some properties of starch and starch edible films from under-utilized roots and tubers from the Venezuelan Amazons. **Journal of Cellular Plastics**, 12 jul. 2012.

THIRÉ, R. M. S.; SIMÃO, R. A; ANDRADE, C. T. High resolution imaging of the microstructure of maize starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 54, n. 2, p. 149–158, nov. 2003.

THIRÉ, R. M. S. M.; SIMÃO, R. A.; ARAÚJO, P. J. G.; ACHETE, C. A. ANDRADE, C. T; Redução da Hidrofilicidade de Filmes Biodegradáveis à Base de Amido por meio de Polimerização por Plasma. **Polímeros**, v. 14, p. 57–62, 2004.

WU, M.; WANG, L.; LI, D.; MAO, Z.; ADHIKARI, B. Effect of flaxseed meal on the dynamic mechanical properties of starch-based films. **Journal of Food Engineering**, v. 118, n. 4, p. 365–370, out. 2013.

ZAVAREZE, E. D. R.; DIAS, A. R. G. Impact of heat-moisture treatment and annealing in starches: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 2, p. 317–328, jan. 2011.

ZHANG, Y.; HAN, J. H. Plasticization of Pea Starch Films with Monosaccharides and Polyols. **Journal of Food Science**, v. 71, n. 6, p. E253–E261, ago. 2006.

Capítulo 6: Conclusão Geral

O feijão comum (carioca ou preto) apresenta-se como uma boa alternativa de matéria- prima amilácea para a extração de amido. Estudos sobre o amido e sua extração e caracterização a partir do amido de feijão HTC devem ser intensificados.

Os amidos dos feijões carioca e preto não apresentaram diferença significativa com relação as suas propriedades tecnológicas.

As misturas de amido de leguminosas e tuberosas resultaram em propriedades diferenciadas em relação aos amidos nativos, com aumento nos valores de solubilidade, viscosidade de pico e diminuição da retrogradação do amido de feijão.

Os biofilmes produzidos com a mistura dos amidos apresentaram espessura uniforme e propriedade de barreira ao vapor de água e propriedades mecânicas semelhante aos filmes de amido encontrados na literatura.

O biofilme de amido de feijão apresentou maior facilidade para ser retirado da placa de acrílico e uma maior resistência a tração, estudos utilizando concentrações diferentes de plastificante devem ser realizados para melhorar este biofilme.