



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Câmpus de São José do Rio Preto

Maria Fernanda Ferreira de Jesus

**Desenvolvimento de filmes biodegradáveis utilizando
amido de feijão-caupi e poli (álcool vinílico)**

São José do Rio Preto/SP
2024

Maria Fernanda Ferreira de Jesus

**Desenvolvimento de filmes biodegradáveis utilizando
amido de feijão-caupi e poli (álcool vinílico)**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Alimentos, Nutrição e Engenharia de Alimentos, junto ao Programa de Pós-Graduação em Alimentos, Nutrição e Engenharia de Alimentos do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, campus de São José do Rio Preto/SP.

Financiadores:

CNPq - Proc.161923/2021-6

FAPESP - Proc. 2020/05254-4

Orientadora: Maria Aparecida Mauro

Coorientadora: Flávia Villas-Boas

São José do Rio Preto/SP
2024

J58d

Jesus, Maria Fernanda Ferreira de

Desenvolvimento de filmes biodegradáveis utilizando amido de feijão-caupi e poli
(álcool vinílico) / Maria Fernanda Ferreira de Jesus. -- São José do Rio Preto, 2024
100 p. : il., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de
Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto

Orientadora: Maria Aparecida Mauro

Coorientadora: Flávia Villas-Boas

1. fontes alternativas de amido. 2. Vigna unguiculata (L.) Walp. 3. polímeros
biodegradáveis. 4. embalagens alimentícias. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Universidade Estadual Paulista (UNESP),
Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Maria Fernanda Ferreira de Jesus

**Desenvolvimento de filmes biodegradáveis utilizando
amido de feijão-caupi e poli (álcool vinílico)**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Alimentos, Nutrição e Engenharia de Alimentos, junto ao Programa de Pós-Graduação em Alimentos, Nutrição e Engenharia de Alimentos do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, campus de São José do Rio Preto/SP.

Financiadores:
CNPq - Proc.161923/2021-6
FAPESP - Proc. 2020/05254-4

Comissão Examinadora

Prof. Dra. Maria Aparecida Mauro
UNESP – São José do Rio Preto/SP
Orientadora

Prof. Dra. Ellen Silva Lago Vanzela
UNESP – São José do Rio Preto/SP

Dr. Josemar Gonçalves de Oliveira Filho
EMBRAPA Instrumentação – São Carlos/SP

São José do Rio Preto/SP
03 de abril de 2024

Para meu avô Nelsio e minha irmã Dudu

AGRADECIMENTOS

Este projeto foi realizado através de diversas colaborações e, por isso, agradeço: à Manu, minha aluna de iniciação científica, que me ajudou muitas vezes no laboratório; ao técnico Luiz, pela gentileza e disponibilidade de ajudar quando precisei; ao professor Javier Telis Romero, pelo empréstimo das peneiras utilizadas na extração do amido; às professoras Andrea Carla da Silva Barreto, Ellen Silva Lago Vanzela e Vânia Regina Nicoletti, que me permitiram realizar parte das análises de composição centesimal em seus laboratórios; aos professores Ana Carolina Conti e Maurício Boscolo, respectivamente, pela utilização do texturômetro na determinação das propriedades mecânicas e espectrômetro de infravermelho; ao professor Ivo Mottin Demiate, vinculado à Universidade Estadual de Ponta Grossa, pelo auxílio nas análises de teor de amilose e digestibilidade; à Cláudia Maria Toffanelli Fiorillo (FCAV/UNESP) e à Sônia Maria Zanetti (IQ/UNESP), pela colaboração nas análises de microscopia; à Christiane Quartaroli Moreira (CETEA/ITAL), pela colaboração nas análises de permeabilidade ao oxigênio; à Flávia, pela coorientação durante este período; e à Cida, pelo apoio imprescindível em todas as etapas do projeto.

Aproveito para agradecer ao Víctor, Diego, Maisa e Mari, que compartilharam muitas dicas e ensinamentos comigo; e àqueles que tornaram o mestrado mais divertido, Kalisa, Leda, Danubia, Marcello, Maju, Micael, Marcinho e Carol.

Agradeço carinhosamente aos meus amigos Oneide, Veronica e Noel, pelas conversas, conselhos, risadas e por estarem comigo nesta caminhada.

Meus agradecimentos se estendem ao CNPq (Processo nº 161923/2021-6) pela bolsa de pesquisa concedida e à FAPESP (Processo nº 2020/05254-4) pelo suporte financeiro neste trabalho.

RESUMO

A indústria alimentícia é responsável por, aproximadamente, 40% de embalagens plásticas provenientes de fontes não-renováveis e não-biodegradáveis, contribuindo diretamente na geração de resíduos ambientais. Neste sentido, embalagens provenientes de fontes renováveis e biodegradáveis, como o amido de feijão-caupi, podem minimizar impactos ambientais. Existem alguns desafios na elaboração de materiais à base de amido, devido a suas baixas propriedades mecânicas e elevada higroscopicidade. A incorporação de poli (álcool vinílico), também conhecido por PVA, pode propiciar a formação de filmes biodegradáveis mais coesos, melhorando propriedades mecânicas e de permeabilidade. Este trabalho teve o objetivo de desenvolver filmes de amido de feijão-caupi e PVA, buscando avaliar propriedades relevantes para aplicações no setor de embalagens. A extração do amido de feijão-caupi foi realizada via moagem úmida, sendo que análises de composição centesimal e morfológicas indicaram a obtenção de um amido com elevado grau de pureza. O espectro de raios-X foi consistente com o perfil de amido nativo de feijão-caupi maduro. As propriedades de pasta mostraram viscosidades e temperatura de pasta relativamente altas, assim como os teores de amilose e amido resistente. Foram elaboradas 5 formulações de filmes com diferentes proporções de amido:PVA, sendo denominadas F1 (100:0), F2 (75:25), F3 (50:50), F4 (25:75) e F5 (0:100). As formulações com amido tiveram acréscimo de 20% de glicerol em relação à massa de amido. As espessuras apresentaram valores próximos (0,064 – 0,069 mm), indicando uma boa uniformidade entre os diferentes filmes. O filme composto apenas por PVA apresentou maior solubilidade em relação aos demais. Os filmes apresentaram permeabilidades ao vapor de água na ordem de magnitude de $10^{-10} \text{ g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ e excelentes permeabilidades ao oxigênio, na ordem de $10^{-18} \text{ g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$. A maior permeabilidade ao oxigênio do filme F2(75:25) foi confirmada por sua morfologia, que apresentou aspecto poroso em relação aos demais. A adição de PVA aumentou a resistência à tração (de 8,08 a 29,84 MPa) e a deformação na ruptura (de 4,85 a 139,13 %). Os espectros de infravermelho dos filmes mostraram alterações na intensidade de bandas relativas à interação entre os componentes e a morfologia mostrou filmes coesos e ausência de separação de fases. Além disso, o perfil de raios-X elucidou a perda do caráter cristalino do amido nos filmes, sendo que as isotermas apontaram maior higroscopicidade do amido em comparação com o PVA e adequação ao modelo de GAB.

Palavras-chave: fontes alternativas de amido; *Vigna unguiculata* (L.) Walp; polímeros biodegradáveis; embalagens alimentícias.

ABSTRACT

The food industry is responsible for approximately 40% of plastic packaging from non-renewable and non-biodegradable sources, directly contributing to the generation of environmental waste. In this sense, packaging made from renewable and biodegradable sources, such as cowpea starch, can minimize environmental impacts. There are some challenges in the development of starch-based materials, due to their low mechanical properties and high hygroscopicity. The incorporation of poly (vinyl alcohol), also known as PVA, can allow the formation of more cohesive biodegradable films, improving mechanical and permeability properties. This work aimed to develop cowpea starch and PVA films, and to evaluate their relevant properties for packaging applications. The extraction of cowpea starch was carried out via wet grinding, and the proximate composition and morphological analyses indicated the obtaining of a starch with a high degree of purity. The X-ray spectrum was consistent with the native starch profile of mature cowpea. Pasting properties showed relatively high viscosities and pasting temperatures, as well as amylose and resistant starch contents. Five film formulations were prepared with different starch:PVA ratios, named F1 (100:0), F2 (75:25), F3 (50:50), F4 (25:75) and F5 (0:100) . Formulations containing starch had an addition of 20% in glycerol relatively to the mass of the starch. The thicknesses presented close values (0.064 – 0.069 mm), indicating good uniformity between the different films. The film composed only of PVA showed a higher solubility compared to the others. The films showed water vapor permeabilities in the order of $10^{-10} \text{ g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ and excellent oxygen permeability, in the order of $10^{-18} \text{ g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$. The higher oxygen permeability of the F2 film (75:25) was confirmed by its morphology, which presented a more porous appearance compared to the others. The addition of PVA increased the tensile strength (from 8.08 to 29.84 MPa) and the deformation at break (from 4.85 to 139.13%). The infrared spectra of the films showed changes in the intensity of bands related to the interaction between the components and the morphology showed cohesive films and absence of phase separation. Furthermore, the X-ray profile elucidated the loss of the crystalline character of the starch in the films, with the isotherms indicating greater hygroscopicity of the starch in comparison to PVA and suitability for the GAB model.

Keywords: alternative sources of starch; *Vigna unguiculata* (L.) Walp; biodegradable polymers; food packaging.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Folhas, vagens e grãos de feijão-caupi.....	17
Figura 2. Representação de fragmentos de amilose (superior) e amilopectina (inferior).....	19
Figura 3. Estruturas moleculares do glicerol (à esquerda) e sorbitol (à direita).....	23
Figura 4. Esquema de síntese do PVA – primeira etapa.....	24
Figura 5. Esquema de síntese do PVA – segunda etapa.....	25
Figura 6. Esquema de síntese do PVA – terceira etapa.....	25
Figura 7. Interação de moléculas de amido e PVA por ligações de hidrogênio.....	27
Figura 8. Esquema das etapas de extração do amido de feijão-caupi.....	29
Figura 9. Preparo de amostra para avaliação das propriedades mecânicas em texturômetro.....	40
Figura 10. Acondicionamento das amostras para determinação das isotermas de sorção.....	43
Figura 11. Etapas iniciais e finais da centrifugação – (a) antes e (b) após obtenção do precipitado.....	46
Figura 12. Morfologia de amido de feijão-caupi em ampliações de (a) 1000× e (b)2000×.....	48
Figura 13. Padrão de raios-X de grânulos de amido de feijão-caupi.....	49
Figura 14. Propriedades viscoamilográficas de amido de feijão-caupi.....	51
Figura 15. Teste preliminar de filme de amido na concentração de 4% com glicerol.....	55
Figura 16. Testes preliminares de filmes de amido nas concentrações de 2,0 e 2,5% com glicerol.....	56
Figura 17. Testes preliminares de filmes de PVA nas concentrações de 2,5, 3,0 e 4,0%.....	58
Figura 18. Filmes <i>blends</i> em diferentes proporções de amido:PVA adicionadas de glicerol.....	58

Figura 19. Espectros de raios-X dos filmes elaborados de amido de feijão-caupi e PVA.....	63
Figura 20. Microscopia de filmes de amido de feijão-caupi e PVA – superfície em ampliação de (a) 250× e corte transversal em ampliações de (b) 2.500× e (c) 5.000×.....	66
Figura 21. Espectros de FTIR para os componentes amido, glicerol e PVA.....	67
Figura 22. Espectros de FTIR para os filmes controles e <i>blends</i> de amido e PVA.....	69
Figura 23. Isotermas de sorção de filmes de amido de feijão-caupi e PVA a 25 °C.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química de grãos de feijão-caupi verde e maduro.....	18
Tabela 2. Quantidades de amilose e amilopectina em diferentes tipos de amido.....	20
Tabela 3. Composição química das principais fontes convencionais de amido.....	21
Tabela 4. Composição de amido, glicerol e PVA nas soluções filmogênicas.....	36
Tabela 5. Denominação dos tratamentos e proporção de amido:PVA nas formulações.....	36
Tabela 6. Umidade relativa das soluções salinas acondicionadas em temperatura de 25 °C.....	43
Tabela 7. Composição centesimal do amido de feijão-caupi.....	47
Tabela 8. Viscosidades da pasta de amido de feijão-caupi.....	52
Tabela 9. Frações de amido em relação à digestão <i>in-vitro</i> e teor de amilose.....	53
Tabela 10. Espessura, umidade e solubilidade dos filmes de amido de feijão-caupi e PVA.....	59
Tabela 11. Parâmetros relacionados à cor dos filmes de amido de feijão-caupi e PVA.....	61
Tabela 12. Propriedades mecânicas dos filmes de amido de feijão-caupi e PVA.....	70
Tabela 13. Permeabilidade ao vapor de água dos filmes de amido de feijão-caupi e PVA.....	72
Tabela 14. Permeabilidade ao oxigênio dos filmes de amido de feijão-caupi e PVA.....	74
Tabela 15. Parâmetros relacionados ao modelo de GAB, R^2 e P(%).....	77

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO.....	14
2.OBJETIVOS.....	16
2.1.Objetivos gerais.....	16
2.2.Objetivos específicos.....	16
3.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1.Feijão-caupi.....	17
3.2.Amido	19
3.3.Filmes biodegradáveis de amido.....	22
3.4.Poli (álcool vinílico).....	24
3.5.Filmes biodegradáveis de amido e PVA.....	26
4.MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1.Materiais.....	29
4.2.Extração do amido de feijão-caupi.....	29
4.3.Caracterização do amido de feijão-caupi.....	30
4.3.1.Composição centesimal.....	31
4.3.1.1.Umidade.....	31
4.3.1.2.Lipídios.....	31
4.3.1.3.Proteínas.....	32
4.3.1.4.Cinzas.....	33
4.3.2.Microscopia eletrônica de varredura.....	33
4.3.3.Difração de raios-X.....	33
4.3.4.Propriedades de pasta.....	34
4.3.5.Teor de amilose.....	34
4.3.6.Digestibilidade.....	34
4.4.Elaboração dos filmes de amido de feijão-caupi e PVA.....	34
4.5.Caracterização dos filmes de amido de feijão-caupi e PVA.....	37
4.5.1.Espessura e umidade.....	37
4.5.2.Solubilidade.....	37
4.5.3.Cor.....	38
4.5.4.Difração de raios-X.....	39
4.5.5.Microscopia eletrônica de varredura.....	39
4.5.6.Espectroscopia de infravermelho.....	39

4.5.7. Propriedades mecânicas.....	39
4.5.8. Permeabilidade ao vapor de água.....	41
4.5.9. Permeabilidade ao oxigênio.....	41
4.5.10. Isotermas de sorção.....	42
4.6. Análise Estatística.....	44
5.RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
5.1.Extração do amido de feijão-caupi	45
5.2.Caracterização do amido de feijão-caupi.....	47
5.2.1.Composição centesimal.....	47
5.2.2.Microscopia eletrônica de varredura.....	47
5.2.3.Difração de raios-X.....	49
5.2.4.Propriedades de pasta.....	50
5.2.5.Teor de amilose e digestibilidade.....	53
5.3.Elaboração dos filmes de amido de feijão-caupi e PVA.....	54
5.4.Caracterização dos filmes de amido de feijão-caupi e PVA.....	59
5.4.1.Espessura, umidade e solubilidade.....	59
5.4.2.Cor.....	61
5.4.3.Difração de raios-X.....	62
5.4.4.Microscopia eletrônica de varredura.....	64
5.4.5.Espectroscopia de infravermelho.....	67
5.4.6.Propriedades mecânicas.....	70
5.4.7.Permeabilidade ao vapor de água.....	72
5.4.8.Permeabilidade ao oxigênio.....	73
5.4.9.Isotermas de sorção.....	75
6.CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	78
PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	79
REFERÊNCIAS.....	80

1. INTRODUÇÃO

A produção mundial de plásticos, somente em 2019, atingiu aproximadamente 370 milhões de toneladas (VIEIRA et al., 2022). A crescente demanda pelos plásticos ocorre devido à sua versatilidade, durabilidade, boas propriedades térmicas e fácil processamento, com aplicações domésticas e industriais (SOARES et al., 2021). Entretanto, estima-se que até 99% dos plásticos são provenientes de fontes petrolíferas, como petróleo, carvão e gás natural, podendo permanecer no meio ambiente por vários anos (KASAVAN et al., 2021).

Após serem descartados, os resíduos podem decompor-se em partículas menores, formando microplásticos que podem carregar metais pesados e outros compostos tóxicos, prejudicando propriedades químicas e biológicas da água e do solo. Algumas alternativas como reciclagem e incineração podem reduzir a quantidade de resíduos, mas somente 27,2% e 36,4% conseguem ser reciclados e incinerados, respectivamente. Além disso, a incineração produz outros poluentes ambientais, como dióxido de carbono e óxidos de enxofre e nitrogênio (LIM; AHN; KIM, 2023).

A indústria de embalagens é o setor que mais utiliza plásticos, destacando-se na geração de resíduos. Somente em 2015, cerca de 40% dos plásticos produzidos mundialmente foram utilizados na fabricação de embalagens (PINCELLI et al., 2021). Neste sentido, é necessário buscar outras embalagens ecologicamente sustentáveis, como embalagens à base de polissacarídeos, proteínas e polímeros biodegradáveis (AMADO; SILVA; MAURO, 2020).

No desenvolvimento de filmes biodegradáveis, o celofane teve contribuição importante por ser transparente, flexível e com boas propriedades mecânicas. Em 1970, o amido foi introduzido em matrizes poliméricas sintéticas que geravam plásticos biofragmentáveis, mas não totalmente biodegradáveis. Posteriormente, na década de 1990, o amido ganhou destaque e impulsionou o desenvolvimento de materiais termoplásticos formados essencialmente por amido (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

O amido é uma macromolécula que consegue formar matrizes poliméricas contínuas, possui baixo custo e atoxicidade, formando filmes e revestimentos para alimentos, retardando o processo natural de amadurecimento, impedindo crescimento microbiano e aumentando a vida útil de prateleira (LUCIANO; CHACON; VALENCIA, 2022).

Existem diversas fontes de amido, como arroz, batata, mandioca, milho, trigo, cevada, aveia, ervilha, soja, grão de bico, lentilha e feijões. Dentre os maiores produtores, destacam-se os Estados Unidos, Europa e Ásia e atualmente 52% da produção mundial é utilizada na

confeção de doces, bebidas e outros industrializados, enquanto 48% são destinados para indústrias não-alimentícias (BASHIR; AGGARWAL, 2019).

As leguminosas, por sua vez, possuem amido lentamente digerível, melhorando índices glicêmicos e sendo alternativa de consumo mais saudável em comparação com amido de cereais ou tubérculos (KIM; WOO; CHUNG, 2018). O feijão-caupi (*Vigna unguiculata* (L.) Walp) apresenta cerca de 52 g/100 g de amido em suas sementes, sendo considerado uma fonte alternativa de amido e podendo encontrar aplicações na indústria alimentícia e na elaboração de filmes e revestimentos para alimentos (ADEBOOYE; SINGH, 2008).

Existem algumas limitações em materiais à base de amido, visto que são frágeis e possuem baixas propriedades mecânicas e de barreira. Porém, é possível combiná-lo com outros materiais poliméricos que melhorem suas propriedades, tais como PVA, poli (ácido láctico), quitosana e celulose (HOU et al., 2023; MARY et al., 2022; ASHORI; BAHRAMI, 2014).

Dentre as combinações mais utilizadas, destacam-se *blends* de amido e PVA para elaboração de embalagens e aplicações agrícolas (TANG et al., 2008). O PVA apresenta biodegradabilidade e atoxicidade, sendo capaz de formar filmes com boas propriedades mecânicas e de barreira ao oxigênio (MIGLIORANZA et al., 2021). A compatibilidade do PVA na matriz polimérica de amido pode ainda reduzir a permeabilidade ao vapor de água e melhorar a resistência dos filmes (LIMA et al., 2017; FARIA; VERCELHEZE; MALI, 2012; SREEKUMAR; AL-HARTHI; DE, 2012).

No entanto, ainda não foram encontrados na literatura estudos utilizando o amido de feijão-caupi e PVA para aplicações em embalagens de alimentos. Por essa razão, este trabalho se propôs a avaliar a associação de amido de feijão-caupi com PVA para a elaboração de filmes biodegradáveis, buscando contribuir com o setor de embalagens alimentícias.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos gerais

Elaborar filmes biodegradáveis à base de amido de feijão-caupi e PVA, e avaliar suas propriedades por diferentes técnicas, visando aplicações para embalagens alimentícias.

2.2. Objetivos específicos

- I.** Estabelecer metodologia para extrair o amido de grãos maduros de feijão-caupi;
- II.** Caracterizar o amido extraído através de análises de composição centesimal, microscopia eletrônica de varredura, propriedades de pasta, difração de raios-X, teor de amilose e digestibilidade;
- III.** Estabelecer procedimento de elaboração dos filmes e determinar concentrações adequadas à sua formação;
- IV.** Elaborar filmes biodegradáveis com diferentes composições de amido e PVA;
- V.** Avaliar os filmes elaborados pela espessura, umidade, solubilidade em água, cor, propriedades mecânicas, permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X, isoterma de sorção e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Feijão-caupi

O feijão-caupi (*Vigna unguiculata* (L.) Walp), popularmente conhecido como feijão fradinho, tem origem na África e Ásia, sendo cultivado na América Latina e Sudeste Asiático em climas tropicais e subtropicais (ABEBE; ALEMAYEHU, 2022; ACEVEDO et al., 2022).

É amplamente consumido na região nordeste do Brasil, com estimativas de consumo per capita anual de 16 kg, fornecendo macro e micronutrientes essenciais à saúde. Geralmente, é empregado em pratos típicos como acarajé ou utilizado na forma de farinha em bolos, pães, biscoitos ou macarrão (EMBRAPA, 2008).

Figura 1. Folhas, vagens e grãos de feijão-caupi



Fonte: Abebe e Alemayehu (2022)

De forma geral, as leguminosas possuem aporte proteico e quantidades expressivas de carboidrato (CHINMA et al., 2012). A composição química do feijão-caupi apresenta, aproximadamente, 50-66% de carboidratos e 16-31% de proteínas, possuindo também minerais como ferro e zinco, fibras e compostos bioativos. Possui baixo índice glicêmico, elevador teor de amido resistente e função prebiótica, promovendo benefícios à saúde como melhor absorção de minerais e prevenção de câncer (OYEYINKA et al., 2021a; TINUS et al., 2012).

A Tabela 1 apresenta a composição química do feijão-caupi em suas formas verde e madura, ambas nutritivas e podendo ser inseridas na alimentação (SALGADO et al., 2005). É importante frisar que dependendo da variedade e cultivo dos grãos pode haver algumas diferenças relativas à composição e funcionalidades do amido (COPELAND et al., 2009).

Tabela 1. Composição química de grãos de feijão-caupi verde e maduro

Composição	Feijão-caupi verde (g/100 g)	Feijão-caupi maduro (g/100 g)
Carboidratos	21,54 ± 1,02	61,36 ± 0,90
Amido total	7,62 ± 0,80	41,36 ± 0,60
Proteínas	9,65 ± 0,09	22,13 ± 0,80
Lipídios	0,83 ± 0,00	1,87 ± 0,00
Fibras	7,54 ± 0,70	18,00 ± 0,36

Fonte: adaptado de Salgado et al. (2005)

As indústrias de alimentos, por sua vez, possuem crescente interesse em fontes não-convencionais de amido, como feijões e outras leguminosas, visto que apresentam elevado teor de amido (45-60% em base seca), quantidades expressivas de amilose (24-65%) e rápida tendência à retrogradação (KIM; WOO; CHUNG, 2018; MIRANDA et al., 2019).

Desta forma, o feijão-caupi pode ser considerado uma fonte alternativa de amido como aditivo alimentar, principalmente como espessante. Ainda pode encontrar outras aplicações, tais como na elaboração de medicamentos, cosméticos e embalagens biodegradáveis (ABU; DUODU; MINNAAR, 2006).

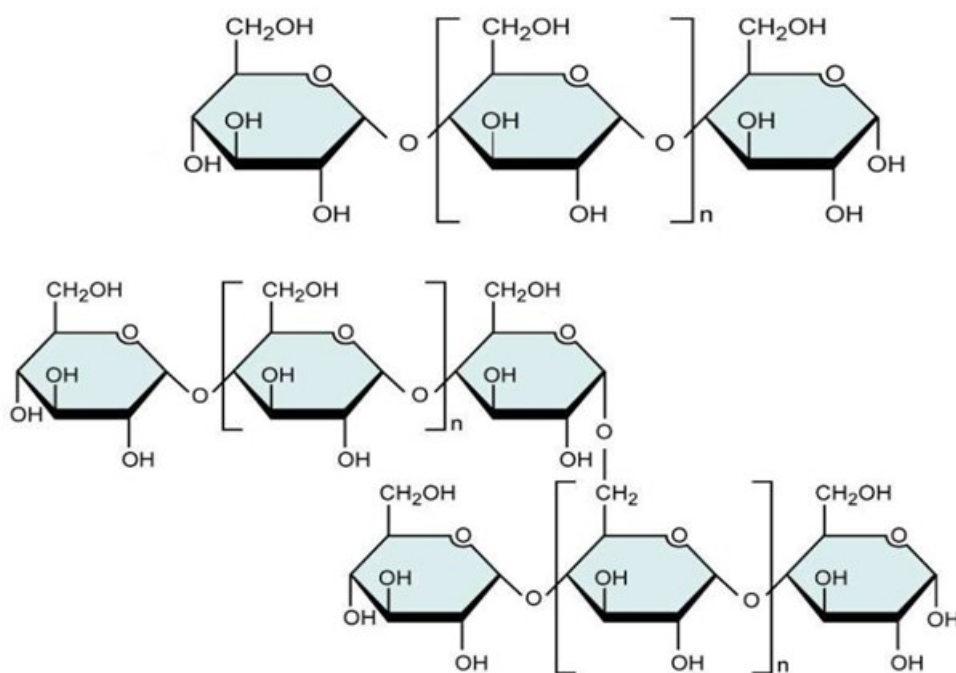
3.2. Amido

O amido está presente em diversas espécies vegetais como cereais, leguminosas, tubérculos e frutas imaturas, sendo considerado um carboidrato de reserva. É essencial à dieta humana, fornecendo entre 50-70% da ingestão calórica diária. Somente no Brasil, estima-se uma produção acima de 18 milhões de toneladas de amido de mandioca em 2021, sendo destaque o estado do Pará com mais de 4 milhões de toneladas (EMBRAPA, 2023).

Em termos estruturais, o amido é um homopolissacarídeo constituído por numerosas moléculas de glicose ($C_6H_{10}O_5$)_n unidas entre si por ligações glicosídicas. As unidades de glicose formam cadeias de amilose e amilopectina, cuja proporção está diretamente relacionada com a fonte botânica, a variedade da espécie e o grau de maturação (CHENG et al., 2021; DENARDIN; SILVA, 2009).

A amilose caracteriza-se por ser um polímero essencialmente linear com unidades de D-glicose e ligações α (1 $\rightarrow$ 4). Em contrapartida, a amilopectina caracteriza-se por ser um polímero de cadeia ramificada, composta por monômeros de D-glicose e ligações α (1 $\rightarrow$ 4), apresentando ligações α (1 $\rightarrow$ 6) nas ramificações (BURRELL, 2003; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Figura 2. Representação de fragmentos de amilose (superior) e amilopectina (inferior)



Fonte: adaptado de Zia et al. (2015)

O amido é sintetizado pelas plantas para reserva de energia, em organelas denominadas plastídios. Apresenta-se na forma de grânulos, que possuem estrutura semicristalina, tamanho entre 0,1–200 µm de diâmetro e formato poligonal, esférico, lenticular, ovalado e até mesmo irregular. Tudo indica que a ocorrência de grânulos menores está relacionada com a atividade enzimática durante a síntese do amido, visto que déficits de água durante o cultivo e irrigação propiciam a diminuição dos grânulos (OVANDO-MARTÍNEZ et al., 2011). A Tabela 2 apresenta diferentes fontes de amido com as respectivas proporções de amilose e amilopectina, sendo um fator que influencia diretamente as propriedades e aplicações do amido (BASHIR; AGGARWAL, 2019; PÉREZ; BERTOFT, 2010).

Tabela 2. Quantidades de amilose e amilopectina em diferentes tipos de amido

Amido	Amilose (%)	Amilopectina (%)	Fonte
Normal	18-35	70-82	Cereais e tubérculos
Ceroso	< 8	92-100	Arroz ceroso, milho ceroso e batata cerosa
Alto teor de amilose	≥ 50	≤ 50	Milho de alta amilose (amido resistente)

Fonte: adaptado de Schmiele et al. (2019)

Em meio aquoso, podem ocorrer alterações na estrutura dos grânulos de amido, visto que as moléculas de água conseguem penetrar nas regiões amorfas do grânulo, quebrando as ligações de hidrogênio das cadeias poliméricas. No entanto, ao aquecer a suspensão amilácea as moléculas de água conseguem adentrar as regiões cristalinas, separando e solvatando completamente as cadeias. O aquecimento contínuo em excesso de água resulta no inchaço e ruptura dos grânulos, ocorrendo perda das zonas cristalinas e da birrefringência (RIBEIRO; SERAVALLI, 2007).

A temperatura em que ocorre perda da birrefringência é denominada temperatura de gelatinização, isto é, observa-se aumento da viscosidade da suspensão ocorrendo a transformação do amido granular em uma pasta viscoelástica. Em temperaturas maiores, quando se atinge o pico de viscosidade e os grânulos estão altamente inchados, alguns grânulos ainda são rompidos pela agitação, causando o decréscimo da viscosidade. Pode ainda ocorrer um processo chamado retrogradação, no qual os grânulos conseguem se reassociar parcialmente

pelo decréscimo da temperatura (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010; SOUZA; ANDRADE, 2000).

Basicamente, o amido é composto por carboidratos, apresentando umidade numa faixa entre 10-12% quando proveniente de cereais e entre 14-15% quando é de tubérculos; as demais substâncias não devem ultrapassar 1,5-2,0% do amido (SCHMIELE et al., 2019), conforme mostrado pela Tabela 3.

Tabela 3. Composição química das principais fontes convencionais de amido

Amido	Carboidratos	Proteínas	Lipídios	Cinzas	Fósforo
Milho	98,9	0,35	0,60	0,10	0,015
Trigo	98,6	0,40	0,80	0,20	0,060
Arroz	98,3	0,40	0,80	0,50	0,010
Batata	99,5	0,06	0,05	0,40	0,080
Mandioca	99,6	0,10	0,10	0,20	0,010

Fonte: adaptado de Schmiele et al. (2019), dados em porcentagem

De forma geral, o amido pode ser classificado em relação à taxa de digestão no intestino humano, isto é, o amido rapidamente digerível (RDS) é digerido em até 20 minutos, o amido lentamente digerível (SDS) entre 20 e 120 minutos e o amido resistente (RS) não é digerido após 120 minutos (RATNANINGSIH et al., 2020).

O amido resistente, por sua vez, pode ser classificado como RS₁, RS₂, RS₃ e RS₄, dependendo de fatores como fonte botânica e resistência à hidrólise enzimática. O amido resistente tipo 1 é encontrado em sementes de cereais e leguminosas e não se encontra fisicamente disponível; o tipo 2 é encontrado em frutas e vegetais crus, como banana ou batata não cozida, sendo menos suscetíveis à hidrólise; o tipo 3 é um amido retrogradado e, por fim, o tipo 4 é um amido quimicamente modificado (SU et al., 2022).

Em indústrias alimentícias, o amido pode ser aplicado como espessante, agente gelificante e encapsulante, modificador de consistência e textura, controlador de umidade e estabilizante durante o armazenamento, podendo ainda ser empregado em indústrias

farmacêuticas, na produção de cosméticos, papel e ração (KAPTSO et al., 2016; MALUCELLI et al.; 2015; OLIVEIRA FILHO; MANCINI, 2009).

Em contrapartida, o amido nativo possui algumas limitações às condições de processamento das indústrias, como elevada tendência à retrogradação e baixa estabilidade para congelamento e descongelamento. Deste modo, algumas limitações podem ser superadas pela modificação física, química, genética ou enzimática do amido, podendo ainda haver uma combinação destes métodos visando melhorar suas funcionalidades (OYEYINKA et al., 2021b; ZAVAREZE; DIAS, 2011).

3.3. Filmes biodegradáveis de amido

Recentemente, a conscientização sobre resíduos plásticos e seus impactos ambientais aumentou, impulsionando o desenvolvimento de alternativas mais sustentáveis. Neste sentido, o setor alimentício destaca-se por investigar a aplicação de matérias-primas como carboidratos, proteínas e lipídios em revestimentos e embalagens biodegradáveis, buscando substituir os plásticos convencionais (ELIZONDO; SOBRAL; MENEGALLI, 2009).

O amido é a matéria-prima mais empregada para elaboração de revestimentos e filmes biodegradáveis, visto que está amplamente disponível em fontes renováveis, possui atoxicidade, biodegradabilidade, baixo custo e fácil processamento (APRIYANTO; COMPART; FETTKE, 2022; BAEK; KIM; SONG, 2019; MÜLLER et al., 2020; VERSINO et al., 2016; XU et al., 2022).

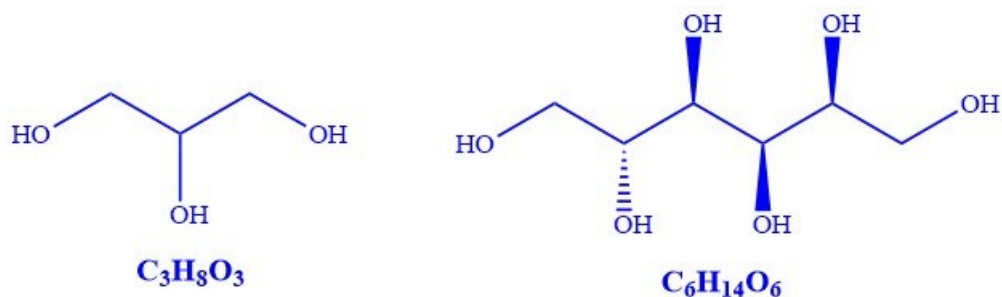
Além disso, os filmes de amido apresentam características similares aos polímeros sintéticos, tais como transparência, insipidez, ausência de odores, semipermeabilidade ao dióxido de carbono (CO₂) e resistência ao oxigênio (O₂) (ASHORI; BAHRAMI, 2014; RAMMAK et al., 2024), não provocando modificações da aparência ou sabor do produto embalado (OCHOA-YEPES et al., 2019). Deste modo, pode-se empregar as embalagens à base de amido para conservação de frutas e vegetais, produtos cárneos, óleos, pães e biscoitos, manteiga, queijos, iogurtes e chocolates (MATHEUS et al., 2023).

Entretanto, filmes à base de amido possuem baixas propriedades mecânicas, refletidas em materiais quebradiços e pouco flexíveis, elevada higroscopicidade e permeabilidade ao vapor de água, necessitando-se inserir aditivos na matriz polimérica visando melhorar tais propriedades (COSTA; SILVA; LIMA, 2018; HOU et al., 2023; TUDORACHI et al., 2000).

Geralmente, os *blends* de amido com outros polímeros necessitam da adição de plastificantes que atuam reduzindo as forças intermoleculares e melhorando a mobilidade das cadeias poliméricas que estruturam os filmes, conferindo-lhes flexibilidade e extensibilidade. Para incorporá-los nos *blends*, devem ser compatíveis com os polímeros e estarem na concentração entre 10–60 g/g matéria seca, dependendo do grau de rigidez do polímero utilizado (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993; PETRY et al., 2024).

Podem ser empregados como plastificantes os polióis de baixo peso molecular, como etilenoglicol, propilenoglicol, glicerol, sorbitol ou xilitol, podendo ser utilizadas também moléculas com grupos aminos, como formamida, acetamida e ureia. Nas formulações com amido, destacam-se o glicerol e o sorbitol, sendo que alguns estudos sugerem um efeito mais eficiente do glicerol para evitar rachaduras nos filmes durante o manuseio e estoque (IMOISILI; JEN, 2023; MA et al., 2023; VU; LUMDUBWONG, 2016). A Figura 3 apresenta as estruturas moleculares do glicerol e sorbitol, esquematizadas no software ChemDraw Professional 15.0.

Figura 3. Estruturas moleculares do glicerol (à esquerda) e sorbitol (à direita)



Fonte: Elaborado pela autora

Conforme exposto, a função dos plastificantes é reduzir as interações intermoleculares das cadeias poliméricas, principalmente em regiões amorfas, melhorando a flexibilidade e a manuseabilidade dos filmes, assim como facilitar sua remoção dos suportes e/ou moldes após secagem. O glicerol ainda se destaca pela boa compatibilidade com a amilose, sendo capaz de separar eficientemente as cadeias de amilose e amilopectina (HENNING et al., 2022).

Para superar as limitações dos filmes à base de amido, pode-se ainda incorporá-lo com outros polímeros, como poli (ácido láctico), poli (succinato de butileno), poli (caprolactona), poli (hidroxibutirato), poli (álcool vinílico), polietileno e polipropileno, sendo capazes de melhorar as propriedades mecânicas e a resistência à água destes materiais (MARY et al., 2022; TIAN et al., 2017).

O poli (álcool vinílico), também denominado PVA, apresenta excelentes propriedades de formação de filme e compatibilidade com o amido, sendo bastante comum combinações poliméricas de amido e PVA (IRFAN et al., 2023; JAYAKUMAR et al., 2019; LIU et al., 2022; MAITI et al., 2013; PHATTARATEERA et al., 2023; ZANELA et al., 2018).

A elaboração de filmes de amido adicionados de PVA teve início na década de 1980, com aplicação em diversas áreas como engenharia médica e materiais de embalagem (YARI; MOHAMMADI-ROVSHANDEH; SHAHROUSVAND, 2021). Dentre as vantagens da utilização do PVA destacam-se sua biodegradabilidade, elevada miscibilidade em água, fácil processamento e atoxicidade (KHAN; RAHMAN; IBRAHIM, 2021).

3.4. Poli (álcool vinílico)

O PVA é um polímero sintético, semicristalino, atóxico e biodegradável. Foi obtido inicialmente por Herrman e Haehnel, em 1924, pela hidrólise do poli (acetato de vinila), sendo esta rota sintética amplamente empregada em escala industrial (ARANHA; LUCAS, 2001; JIANG et al., 2023; YARI; MOHAMMADI-ROVSHANDEH; SHAHROUSVAND, 2021).

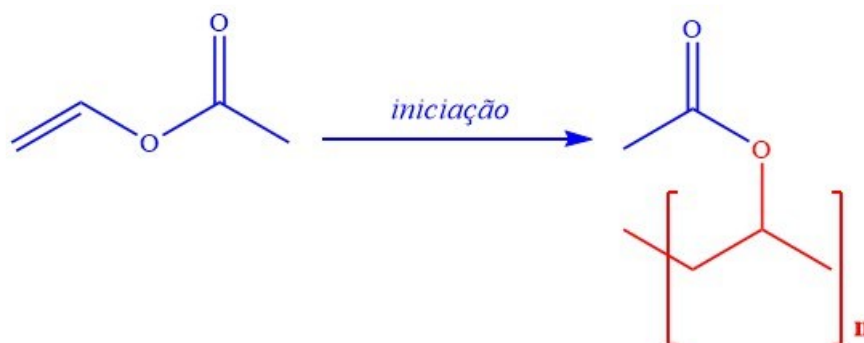
Atualmente, o PVA está ganhando destaque na elaboração de compósitos ecológicos, visto que pode ser obtido por recursos não-petrolíferos (SUN et al., 2014). A proposta de síntese do PVA está representada nas Figuras 4, 5 e 6, adaptada de Chiellini et al. (2003) e esquematizada pelo software ChemDraw Professional 15.0.

É importante enfatizar que a unidade monomérica do PVA é o álcool vinílico (C_2H_4O), mas não é a unidade utilizada na polimerização devido à natureza instável da molécula. Em vez disso, o acetato de vinila ($C_4H_6O_2$) é hidrolisado, onde ocorre substituição de grupos funcionais éster por grupos hidroxilas, que conferem propriedades físico-químicas e estabilidade mecânica ao polímero (KUMAR; SOOD; HAN, 2022).

Figura 4. Esquema de síntese do PVA – primeira etapa

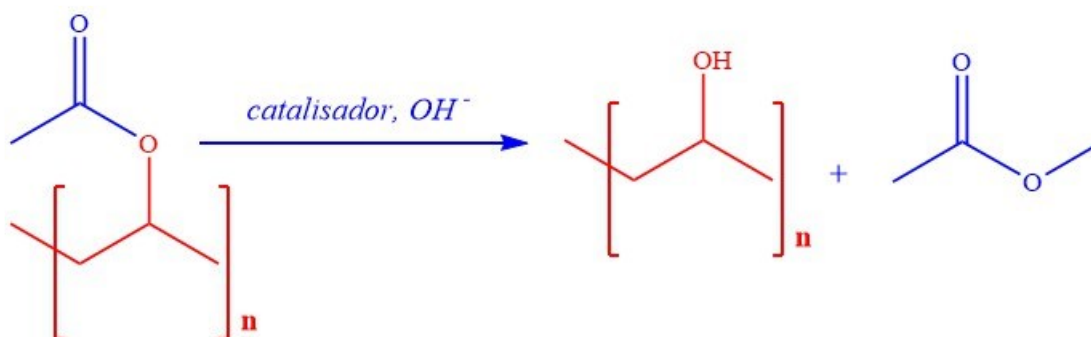


Figura 5. Esquema de síntese do PVA – segunda etapa



Fonte: Elaborado pela autora

Figura 6. Esquema de síntese do PVA – terceira etapa



Fonte: Elaborado pela autora

A síntese do PVA interfere diretamente nas características finais do polímero, dependendo da extensão de hidrólise do poli (acetato de vinila). Deste modo, o PVA pode ser classificado como parcialmente (86–89%) ou totalmente hidrolisado ($\geq 98\%$), ocorrendo variação da massa molecular entre 30.000–2 00.000 g/mol. A solubilidade ocorre em solventes polares, como hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, ésteres, cetonas e água (CHAN; HAO; HENG, 1999; DEMERLIS; SCHONEKER, 2003).

A solubilidade em água está diretamente relacionada com o grau de hidrólise do PVA e a temperatura da solução. A presença de grupos acetato residuais no PVA parcialmente hidrolisado enfraquecem as interações de grupos hidroxilas (OH), aumentando sua solubilidade a frio. No PVA totalmente hidrolisado, o elevado número de grupos OH ocasiona a formação de ligações de hidrogênio entre moléculas de PVA, reduzindo sua solubilização. Entretanto, o

aumento da temperatura pode enfraquecer as forças inter e intramoleculares das ligações de hidrogênio, favorecendo a solubilização do polímero (ARANHA; LUCAS, 2001; CHAN; HAO; HENG, 1999).

O PVA apresenta compatibilidade com polímeros naturais devido às suas características hidrofílicas, formando facilmente ligações de hidrogênio inter e intramoleculares. Além disso, possui excelentes propriedades mecânicas, resistência à permeação de oxigênio, estabilidade química, elevada transparência e completa biodegradabilidade. Deste modo, possui aplicações diversas em indústrias têxteis, de papel e de alimentos. É considerado um polímero apropriado para o desenvolvimento de embalagens de alimentos, podendo ser combinado com amido, quitosana, celulose, gelatina e bio-resíduos, melhorando propriedades de interesse para a conservação de alimentos (OUN et al., 2022; PANDA; SADEGHI; SEO, 2022; PHATTARATEERA et al., 2023).

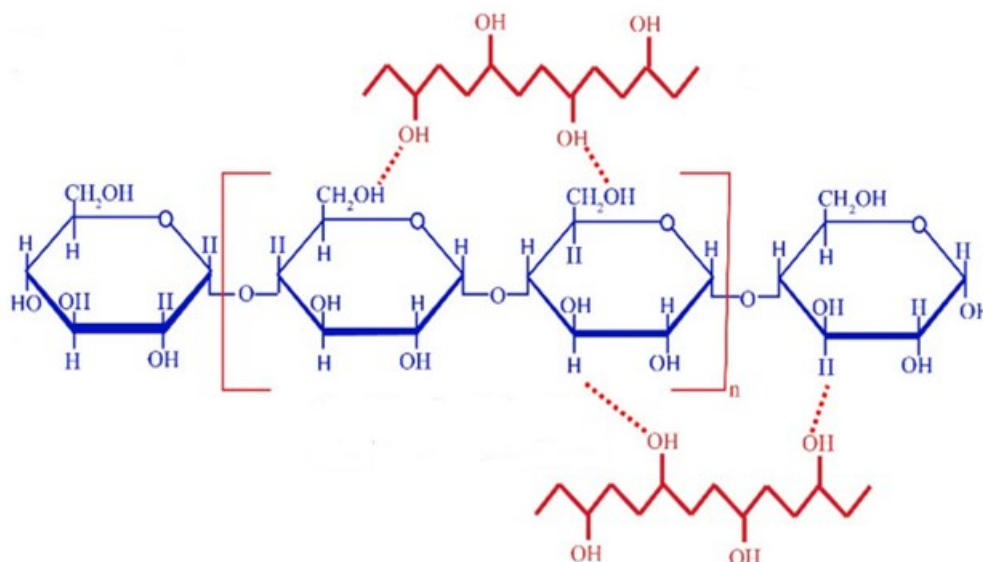
3.5. Filmes biodegradáveis de amido e PVA

O amido é uma matéria-prima promissora no desenvolvimento de novas embalagens, no entanto, as embalagens formuladas apenas com amido não apresentam viabilidade, visto que são materiais quebradiços e sensíveis à água (FARIA; VERCELHEZE; MALI, 2012; JAYASEKARA et al., 2004). Deste modo, a combinação de amido com PVA pode proporcionar maior flexibilidade e diminuir a permeabilidade ao vapor de água, obtendo-se um composto de base biológica com características operacionais elevadas (KHAZAEI et al., 2021; SIDDARAMAIAH; RAJ; SOMASHEKAR, 2004).

Estruturalmente, o PVA possui cadeias poliméricas lineares com diversos grupos OH, favorecendo ligações de hidrogênio com outros polímeros (BORTOLATTO; BITTENCOURT; YAMASHITA, 2022; HAGHIGHI et al., 2020; JAYAKUMAR et al., 2019). Pela Figura 7 é possível observar que o amido também possui diversas hidroxilas, de caráter polar, possibilitando uma boa interação e compatibilidade com o PVA (GADHAVE et al., 2020).

Pode-se supor ainda que as cadeias de amilose, presentes no amido, interagem mais facilmente com o PVA, devido à sua linearidade molecular e orientação paralela. Deste modo, o teor de amilose interfere diretamente nas características finais do filme obtido, podendo apresentar melhores propriedades de barreira e resistência mecânica (NOGUEIRA; FAKHOURI; OLIVEIRA, 2018).

Figura 7. Interação de moléculas de amido e PVA por ligações de hidrogênio



Fonte: adaptado de Tanwar et al. (2021)

Dentre as vantagens da incorporação do PVA nas matrizes poliméricas de amido, destacam-se sua excelente capacidade de formação de filme, elevada resistência mecânica e de barreira ao oxigênio (TANWAR et al., 2021). Em contrapartida, possui alta absorção de água e custos de fabricação dispendiosos, podendo-se reduzir custos ao misturá-lo com outros polímeros (CHOKBORIBAL et al., 2022). Ademais, o grau de hidrólise e o peso molecular do PVA podem influenciar as propriedades do filme obtido, sendo relatado em alguns estudos que maior grau de hidrólise proporcionam filmes mais rígidos e maior massa molecular favorecem materiais mais resistentes (ZANELA et al., 2019).

Baek, Kim e Song (2019) produziram filmes de amido de feijão-caupi e extrato de *maqui berry* para conservar salmão fresco. À medida que o teor de extrato de *maqui berry* aumentava sua resistência máxima diminuía e sua maleabilidade aumentava. Além disso, houve decréscimo na oxidação lipídica das amostras de salmão, indicando o potencial de aplicação dos filmes de amido de feijão-caupi com o extrato como material de embalagem.

Costa et al. (2017) e Costa, Silva e Lima (2018) elaboraram filmes à base de amido de feijão-caupi com adição de ácido acético glacial e quitosana. Os autores observaram que maiores teores de quitosana formavam filmes mais permeáveis ao vapor de água, no entanto, não houve diferença significativa entre as solubilidades. Todos os filmes apresentaram aspecto uniforme e contínuo, com boas características de transparência e manuseabilidade, podendo encontrar aplicações em alimentos desidratados e com baixos valores de umidade.

Khazaei et al. (2021) desenvolveram filmes de amido de feijão carioca, PVA e óleo essencial de canela. A solubilidade dos filmes diminuiu conforme a proporção de amido nos *blends* foi aumentada, e a proporção entre PVA e amido foi selecionada em 80:20, por conferir aos filmes transparência e boas características mecânicas e de barreira. Além disso, a adição de óleo essencial de canela mostrou ser eficiente contra bactérias, especialmente as gram-positivas, destacando seu potencial para aplicações como embalagens para alimentos e fármacos.

Diante do exposto, polímeros de fontes naturais e/ou biodegradáveis podem ser alternativas mais ecológicas e contribuir para a minimização de impactos ambientais. Somente em 2021, o mercado de bioplásticos atingiu uma produção de 48%, sendo destaque o setor de embalagens (JAYARATHNA, ANDERSSON e ANDERSSON, 2022).

Este trabalho, portanto, teve como intuito elaborar filmes biodegradáveis à base de amido de feijão-caupi e PVA, buscando compreender como a relação destes polímeros afeta as propriedades dos filmes, visando aplicações como embalagens alimentícias.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

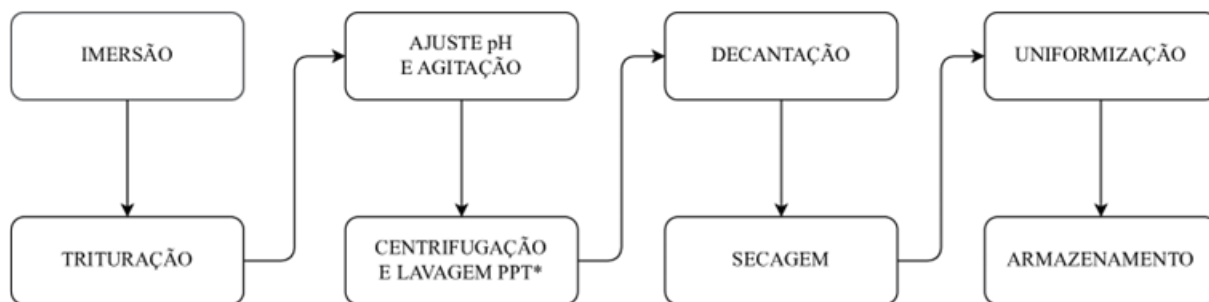
4.1. Materiais

Para elaboração dos filmes foi utilizado feijão-caupi, obtido no Armazém Santa Helena, PVA adquirido na Sigma-Aldrich com peso molecular entre 146.000-186.000 g/mol e grau de hidrólise +99%, e glicerol com padrão analítico da marca Êxodo Científica.

4.2. Extração do amido de feijão-caupi

A extração do amido de feijão-caupi foi realizada de acordo com Betancur-Ancona, Gallegos-Tintoré e Chel-Guerrero (2004), Figueroa (2016), Moser, Ferreira e Nicoletti (2019) com adaptações, conforme descrito abaixo e esquematizado na Figura 8.

Figura 8. Esquema das etapas de extração do amido de feijão-caupi



*sendo ppt o precipitado obtido nas etapas de centrifugação

Para facilitar o processo, o lote contendo 25 kg de feijão-caupi foi dividido em porções menores de 1 kg. Inicialmente os grãos eram imersos em água entre 8 e 12 h sob refrigeração. Após imersão, os grãos eram lavados em água corrente e triturados em liquidificador industrial com água destilada por, aproximadamente, 2 min (proporção 1 kg de feijão e 2 L de água).

Em seguida, ajustava-se o pH da suspensão obtida com solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol/L até atingir pH 11 e agitava-se por 1 h em agitador mecânico (MA 039, Marconi, Piracicaba, Brasil) para dissolução das proteínas solúveis.

Posteriormente, centrifugava-se a mistura (Hitachi High-Speed Refrigerated, Himac, Tóquio, Japão) por 10 min e 10.000 rpm (ou 18.800 g). No total, eram realizadas 6

centrifugações e respectivas peneiragens, para remoção das proteínas solúveis, fibras e quaisquer impurezas presentes no amido.

Após a primeira centrifugação, descartava-se o sobrenadante e o precipitado obtido era lavado com água destilada e peneirado em 65 Mesh. Neste momento, as fibras eram lavadas seguidas vezes, sem pressioná-las excessivamente na peneira para que não passassem fibras menores junto com o amido.

Realizou-se uma etapa prévia à segunda centrifugação, triturando-se os resíduos fibrosos com 1 L de água destilada durante 1 min. Na segunda centrifugação em diante, o precipitado era lavado e peneirado em peneiras de 65 Mesh e 150 Mesh, com o intuito de reter as fibras menores de difícil separação.

Na quarta centrifugação em diante, realizava-se uma etapa de raspagem no precipitado, com auxílio de espátula, para retirar a camada superficial composta predominantemente por proteínas insolúveis, de textura gelatinosa e coloração marrom. Nesta camada também se observou fibras menores e amido misturados. Após retirar as impurezas superficiais, o restante do precipitado era lavado com água destilada e peneirado novamente em 65 e 150 Mesh.

Ao final da sexta centrifugação, a suspensão amilácea obtida era decantada, *overnight* e sob refrigeração. O sobrenadante era descartado e o amido precipitado era seco em estufa por cerca de 2 h, à temperatura de 60 °C. Posteriormente à secagem, o amido era uniformizado levemente com auxílio de almofariz e pistilo, peneirado em 65 Mesh e armazenado em potes herméticos.

4.3. Caracterização do amido de feijão-caupi

Foram realizadas as seguintes análises de caracterização após ser finalizada a extração do amido de feijão-caupi: composição centesimal, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX), propriedades de pasta (RVA), digestibilidade e teor de amilose, sendo descritas nos tópicos subsequentes.

4.3.1. Composição centesimal

A composição centesimal do amido de feijão-caupi foi determinada segundo metodologia descrita em Approved Methods of Cereal Chemists (AACC, 2000), e o teor de carboidratos calculado por diferença.

4.3.1.1. Umidade

Pesou-se cerca de 2 g de amido em cadinhos previamente aquecidos a 105 °C por 1 h e resfriados em dessecador contendo sílica-gel. Em seguida, as amostras foram devidamente colocadas em estufa à vácuo (TE-395, Tecnal, Piracicaba, Brasil) a 60 °C e 10 kPa, até atingir peso constante. A umidade em base úmida foi calculada pela relação entre a massa inicial das amostras e a massa após completa desidratação:

$$\% \text{ Umidade} = \frac{(\text{massa inicial} - \text{massa final}) \times 100}{\text{massa inicial}} \quad (1)$$

4.3.1.2. Lipídios

A fração lipídica foi analisada pelo método de Bligh-Dyer, utilizando mistura de solventes a frio. Pesou-se, aproximadamente, 3 g de amido em tubos de ensaio com tampa de rosca. Adicionou-se 10 mL de clorofórmio (CHCl_3), 20 mL de metanol (CH_3OH) e 8 mL de água destilada, agitando-se as amostras por 30 minutos em agitador rotatório.

Adicionou-se 10 mL de solução de sulfato de sódio (Na_2SO_4) na concentração de 1,5% e 10 mL de clorofórmio. Tampou-se e agitou-se por mais 2 min. Após ocorrer a separação das fases, retirou-se cerca de 15 mL da porção inferior e transferiu-se para um tubo menor, misturando-se com 1 g de sulfato de sódio anidro. Filtrou-se a solução e mediu-se 5 mL do filtrado em cadinhos previamente pesados.

Por fim, os cadinhos foram colocados em estufa a 105 °C e deixados até a evaporação total do solvente, sendo o teor lipídico em base úmida calculado pela relação entre a massa inicial da amostra e a massa final do resíduo obtido:

$$\% \text{ Lipídios} = \frac{(\text{massa residual} \times 4 \times 100)}{\text{massa inicial}} \quad (2)$$

4.3.1.3. Proteínas

O teor de proteínas foi determinado pelo método de Kjeldahl, consistindo nas etapas de digestão da amostra, destilação e titulação. Inicialmente adicionou-se em tubo Kjeldahl 0,2 g de amido, 4 mL de ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄) e 1,5 g de mistura de catalisadores contendo sulfato de potássio anidro (K₂SO₄) e sulfato de cobre pentahidratado (CuSO₄.5H₂O), na respectiva proporção 96:4. As amostras foram acondicionadas em bloco digestor por, aproximadamente, 1 h. Ao final da etapa de digestão, deixou-se resfriar à temperatura ambiente.

Em seguida, colocou-se 8 mL de água destilada em cada tubo Kjeldahl e 10 mL de solução de ácido bórico 2% (H₃BO₃) em erlenmeyer. Misturou-se cerca de 4 gotas de indicador vermelho de metila e 6 gotas de indicador verde de bromocresol. Acoplou-se o erlenmeyer contendo ácido bórico e a mistura de indicadores no destilador e prosseguiu-se adicionando a amostra digerida juntamente com solução de NaOH 40%.

A destilação ocorreu até que $\frac{2}{3}$ do líquido, aproximadamente, contendo a amostra digerida tivesse sido recolhido no erlenmeyer. Por fim, realizou-se a titulação com solução padronizada de ácido clorídrico (HCl) 0,02 N, calculando-se o teor de proteínas em base úmida conforme as equações (3) e (4):

$$\% \text{ Nitrogênio} = \frac{(\text{volume HCl} \times N \times 0,014 \times 100)}{\text{massa inicial}} \quad (3)$$

$$\% \text{ Proteínas} = \% \text{ Nitrogênio} \times \text{Fator} \quad (4)$$

O teor de nitrogênio foi calculado pela equação (3) com a massa inicial da amostra, o volume total de HCl gasto durante a titulação e a normalidade (*N*) deste ácido. Posteriormente, calculou-se o teor de proteínas pela equação (4) com o fator de conversão igual a 6,25.

4.3.1.4. Cinzas

Para determinação do teor de cinzas, pesou-se cerca de 2 g de amido em cadinhos de porcelana previamente aquecidos a 105 °C por 1 h e resfriados em dessecador. As amostras foram acondicionadas em mufla a 550 °C até completa incineração e a quantidade de cinzas em base úmida foi obtida pela relação da massa final e inicial da amostra, conforme equação (5):

$$\% \text{ Cinzas} = \frac{(\text{massa inicial cadinho} - \text{massa final cadinho}) \times 100}{\text{massa inicial amostra}} \quad (5)$$

4.3.2. Microscopia eletrônica de varredura

Para avaliar a morfologia dos grânulos de amido, utilizou-se microscópio eletrônico de varredura convencional (ZEISS EVO 10-33-75). As amostras foram colocadas em *stubs* de alumínio e recobertas por uma fina camada de ouro em pó, sob vácuo, sendo fixadas as seguintes condições: tensão de aceleração de elétrons de 10 kV e ampliações de 1000× e 2000×.

4.3.3. Difração de raios-X

O padrão de raios-X do amido foi determinado por difratômetro de bancada (Rigaku MiniFlex 300, Tóquio, Japão) e radiação de cobre. Foram utilizadas as seguintes condições de análise: voltagem de 30 kV, corrente de 10 mA e velocidade de varredura de 1° · min⁻¹ entre os ângulos de 5° e 45°. A cristalinidade relativa, por sua vez, foi determinada pelo método de Nara e Komiya (1983), considerando-se a relação entre a área cristalina e a área total (*A_T*) dos picos, sendo que *A_T* = área cristalina (*A_C*) + área amorfa (*A_a*).

4.3.4. Propriedades de pasta

As propriedades de pasta do amido de feijão-caupi foram determinadas utilizando-se rápido visco-analisador (RVA, série 4, Newport Scientific, Austrália) conforme procedimento descrito por Franco et al. (2002). Preparam-se suspensões de amido que foram previamente equilibradas em 50 °C por 1 min. Em seguida, a temperatura foi aumentada até 95 °C numa taxa de 6 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 5 min. Para ocorrer o resfriamento das amostras, a temperatura foi diminuída a 50 °C numa taxa de 6 °C/min e mantidas nesta temperatura por 2 min. A agitação do sistema ocorreu numa velocidade de 960 rpm durante os 10 segundos iniciais, sendo diminuída para 160 rpm até o final.

4.3.5. Teor de amilose

O teor de amilose seguiu procedimento conforme Kasemsuwan et al. (1995), sendo medida a afinidade pelo iodo de amostras de amido previamente desengorduradas através de titulador potenciométrico (716 DMS Titrino, Metrohm, Herisau, Suíça).

4.3.6. Digestibilidade

A digestibilidade do amido de feijão-caupi foi realizada segundo metodologia descrita por Englyst, Kingman e Cummings (1992). As frações de RDS, SDS e RS foram determinadas pela presença de diferentes enzimas, na temperatura de 37 °C sob agitação. Deste modo, os teores de RDS e SDS foram estimados pela hidrólise enzimática após 20 e 120 min, respectivamente, sendo o RS a fração não hidrolisada pelas enzimas presentes no meio.

4.4. Elaboração dos filmes de amido de feijão-caupi e PVA

Todos os filmes foram elaborados pela técnica de *casting*, que geralmente é a mais empregada para elaboração de filmes de amido de milho, mandioca e batata (CHENG et al., 2021). As soluções estoques de amido e PVA foram preparadas separadamente, utilizando-se água destilada como solvente, sendo combinadas posteriormente em diferentes proporções para elaboração dos *blends*.

Na elaboração dos filmes de amido, empregou-se metodologia de Nogueira, Fakhouri e Oliveira (2018) com adaptações. A solução estoque era aquecida entre 80-85 °C, sob agitação, permanecendo nessa temperatura por 10 min. Além disso, adicionava-se glicerol como plastificante numa proporção de 20% em relação à massa de amido. Para determinar a faixa de concentração de amido adequada à formação dos filmes, realizaram-se diversos testes preliminares variando-se a concentração entre 0,5 até 4% de amido.

Em relação à solução estoque de PVA, empregaram-se as metodologias de Elizondo, Sobral e Menegalli (2009) e Miglioranza et al. (2021), com algumas adaptações. Foi utilizado PVA com alto grau de hidrólise e, conseqüentemente, necessitou-se de 30 min de agitação e aquecimento entre 90-95 °C. Para determinar a faixa de concentração de PVA adequada à formação dos filmes, realizaram-se testes preliminares numa concentração entre 1 e 4%, não sendo necessária a adição de glicerol.

Em seguida, ambas as soluções estoques eram resfriadas à temperatura ambiente sob agitação branda, para minimizar a ocorrência de bolhas e películas indesejadas. É importante ressaltar que, embora o sistema permanecesse fechado nas etapas de aquecimento e resfriamento, ainda se observaram perdas de solvente ocasionadas por evaporação, alterando as concentrações iniciais das soluções. Portanto, realizou-se uma correção do volume final com adição de água destilada para manter as concentrações iniciais de amido e PVA. Por fim, as soluções estoques eram empregadas puras ou misturadas nas devidas proporções, para que se obtivessem as composições desejadas das soluções filmogênicas. A Tabela 4 apresenta a composição de cada componente nas soluções filmogênicas de amido e PVA, cabendo enfatizar que houve adição de glicerol nas soluções estoques de amido.

Foram elaborados filmes de amido de feijão-caupi e PVA em diferentes proporções, buscando-se comparar o efeito de cada componente e suas combinações, nas seguintes condições: (i) maior porcentagem de amido e menor porcentagem de PVA e (ii) menor porcentagem de amido e maior porcentagem de PVA. A Tabela 5 apresenta a denominação dos tratamentos com as respectivas proporções de amido e de PVA de cada formulação: F1 (100:0), F2 (75:25), F3 (50:50), F4 (25:75) e F5 (0:100).

Tabela 4. Composição de amido, glicerol e PVA nas soluções filmogênicas

Formulações	Composição (g/100 g solução)			
	Amido	Glicerol	PVA	Sólidos totais
Formulação 1	2,75	0,55	0,00	3,30
Formulação 2	2,15	0,43	0,72	3,30
Formulação 3	1,50	0,30	1,50	3,30
Formulação 4	0,79	0,15	2,36	3,30
Formulação 5	0,00	0,00	3,30	3,30

*adição de 20% de glicerol em relação à massa de amido

Tabela 5. Denominação dos tratamentos e proporção de amido:PVA nas formulações

Formulações (amido:PVA)	Composição (%)	
	g amido/ 100 g polímeros	g PVA/ 100 g polímeros
F1 (100:0)	100	0
F2 (75:25)	75	25
F3 (50:50)	50	50
F4 (25:75)	25	75
F5 (0:100)	0	100

* polímeros: amido + PVA

Para se obter espessuras semelhantes entre os filmes, todas as formulações eram acondicionadas em formas de poliestireno com massas fixadas (100 g solução), nas seguintes dimensões: 34 cm de comprimento × 21 cm de largura × 3,5 cm de altura. Além disso, todas as soluções filmogênicas formadas por amido (acrescidas de glicerol), PVA e suas misturas possuíam a mesma quantidade de sólidos totais (3,30 g sólidos/100 g solução).

Por fim, procedia-se à etapa de secagem, que era realizada em câmara climática (420-2TS, Ethik Technology, Brasil), sob condições de temperatura (35 °C) e umidade relativa (40%) controladas, por cerca de 12 h.

Previamente às análises de caracterização, todos os filmes eram armazenados em dessecadores contendo solução saturada de nitrato de magnésio ($Mg(NO_3)_2$), propiciando uma atmosfera de umidade relativa próxima de 53% à temperatura ambiente (GREENSPAN, 1977).

4.5. Caracterização dos filmes de amido de feijão-caupi e PVA

Foram realizadas as análises de espessura, umidade, solubilidade em água, cor, propriedades mecânicas, permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X, capacidade de sorção de água e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, descritas a seguir.

4.5.1. Espessura e umidade

A espessura é um parâmetro fortemente relacionado com as condições de preparação e secagem dos filmes, influenciando diretamente propriedades como permeabilidade ao vapor de água e mecânicas (GALUS; LENART, 2013). Deste modo, avaliou-se a espessura com auxílio de micrômetro digital (MDC-25 SB, Mitutoyo, Japão), com diversas medidas aleatórias na superfície de cada filme ($n = 9$ para cada formulação).

Para determinação da umidade nos filmes adotou-se método gravimétrico, conforme a AOAC (1995). Pesaram-se amostras com aproximadamente 0,5 g em cadinhos previamente secados a 105 °C. As amostras foram dispostas em estufa a vácuo (TE-395, Tecnal, Brasil), nas condições de 70 °C e 10 kPa, até atingirem peso constante.

4.5.2. Solubilidade

A solubilidade em água é uma propriedade importante para revestimentos e filmes destinados à conservação de alimentos. Em revestimentos comestíveis é necessária uma total solubilidade em água para que possam ser consumidos juntamente com o produto embalado. De forma contrária, é interessante que filmes tenham resistência à água e consigam manter sua integridade durante o estoque e manuseio do alimento (ZAVAREZE et al., 2012). Além disso,

a solubilidade está diretamente relacionada com a permeabilidade ao vapor de água, visto que para uma maior resistência ao vapor necessita-se de materiais pouco solúveis ou insolúveis em água (FAKHOURI, 2002).

A determinação da solubilidade em água seguiu procedimento de Cuq et al. (1996), com algumas adaptações. As amostras foram recortadas em pequenos círculos com 20 mm de diâmetro e pesadas. Em seguida, foram desidratadas em estufa à vácuo, nas mesmas condições do item anterior, para avaliação da quantidade de matéria seca inicial.

Posteriormente, as amostras desidratadas foram imersas em 50 mL de água destilada e mantidas em câmara incubadora refrigerada B.O.D. (Biochemical Oxygen Demand) (BT 70, Biothec, Piracicaba, Brasil) à temperatura de 25 °C por 24 h. Ao final, as amostras foram retiradas da água e levadas novamente à estufa à vácuo (70 °C e 10 kPa) até observar-se peso constante. A solubilidade em água dos filmes foi calculada conforme a equação (6):

$$\% \text{ Solubilidade} = \frac{(\text{matéria seca inicial} - \text{matéria seca final}) \times 100}{\text{matéria seca inicial}} \quad (6)$$

4.5.3. Cor

A cor é uma característica importante para revestimentos e filmes, pois o consumidor sempre busca embalagens com estética mais agradável, preferencialmente transparentes de maneira que possa visualizar o produto. Ao mesmo tempo, busca-se elaborar filmes que protejam o alimento de reações indesejadas como as oxidativas devido à interferência da luz, diminuindo o *shelf-life* e a conservação desses produtos.

Para avaliação da cor utilizou-se colorímetro de bancada (HunterLab, ColorFlex, Estados Unidos) com auxílio do sistema CIELAB, obtendo-se os parâmetros L*, a* e b*. As amostras foram cortadas em círculos com diâmetro igual a 7,0 cm e posicionadas na porta de abertura do equipamento, previamente calibrado. Realizaram-se as medidas em quatro posições distintas (0, 90, 180 e 270°) para cada lado da amostra (frente e verso).

Ademais, a opacidade foi medida utilizando-se um fundo opaco de cor padrão, sendo calculada pela relação entre a opacidade com o padrão preto (Y_p) e a opacidade com o padrão branco (Y_b), dada em porcentagem.

4.5.4. Difração de raios-X

A determinação da estrutura cristalina dos filmes foi realizada em difratômetro de bancada (MiniFlex 300, Rigaku, Tóquio, Japão) com radiação de cobre. Para isso, utilizou-se amostras cortadas nas dimensões de 3,0 cm × 3,0 cm e fixaram-se as seguintes condições de análise: voltagem de 50 kV, corrente de 30 mA e velocidade de varredura de $1^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ entre os ângulos de 5° e 60° .

4.5.5. Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia dos filmes foi avaliada por microscópio eletrônico de varredura (FEG-MEV JEOL – JSM7500F, Alemanha), superficialmente e transversalmente. As amostras foram devidamente cortadas nas dimensões de 2,0 cm × 2,0 cm e armazenadas em dessecadores contendo sílica-gel para remoção da umidade por, no mínimo, 7 dias consecutivos.

Posteriormente, foram fixadas em *stubs* de alumínio com fita de carbono e recobertas por uma fina camada de ouro, sob vácuo por, aproximadamente, 2 min. Para visualização das imagens microscópicas, mantiveram-se as seguintes condições: tensão de aceleração de elétrons de 2 kV e ampliações de 250×, 2.500× e 5.000×.

4.5.6. Espectroscopia de infravermelho

Os espectros foram obtidos em espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR–ATR, Perkin–Elmer, Brasil), sendo as amostras cortadas em pontos aleatórios de cada filme, até recobrir todo o suporte do equipamento. Além disso, foram avaliados os componentes de cada formulação (amido, glicerol e PVA), sendo utilizada faixa espectral entre 4.000 e 400 cm^{-1} para todas as amostras.

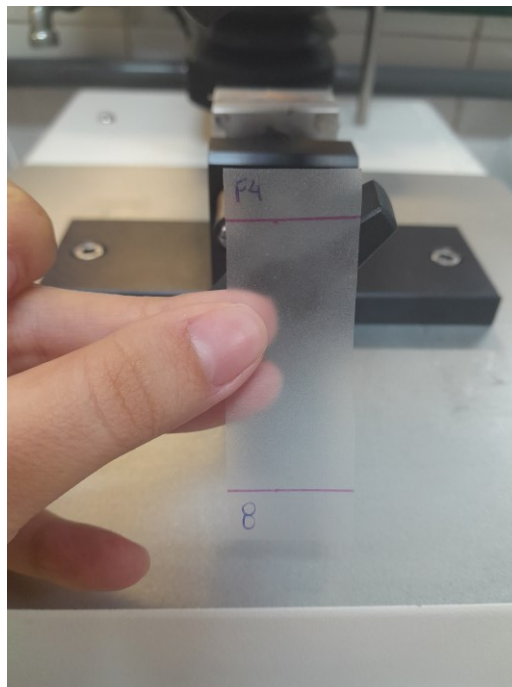
4.5.7. Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas possuem grande relevância para filmes biodegradáveis, impactando diretamente suas aplicações. De forma geral, realizam-se ensaios de tração em filmes para avaliar tais propriedades, buscando-se relacionar os parâmetros força, deformação e tempo (CUQ et al., 1996).

As propriedades mecânicas foram determinadas adotando-se procedimento da ASTM D882-12 (2012) em texturômetro (TA.XT Plus, Stable Micro Systems, Surrey, UK). Foram utilizadas amostras retangulares (sendo $n = 10$ para cada formulação), cortadas em dimensões de $75 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$. Para melhor posicionamento das amostras no equipamento, a extremidade superior (10 mm) e a inferior (10 mm) foram delimitadas, deixando-as com dimensão aparente de $55 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$.

Durante a análise, as seguintes condições foram fixadas: 0,8 mm/s (velocidade na subida), 10 mm/s (velocidade na descida), 40 mm (distância mínima dos probes) e 150 mm (distância máxima dos probes). Os dados foram obtidos com auxílio do software Exponent (versão 5.1.1.0), com os quais avaliou-se (i) resistência ou máxima tração: relação entre a força máxima aplicada na amostra e sua área transversal, sendo que a área transversal foi obtida pela multiplicação da espessura média e largura das amostras e (ii) deformação na ruptura: calculada pela elongação da amostra dividida pelo comprimento inicial.

Figura 9. Preparo de amostra para avaliação das propriedades mecânicas em texturômetro



4.5.8. Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água (PH_2O) foi determinada através de medidas de taxa de transferência de água através dos filmes, sob temperatura e umidades relativas controladas, conforme método padrão da ASTM E96-95 (1995).

Foram utilizadas amostras circulares com diâmetro de 7,0 cm e espessura medida previamente a cada ensaio. As amostras foram fixadas na abertura circular de cápsulas de alumínio parcialmente preenchidas com cloreto de cálcio ($CaCl_2$) anidro ($UR = 2\%$), sendo que as cápsulas eram armazenadas em dessecadores contendo água destilada ($UR = 100\%$) e dispoendo de ventoinhas internas para melhor homogeneização da atmosfera do sistema.

Todos os dessecadores foram mantidos em câmara incubadora refrigerada B.O.D.(TE-391, Tecnal, Piracicaba, Brasil) em temperatura de 25 °C, sendo retirados para as devidas pesagens das cápsulas em intervalos de 1 h, para obter-se variações constantes de massa durante o período analisado. Ao final, totalizaram-se 8 pesagens e determinou-se a PH_2O através do coeficiente angular da equação linear obtida pelo gráfico da massa em função do tempo. Deste modo, a PH_2O ($g \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$) foi calculada de acordo com a equação (7), apresentada abaixo:

$$PH_2O = \frac{TPH_2O \cdot \delta}{A \cdot Ps \cdot ((URE_1 - URE_2)/100)} \quad (7)$$

Têm-se que TPH_2O é a taxa de permeabilidade ao vapor de água ($g \text{ água} \cdot s^{-1}$), δ é a espessura média da amostra (m), A é a área de permeação da cápsula utilizada ($28,14 \cdot 10^2 m^2$), Ps é a pressão de saturação do vapor de água em 25 °C (3169 Pa), URE_1 é a umidade relativa de equilíbrio no interior do dessecador e URE_2 é a umidade relativa de equilíbrio no interior da cápsula.

4.5.9. Permeabilidade ao oxigênio

De forma semelhante à PH_2O , a permeabilidade ao oxigênio (PO_2) refere-se à quantidade de gás O_2 transferida através dos filmes, com pressão, temperatura e umidade relativa constantes. Empregou-se procedimento descrito pela ASTM F1927-20 (2020),

utilizando equipamento OXTRAN (2/22, MOCON) e O₂ puro como gás permeante. As medidas foram realizadas em temperatura de 23 °C e umidade relativa de 50%, fixando-se uma área efetiva de permeação em 50 cm².

Os resultados obtidos foram devidamente corrigidos para 1 atm de gradiente de pressão parcial de O₂, considerando-se as duas superfícies da amostra. Este gradiente corresponde à força motriz necessária para a permeação do gás através do filme. A PO_2 (g·m⁻¹·s⁻¹·Pa⁻¹) foi determinada conforme a equação (8):

$$PO_2 = TPO_2 \cdot \frac{\delta}{p} \quad (8)$$

Têm-se que TPO_2 é a taxa de permeabilidade ao O₂ (g · s⁻¹), δ é a espessura média da amostra (m) e p é a pressão parcial de gás permeante da célula de difusão (101325 Pa), visto que, a pressão parcial de O₂ na câmara do gás de arraste (N₂ + H₂) é considerada nula.

4.5.10. Isotermas de sorção

Para determinação das isotermas de sorção empregou-se método estático gravimétrico conforme Rizvi (1995). As amostras foram cortadas nas dimensões de 2,0 cm × 2,0 cm e previamente desidratadas em estufa à vácuo até atingir peso constante (70 °C e 10 kPa).

Em seguida, as amostras desidratadas foram pesadas em pequenos recipientes, que foram dispostos sobre um suporte colocado dentro de potes de vidro herméticos, cuidando-se para que não entrassem em contato direto com as soluções no interior dos potes. Foram utilizadas diferentes soluções salinas saturadas, conforme a Tabela 6, para obtenção de diferentes atividades de água entre 0,11 e 0,90 (GREENSPAN, 1977; KITIC et al., 1986).

É importante salientar que todos os filmes elaborados foram analisados em triplicata para cada solução salina, e que cada solução salina também foi preparada em triplicata. Todos os potes permaneceram em câmara incubadora refrigerada B.O.D. (BT 71, Biothec, Piracicaba, Brasil), em temperatura de 25 °C. Realizaram-se pesagens periódicas com intervalos de 1 semana, até as amostras entrarem em equilíbrio com a umidade relativa do ambiente e, posteriormente, determinou-se a umidade final das amostras, de acordo com a análise citada anteriormente.

Tabela 6. Umidade relativa das soluções salinas acondicionadas em temperatura de 25 °C

Fonte salina	Fórmula	Atividade de água (a_w)
Cloreto de lítio	LiCl	0,113
Cloreto de magnésio	MgCl ₂	0,328
Brometo de sódio	NaBr	0,576
Cloreto de sódio	NaCl	0,753
Cloreto de potássio	KCl	0,843
Cloreto de bário	BaCl ₂	0,903

Fonte: Greenspan (1977) e Kitic et al. (1986)

Figura 10. Acondicionamento das amostras para determinação das isotermas de sorção



A relação entre o teor de umidade e a atividade de água, numa dada temperatura, produz uma isoterma de sorção representada graficamente. De forma geral, a curva da isoterma pode ser dividida em 3 regiões: zona I, onde ocorre a adsorção de água na monocamada; zona II, onde ocorre a adsorção de água nas camadas adjacentes e zona III, onde ocorre a condensação da água nos poros do material, podendo dissolvê-lo por completo. No entanto, é difícil determinar a faixa de atividade de água exata em que ocorrem tais transições (ISOTTON, 2013).

Para descrever as isotermas de sorção, dentre os diversos modelos matemáticos semiempíricos propostos na literatura, optou-se pelo modelo de GAB (Guggenheim, Anderson e de Boer) apresentado na equação (9), que é comumente empregado para alimentos e biomateriais (LEWICKI, 1997). O modelo de GAB foi ajustado aos resultados experimentais obtidos, com base no algoritmo de Levenberg-Marquardt (MARQUARDT, 1963), com auxílio do software Least Squares Optim.jl.

$$X_{eq} = \frac{X_m \cdot C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w) \cdot (1 - K \cdot a_w + C \cdot K \cdot a_w)} \quad (9)$$

Neste caso, X_{eq} é a umidade em base seca (g água/g matéria seca), X_m representa o valor máximo de água adsorvida na monocamada do filme (g água/g matéria seca), C é uma constante que representa o calor de sorção da monocamada, K é uma constante determinada estatisticamente e a_w é a atividade de água.

4.6. Análise Estatística

Os resultados experimentais obtidos foram expressos como média $\pm$ desvio padrão, e as médias foram avaliadas estatisticamente utilizando-se análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey, considerando-se nível de significância de 5% com auxílio do software Minitab Statistical versão 21.

A eficiência do ajuste de funções não-lineares para representação das isotermas de sorção de água foi avaliada utilizando-se o coeficiente de determinação do ajuste (R^2) e o erro relativo médio (P%) (LOMAURO; BAKSHI; LABUZA, 1985), de acordo com a equação (10):

$$P \% = \frac{100}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{|y^{exp} - y^{calc}|}{|y^{exp}|} \quad (10)$$

Considerando-se que n é o número de observações, y^{exp} é a umidade em base seca experimental e y^{calc} é a umidade em base seca calculada teoricamente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Extração do amido de feijão-caupi

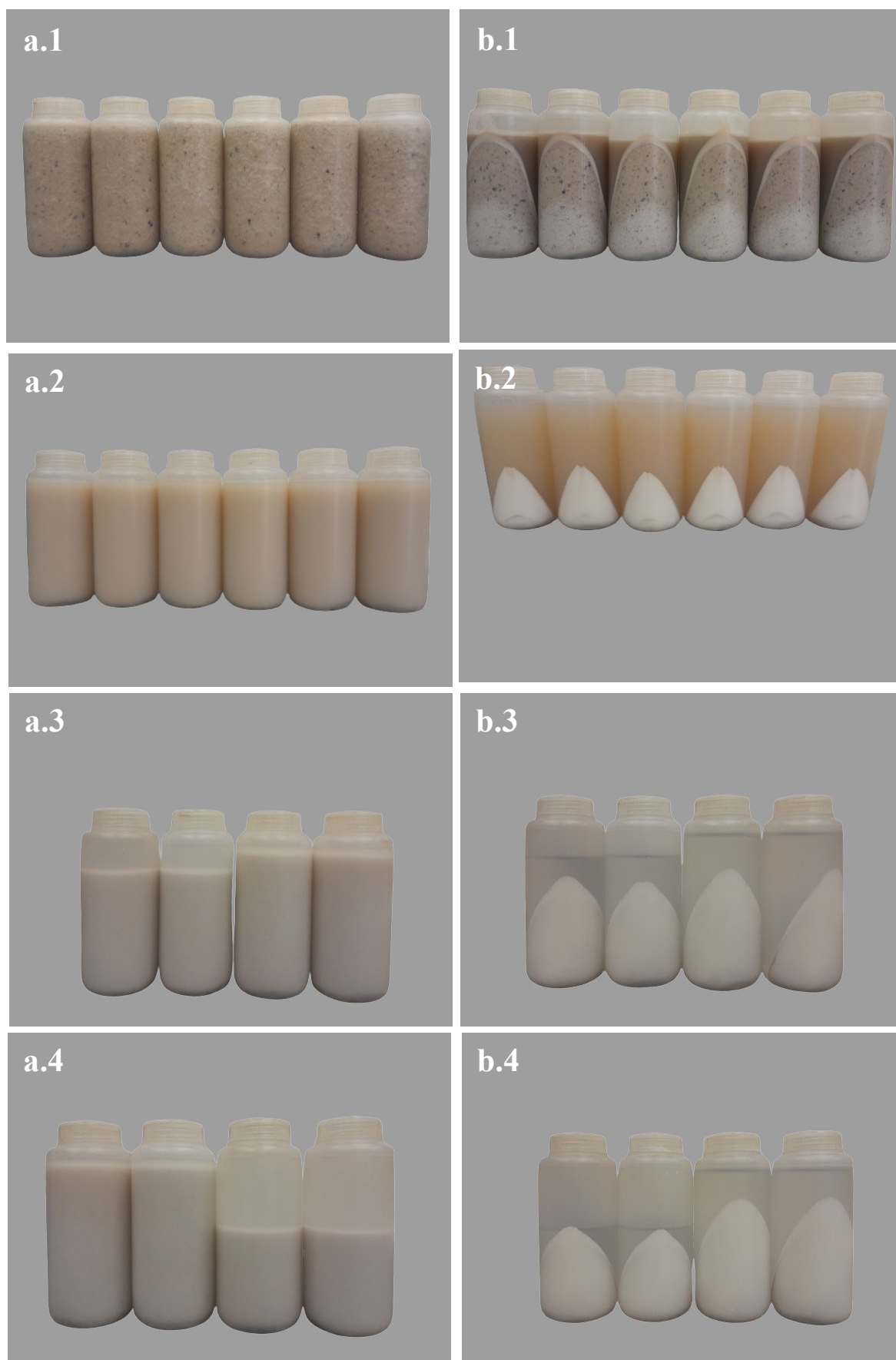
Na extração obteve-se rendimento médio de $18,9 \pm 1,8$ (g extrato amiláceo/100 g feijão), e o valor baixo se deve à separação realizada em escala laboratorial. A área de recipientes aumenta conforme o volume diminui e, por conta disso, as amostras fracionadas perdem mais amido em recipientes, peneiras e béqueres do que amostras mais volumosas submetidas a equipamentos de maiores dimensões. Com isso, proteínas e fibras que permaneciam junto com o amido durante o processo de separação levaram à realização de sucessivas etapas de centrifugação, raspagem manual, lavagem e peneiragem, nas quais ocorreram muitas perdas de amido devido à manipulação, especialmente na etapa de raspagem manual, que ocorria a partir da quarta centrifugação. Essa raspagem era necessária devido ao amido estar misturado com as porções fibrosas menores, que não conseguiam ser retidas pelas peneiras.

Além disso, observou-se que, apesar de se aumentar o tempo de decantação, o amido não era precipitado totalmente e o sobrenadante descartado ainda possuía partículas de amido em suspensão. Nas etapas finais de secagem, uniformização e peneiragem também houve perdas, pelo fato de os grânulos serem facilmente dispersados e não ser possível retirá-los totalmente das formas de secagem, almofariz e pistilo.

Existe certa dificuldade para separar os grânulos de amido e as fibras de feijão-caupi, visto que ambos estão juntos na parede celular da leguminosa (KIM; WOO; CHUNG, 2018). Por conta disso, o rendimento percentual para amido de leguminosas não ultrapassa 45%, sendo relatado rendimento médio de 37% para o amido de feijão-caupi (HOOVER et al., 2010).

Considerando-se o rendimento médio obtido de, aproximadamente 19%, pode-se dizer que o resultado se mostrou inferior ao esperado, provavelmente pelas diversas perdas inerentes à metodologia utilizada e as lavagens consecutivas para obter-se um amido com baixo teor de impurezas. A Figura 11 apresentada a seguir mostra as etapas 1 (a.1 e b.1), 2 (a.2 e b.2), 5 (a.3 e b.3) e 6 (a.4 e b.4) da centrifugação durante a extração do amido.

Figura 11. Etapas iniciais e finais da centrifugação – (a) antes e (b) após obtenção do precipitado



5.2. Caracterização do amido de feijão-caupi

5.2.1. Composição centesimal

Conforme exposto anteriormente, na Tabela 3 do item 3.2, a composição de fontes convencionais de amido evidencia uma elevada quantidade de carboidratos (superior a 90%) e valores baixos de proteínas, lipídios e cinzas (inferiores a 2%). Segundo Schmiele et al. (2019), com exceção de carboidratos e água, as demais substâncias presentes no amido não devem ultrapassar a faixa de 1,5-2,0%. Em relação ao amido de feijão-caupi, sua composição centesimal é apresentada pela Tabela 7.

Tabela 7. Composição centesimal do amido de feijão-caupi

Amido	Composição (g/100 g amido)				
	Carboidratos	Lipídios	Proteínas	Cinzas	Umidade
Feijão-caupi	92,65 ± 0,14	0,11 ± 0,03	0,31 ± 0,06	0,08 ± 0,00	7,94 ± 0,18

É possível observar que a soma dos teores de lipídios, proteínas e cinzas corresponderam cerca de 0,5% deste amido. Embora seja considerado uma fonte não-convencional de amido, o feijão-caupi apresentou uma composição com níveis comparáveis a amidos de milho, batata e mandioca ($\approx 0,5\%$, Tabela 3).

Ratnaningsih et al. (2020) encontraram no amido de feijão-caupi nativo 0,64% de proteínas, 0,17% de lipídios, 0,19% de cinzas e 10,16% de umidade. As variações no conteúdo dessas substâncias são atribuídas às diferentes fontes, espécies e formas de cultivo, assim como ao processo de extração do amido (COPELAND et al., 2009). Ainda pode-se supor que o baixo conteúdo de lipídios, proteínas e cinzas indica uma boa eficiência no processo de extração do amido de feijão-caupi, discutido no tópico anterior.

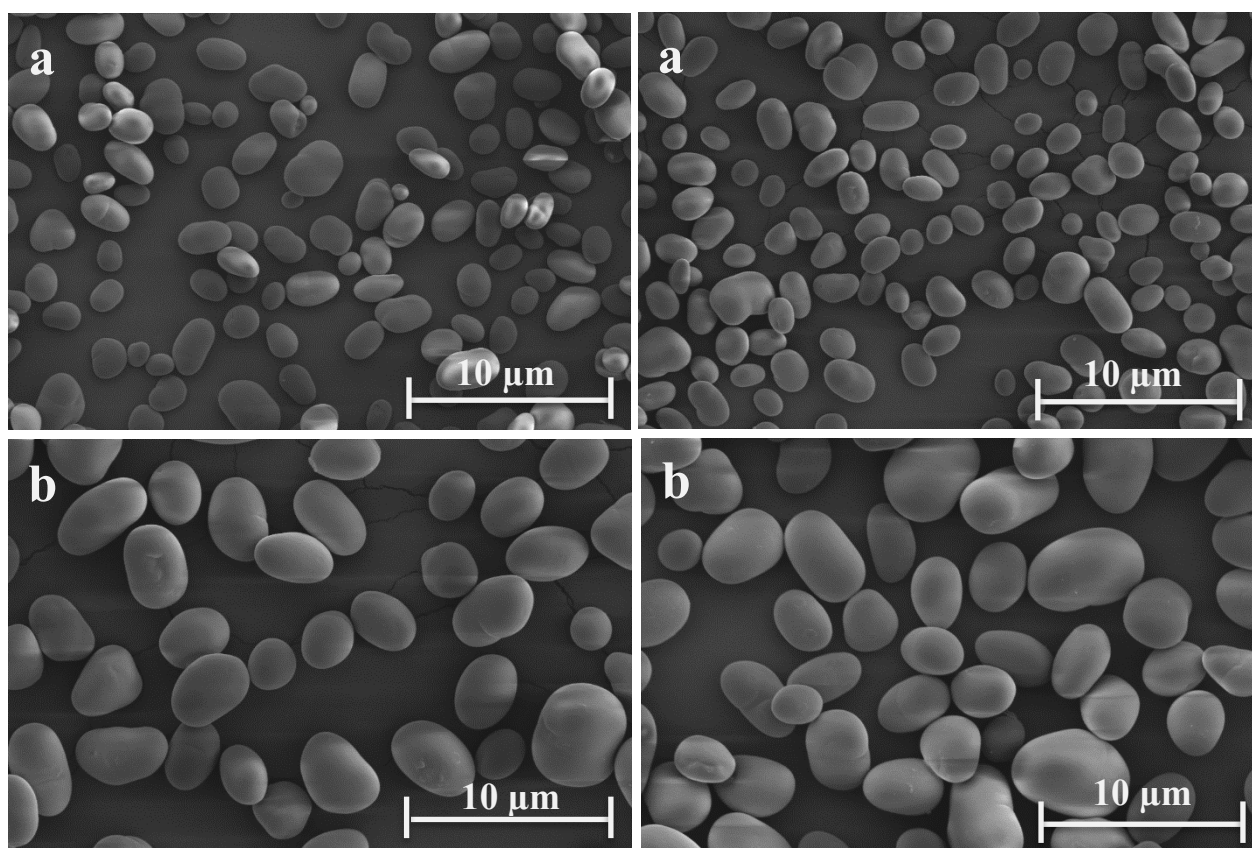
5.2.2. Microscopia eletrônica de varredura

Em relação à morfologia, os grânulos de amido podem ser reconhecidos por seus diferentes formatos e tamanhos. A Figura 12 apresenta os grânulos de amido de feijão-caupi em ampliações de 1.000 $\times$ e 2.000 $\times$.

Pode-se observar uma morfologia com caráter esférico e ovalado, sem pontos de fissuras e deformações. Segundo Salgado et al. (2005), as raízes e tubérculos apresentam grânulos mais volumosos, elipsoidais e menos densos, favorecendo uma cocção mais rápida.

As leguminosas, por sua vez, podem apresentar grânulos de formato esférico, arredondado, ovalado, elíptico ou irregular e variação de tamanho entre 2-70 μm . Em relação ao amido de feijão-caupi, pode apresentar formato ovalado e esférico com variação de tamanho entre 3-64 μm (HOOVER et al., 2010). Alguns estudos analisaram grânulos de amido provenientes de diferentes feijões e também observaram um formato esférico e ovalado para o amido de feijão-caupi, semelhante ao apresentado pela Figura 12 (ADEBOOYE; SINGH, 2008; KIM; WOO; CHUNG, 2018). Além disso, todos os grânulos podem ser vistos com bastante clareza, sem evidenciar matrizes proteicas, sugerindo que o processo de extração deste amido foi eficiente para isolá-lo e purificá-lo.

Figura 12. Morfologia do amido de feijão-caupi em ampliações de (a) 1000 $\times$ e (b) 2000 $\times$



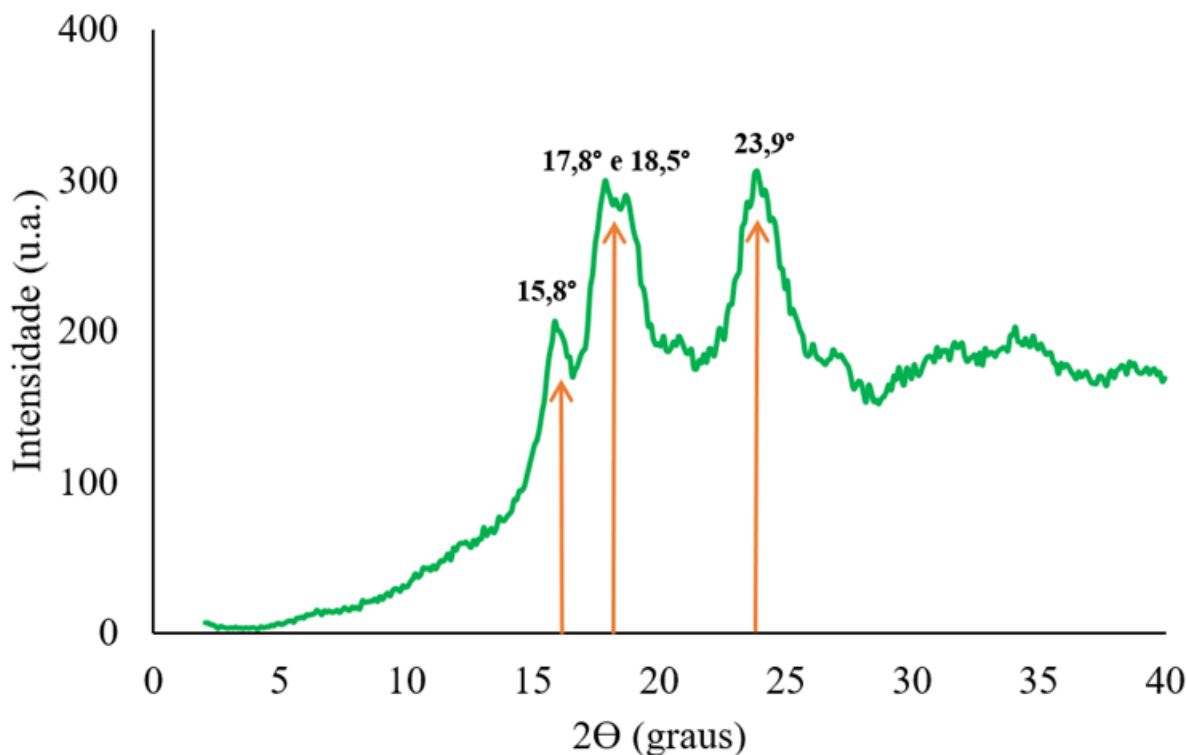
5.2.3. Difração de raios-X

O padrão de raios-X de diferentes materiais pode indicar o grau de ordenamento molecular, visto que materiais cristalinos apresentam picos bastante intensos e definidos em seus espectros, e materiais amorfos apresentam picos menos intensos e dispersos (CANO-CHAUCA et al., 2005).

O amido é classificado como um material semicristalino, sendo constituído por anéis com diferentes estruturas supramoleculares alternadas, ou seja, é constituído por regiões cristalinas provenientes das cadeias de amilopectina alternadas com camadas amorfas provenientes da amilose (YURYEV et al., 2007; ZAVAREZE; DIAS, 2011).

A estrutura do cristal de amidos nativos pode ser classificada em 3 tipos, sendo que os provenientes de cereais usualmente são classificados em tipo A, os provenientes de tubérculos em tipo B, e os provenientes de leguminosas em tipo C (VANIER et al., 2012). A Figura 13 apresenta o padrão de raios-X obtido para grânulos de amido de feijão-caupi.

Figura 13. Padrão de raios-X de grânulos de amido de feijão-caupi



É possível observar um pico de menor intensidade na região de 15,8°, um pico duplo em 17,8° e 18,5°, e um pico de intensidade ligeiramente maior em 23,9°. De forma geral, amidos apresentam picos na região de 15°, 17°, 18° e 23° em padrão A e 5°, 6°, 15°, 17°, 18° e 23° em padrão B, sendo que em espectros padrão C existe uma mistura destes picos (GALLANT et al., 1992).

Assim como Gallant et al. (1992), Annison e Topping (1994) atribuem à maioria dos amidos de leguminosas o padrão C. Alguns estudos classificam o amido de feijão-caupi como tipo C, com espectros apresentando picos em 15,2°, 17,2°, 18,0° e 23,2° (HUANG et al., 2007), sendo também relatado o tipo A, dependendo do estágio de maturação do grão, condições geográficas, formas de cultivo e diferenças genéticas inerentes aos cultivares (EL FAKI et al., 1983; KAPTSO et al., 2016; SALGADO et al., 2005).

Ratnaningsih et al. (2020) ainda classifica o amido de feijão-caupi como sendo do tipo C_A, isto é, próximo do tipo A. No presente estudo, pode-se dizer que o amido de feijão-caupi é tipo A, visto que apresenta picos nas regiões de 15°, 17°, 18° e 23°, mas não apresenta nenhum pico nas regiões de 5 e 6°.

Em relação ao índice de cristalinidade, obteve-se $35,36 \pm 0,87\%$, estando dentro da faixa para amidos nativos (15-45%) (GALLANT et al., 1992), e ligeiramente superior à faixa para amido de leguminosas (17-34%) (HOOVER et al., 2010) e amido de feijão-caupi (10,57-32,70%)(OYEYINKA et al., 2021a). Tais variações podem estar relacionadas ao tamanho das cadeias de amilopectina, visto que contribui significativamente para o aspecto cristalino dos grânulos de amido. Geralmente, o amido do tipo A apresenta as cadeias de amilopectina mais curtas e estrutura ortogonal, sendo que suas cadeias de amilose são distanciadas das cadeias de amilopectina por uma região amorfa, que é menos densa, o que pode favorecer a absorção de água e torná-lo mais susceptível a modificações químicas e enzimáticas (SALGADO et al., 2005).

5.2.4. Propriedades de pasta

As propriedades de pasta são importantes para direcionar aplicações tecnológicas na indústria de alimentos. Em muitos casos, existe uma preferência para se utilizar amidos nativos, mas que tenham propriedades semelhantes aos amidos modificados. Estas propriedades estão associadas à maior claridade das pastas de amido e resistência à diversas condições envolvidas no processamento, tais como: ciclos de congelamento e descongelamento, mudanças no pH,

agitação ou tensão mecânica, utilização de ingredientes e aditivos alimentares (OLIVEIRA FILHO; MANCINI, 2009).

A Figura 14 apresenta o comportamento de pasta do amido de feijão-caupi. É possível identificar a viscosidade máxima, isto é, o momento que ocorre o inchamento dos grânulos de amido com consequentemente aumento da viscosidade devido à maior temperatura e agitação do sistema. Ainda é possível observar uma viscosidade mínima ao ocorrer o colapso destes grânulos, sendo possível determinar a viscosidade de quebra pela diferença destes pontos. Posteriormente, a retrogradação dá início ao processo de reorganização das estruturas poliméricas de amilose e amilopectina, podendo ser determinada pela diferença entre a viscosidade final e a mínima (FIGUEROA, 2016). A temperatura de pasta do amido de feijão-caupi foi observada em $76,81 \pm 0,02$ °C, sendo que os valores médios de viscosidade estão apresentados na Tabela 8.

Figura 14. Propriedades viscoamilográficas de amido de feijão-caupi

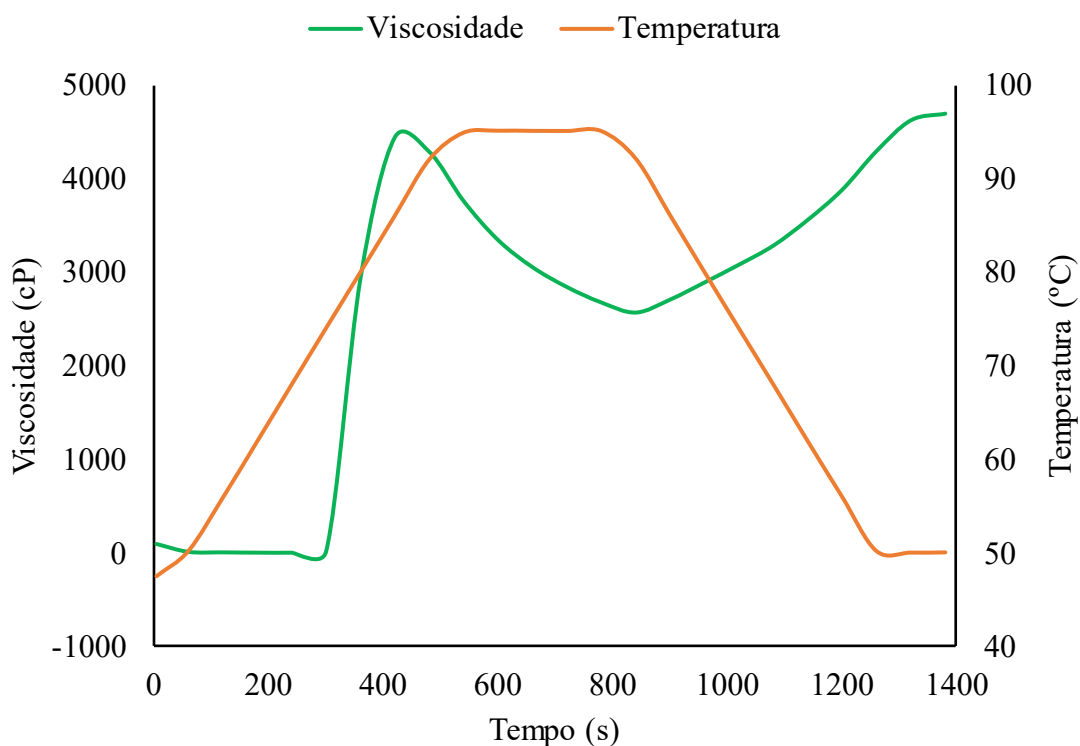


Tabela 8. Viscosidades da pasta de amido de feijão-caupi

Amido	Viscosidades (cP)				
	Máxima	Mínima	Quebra	Final	Retrogradação
Feijão-caupi	4404,23 ± 249,87	2488,44 ± 156,44	1915,79 ± 99,44	4560,57 ± 51,21	2072,12 ± 105,52

Pode-se observar que o amido de feijão-caupi possui elevada viscosidade e tendência à retrogradação, com valores de 4404,23 e 2072,12 cP, respectivamente. É importante destacar que, devido à programação do equipamento, é indicado apenas uma tendência à retrogradação, visto que a análise é finalizada na temperatura de 50 °C e o processo de reorganização molecular de amilose e amilopectina é lento (FIGUEROA, 2016).

As leguminosas possuem amidos com quantidades expressivas de amilose, e isso pode favorecer o processo de retrogradação das moléculas. Pode-se supor que após o inchaço e o rompimento dos grânulos, estes conseguem se reorganizar mais rapidamente, visto que a estrutura linear da amilose favorece ligações de hidrogênio intermoleculares. Deste modo, o amido proveniente de feijões e outras leguminosas podem favorecer aplicações que requerem uma elevada tendência à retrogradação, como na elaboração de géis rígidos e de filmes biodegradáveis resistentes (FIGUEROA, 2016; PÉREZ; BERTOFT, 2010).

Alguns estudos relatam uma viscosidade máxima de 4193,9 cP e temperatura de pasta em 68,8 °C para o amido de mandioca (EMBRAPA, 2023), sendo que para o amido de milho relata-se uma viscosidade máxima de 2919,0 cP e temperatura de pasta numa faixa entre 65,6-85,4 °C (EMBRAPA, 2021). Pode-se dizer, portanto, que o amido de feijão-caupi apresentou um pico de viscosidade superior quando comparado à amidos convencionais de mandioca e milho. Em relação à temperatura de pasta, o amido de feijão-caupi apresentou um valor ligeiramente maior ao amido de mandioca, estando numa faixa intermediária para o amido de milho.

É possível inferir que as propriedades de pasta do amido de feijão-caupi apontam que este amido pode ser uma boa fonte alternativa desse carboidrato. Deste modo, apresenta potencial para aplicações na indústria de alimentos, podendo competir com amidos convencionais comumente empregados, ou ainda substituir amidos modificados.

5.2.5. Teor de Amilose e digestibilidade

As leguminosas, como os feijões, possuem quantidades significativas de amido lentamente digerível e amido resistente, sendo consideradas alimentos de baixos índices glicêmicos. Podem-se citar diversos benefícios à saúde ao se consumir alimentos com menores índices glicêmicos, tais como prevenção de diabetes, obesidade, doenças cardiovasculares e alguns tipos de câncer (DU et al., 2014).

Ratnaningsih et al. (2020) observaram que o amido de feijão-caupi, tanto nativo quanto modificado, apresentou elevado teor de RS, podendo ser usado como ingrediente funcional para prevenir algumas doenças degenerativas. A Tabela 9 apresenta as frações de RDS, SDS e RS, assim como o teor de amilose, referente ao amido de feijão-caupi.

Tabela 9. Frações de amido em relação à digestão *in-vitro* e teor de amilose

Amido	RDS	SDS	RS	Amilose
Feijão-caupi	3,09 ± 0,36	15,31 ± 1,94	81,60 ± 1,61	29,44 ± 0,02

*RDS: amido rapidamente digerível **SDS: amido lentamente digerível ***RS: amido resistente, dados em %

Os valores obtidos evidenciam uma baixa quantidade de RDS (menor que 10%), quantidade ligeiramente maior de SDS (próxima de 15%) e elevada quantidade de RS (superior a 80%). A digestibilidade de amidos pode sofrer influências de vários fatores, como a procedência do amido, o tamanho e a forma de organização dos grânulos, a proporção de amilose e amilopectina, tendência à retrogradação, índice de cristalinidade e ainda pela forma de processamento e armazenamento do amido (DU et al., 2014).

Conforme esperado, os resultados evidenciam elevado teor de RS, característico de feijões crus. O amido não-cozido apresenta regiões cristalinas e amorfas organizadas, devido ao forte empacotamento da amilose e amilopectina; o cozimento ocasiona o inchaço dos grânulos e quebra do arranjo molecular, permitindo a atividade enzimática nas moléculas de amilose e amilopectina e, conseqüentemente, a redução no teor de RS. Além disso, o amido de leguminosas apresentam grânulos com superfícies lisas, sem presença de poros, e a maior

quantidade de amilose pode formar um arranjo “dupla hélice”, fatores que dificultam a ação enzimática (LOS et al., 2021).

Em relação ao teor de amilose, observa-se um valor próximo de 30%, sendo considerado relativamente alto e próximo de fontes convencionais como milho, trigo, arroz e batata, cujo teor de amilose ocorre entre 20-30% (PÉREZ; BERTOFT, 2010). Alguns estudos mostram uma faixa de variação entre 30,74-33,62% para o feijão preto, 25,85-32,53% para o feijão carioca e 31,38-32,23% para o feijão fava (AMBIGAIPALAN et al., 2011). Diferentes cultivares de feijão-caupi apresentaram uma variação entre 35,7-36,8% (KIM; WOO; CHUNG, 2018), sendo também relatado uma faixa de variação mais ampla entre 25,8-33,0% (HOOVER et al., 2010).

A proporção de amilose e amilopectina influencia as propriedades deste amido. A amilopectina quando é dispersada em água possui maior estabilidade que a amilose, produzindo géis macios e filmes fracos. A amilose possui elevada tendência à retrogradação, produzindo géis resistentes e filmes fortes (PÉREZ; BERTOFT, 2010). Ademais, a amilose pode formar ligações de hidrogênio mais facilmente quando comparada à amilopectina, favorecendo a formação de filmes coesos (BAEK; KIM; SONG, 2019). Deste modo, o teor de amilose do amido de feijão-caupi, considerado relativamente alto, pode ser uma característica com aspecto positivo em aplicações destinadas à elaboração de filmes biodegradáveis.

5.3. Elaboração dos filmes de amido de feijão-caupi e PVA

Os filmes de amido de feijão-caupi foram elaborados com adição de glicerol, sendo testadas previamente as concentrações de 17, 20 e 25 %. Nogueira, Fakhouri e Oliveira (2018) utilizaram uma proporção de 4% de amido e 17% de glicerol em relação à massa de amido. Seguindo-se a mesma formulação, observou-se bastante rigidez no filme após a secagem (vide Figura 15), optando-se por aumentar a concentração de glicerol nos testes subsequentes, com o intuito de aumentar a flexibilidade. Deste modo, as concentrações de glicerol sofreram variações entre 20 e 25% da concentração de amido.

Figura 15. Teste preliminar de filme de amido na concentração de 4% com glicerol



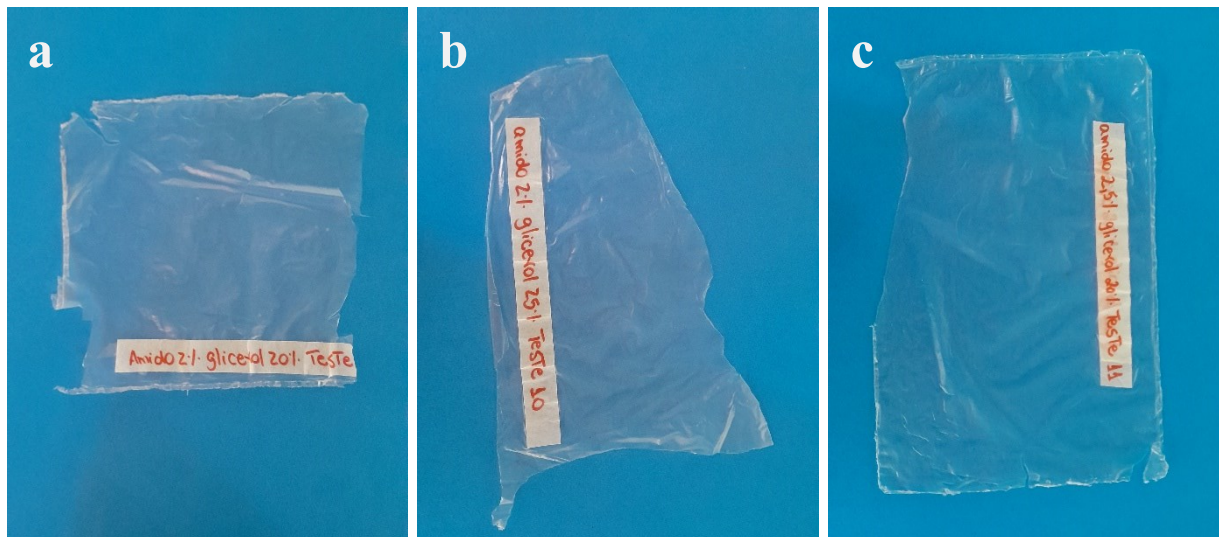
Conforme mencionado no item 4.4, avaliaram-se formulações de amido numa faixa de concentração entre 0,5 e 4,0%. Observou-se que as formulações contendo 0,5 e 1,0% de amido apresentaram espessura extremamente fina, não sendo possível retirá-las por completo das formas de secagem, sendo avaliadas apenas com a concentração de 25% de glicerol. Aparentemente, a concentração de 20 e 25% de glicerol não influenciava o aspecto físico do filme; neste momento, procurou-se identificar a melhor concentração de amido, visto que em baixas concentrações o filme não possuía estrutura suficiente para secar e desgrudar das formas, e em concentrações maiores encontrava-se dificuldades para solubilizar todo o amido em suspensão, ocorrendo ainda acréscimos na espessura do filme.

As formulações contendo 1,5 e 2,0% de amido foram ligeiramente melhores que as concentrações inferiores testadas, porém ainda se observou uma espessura bastante fina e quebradiça após a etapa de secagem.

Em concentrações superiores, como 2,5 e 2,75%, conseguiu-se observar uma melhor formação dos filmes. Na formulação contendo 2,5% de amido e 20% de glicerol apenas nas laterais encontrou-se certa dificuldade para retirar o filme da forma de secagem. Em contrapartida, nas concentrações 2,75% de amido e 25% de glicerol conseguiu-se obter um filme inteiro e sem partes quebradiças.

Em relação ao glicerol, a concentração de 20% foi suficiente para melhorar a formação dos filmes, e devido ao efeito plastificante do PVA adicionado posteriormente nos *blends*, optou-se por fixar a concentração de 20% de glicerol em relação à massa de amido.

Figura 16. Testes preliminares de filmes de amido nas concentrações de 2,0 e 2,5% com glicerol



Obtiveram-se filmes inteiros e com aspecto homogêneo nas concentrações de 3,0 e 3,5% de amido. Por fim, avaliou-se novamente a concentração de 4% de amido, desta vez com maior acréscimo de glicerol, e observou-se que concentrações mais elevadas de amido tornavam a solução extremamente densa durante o aquecimento, favorecendo a formação de grumos na temperatura de gelatinização. Além disso, em concentrações mais altas observou-se um filme mais rígido e propenso à formação de rachaduras, conforme apresentado na Figura 15.

Pode-se dizer, portanto, que as concentrações intermediárias de amido garantiram maior facilidade durante o preparo das soluções e a obtenção de filmes mais coesos e uniformes. A medida da espessura apontou valores relativamente maiores conforme aumentou-se a concentração do polímero, reforçando que as concentrações intermediárias de amido (2,75, 3,0 e 3,5%) eram as mais indicadas para elaboração dos filmes.

Na elaboração dos filmes de PVA, seguiu-se inicialmente procedimento conforme Elizondo, Sobral e Menegalli (2009) com algumas adaptações. Avaliou-se a concentração de 4% de PVA, dispersando-se previamente a solução em temperatura ambiente durante 2 h e, em seguida, aqueceu-se sob agitação por mais 2 h.

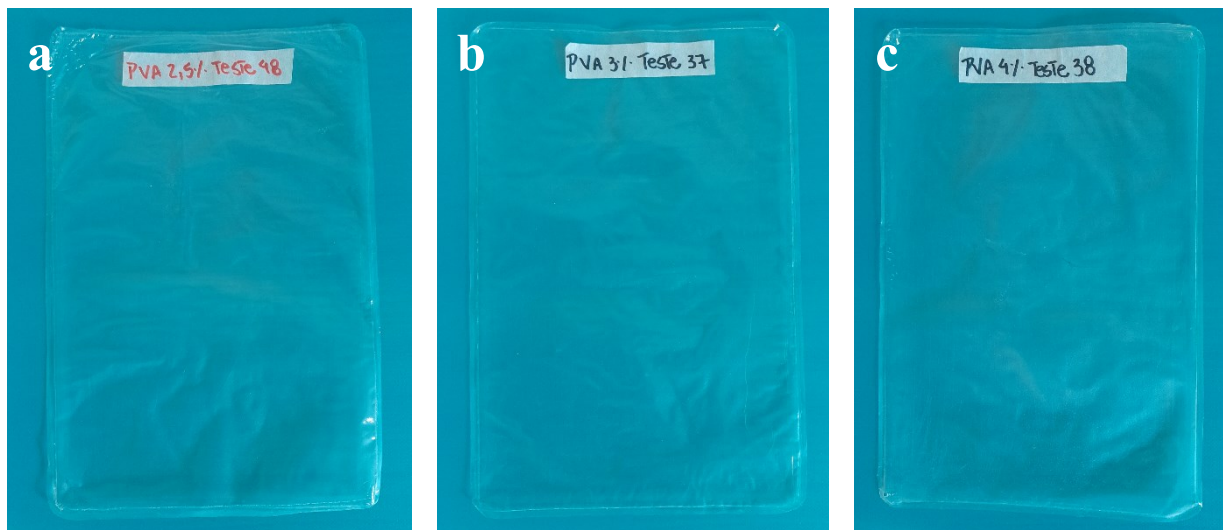
No entanto, observou-se que a maioria dos grânulos não havia sido dissolvido, visto que a temperatura máxima atingida foi 70 °C e o PVA utilizado necessitava de temperaturas maiores para ser solubilizado, por ser um PVA quase que totalmente hidrolisado.

Em testes subsequentes, seguiu-se procedimento descrito por Miglioranza et al. (2021) com algumas modificações. A concentração de PVA foi ligeiramente diminuída para concentrações inferiores (1,0, 2,0, 2,5 e 3,0%) e optou-se por adicionar ácido cítrico em concentrações variadas (0,25, 0,5, 1,0 e 2,0%) para avaliar seus efeitos quando combinado com PVA (BELLELLI et al., 2018; ÇAY et al., 2017).

O ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) é um ácido carboxílico que possui grupos OH em sua estrutura, o que poderia favorecer a reticulação de polímeros como o PVA e o amido, diminuindo a absorção de água, além de atuar como agente plastificante (CHENG et al., 2021; Shi et al., 2008). No entanto, testes prévios de solubilidade em água evidenciaram valores bastante semelhantes aos filmes compostos apenas por PVA. Em relação ao aspecto visual, se observou alterações na cor provavelmente induzidas pelo ácido cítrico, obtendo-se filmes com aspecto ligeiramente mais opaco e esbranquiçado. Ademais, a manuseabilidade destes filmes ficou ligeiramente mais dificultada, conferindo uma sensação excessivamente pegajosa e elástica. Por estes motivos, a incorporação do ácido cítrico nas formulações de PVA foi descartada.

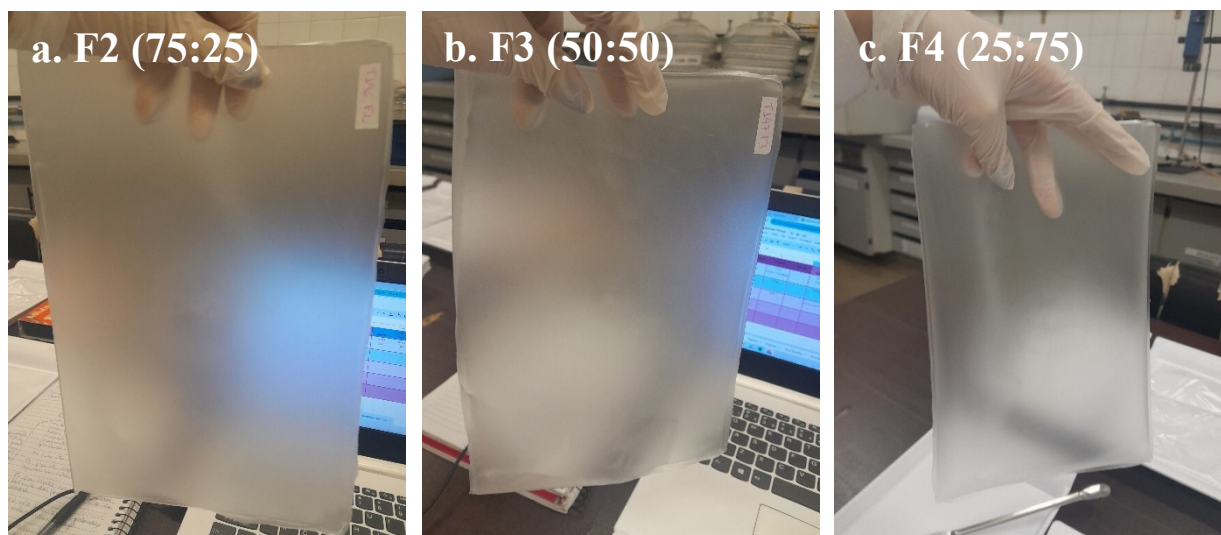
Posteriormente, realizaram-se ajustes na etapa de agitação (20-30 minutos) e aquecimento (90-95 °C) no preparo das soluções filmogênicas, conseguindo-se uma dissolução completa do PVA. Por fim, pode-se dizer que nas formulações contendo apenas 1% de PVA obtiveram-se filmes mais frágeis, conforme esperado, visto que o volume de solução foi mantido igual (100g) para todas as formulações acondicionadas nas formas de secagem. As formulações contendo 2,0, 2,5, 3,0 e 4,0% de PVA conseguiram formar filmes com estrutura mais firme e aspecto homogêneo.

Figura 17. Testes preliminares de filmes de PVA nas concentrações 2,5, 3,0 e 4,0%



Considerando-se o exposto, selecionaram-se as seguintes concentrações para preparo das soluções filmogênicas: (i) 2,75% de amido com adição de 20% de glicerol em relação à massa de amido e (ii) 3,30% de PVA, visto que em todas as concentrações testadas previamente o PVA apresentou excelente capacidade de formação de filme. Deste modo, ambas as soluções possuiriam a mesma quantidade de sólidos totais (3,30 g/100 g solução), favorecendo uma padronização da espessura após secagem dos filmes. Na composição dos filmes, por sua vez, as proporções de amido e PVA foram mantidas conforme a Tabela 5 (vide tópico 4.4.) para cada formulação, sendo os filmes *blends* apresentados na Figura 18.

Figura 18. Filmes *blends* em diferentes proporções de amido:PVA adicionados de glicerol



5.4. Caracterização dos filmes de amido de feijão-caupi e PVA

As embalagens destinadas à alimentos, como revestimentos e filmes, podem atuar como barreira à agentes externos como água, gases e luz UV, prevenindo alterações indesejadas na qualidade destes produtos (PEREZ-GAGO; KROTCHA, 2001). Neste sentido, para avaliar a integridade dos filmes compostos de amido de feijão-caupi e PVA foram avaliadas as propriedades descritas nos tópicos seguintes.

5.4.1. Espessura, umidade e solubilidade

Todos os filmes apresentaram aspecto contínuo e homogêneo, sem presença de fissuras ou rachaduras. A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos pelas análises de espessura, umidade e solubilidade em água. Conforme comentado anteriormente, a espessura foi avaliada em 9 posições aleatórias na superfície de cada filme, em septuplicata, ou seja, em 7 filmes de cada formulação (n = 63), sendo que, os dados de umidade e solubilidade foram avaliados em quadruplicata.

Tabela 10. Espessura, umidade e solubilidade dos filmes de amido de feijão-caupi e PVA

Formulação	Espessura (mm)	Umidade (%)	Solubilidade (%)
F1 (100:0)	0,064 ± 0,005 ^a	8,47 ± 0,30 ^a	19,16 ± 1,79 ^b
F2 (75:25)	0,067 ± 0,006 ^a	8,16 ± 0,36 ^a	17,65 ± 1,94 ^b
F3 (50:50)	0,067 ± 0,005 ^a	7,99 ± 0,38 ^a	15,76 ± 4,06 ^b
F4 (25:75)	0,069 ± 0,007 ^a	7,94 ± 0,24 ^a	18,46 ± 1,68 ^b
F5 (0:100)	0,067 ± 0,006 ^a	8,44 ± 0,26 ^a	25,90 ± 3,28 ^a

*Resultados expressos em média ± desvio-padrão **Médias com letras diferentes diferem significativamente de acordo com Teste de Tukey e nível de significância 5%

É possível observar que todas as formulações apresentaram uma faixa de variação pequena na espessura (0,064 – 0,069 mm), garantindo uma boa uniformidade nos filmes. Este parâmetro pode sofrer variações dependendo da matriz polimérica, do plastificante adicionado

e da técnica empregada para elaboração dos filmes, influenciando diretamente as características visuais, propriedades mecânicas e de permeabilidade (ABEDI-FIROOZJAH et al., 2023, JANSSON; THUVANDER, 2004).

A transparência e a maleabilidade de filmes biodegradáveis são mais acentuadas em filmes menos espessos, enquanto filmes mais espessos têm a taxa de transferência de umidade reduzida (OTHMAN; SHAPI'I; RONZI, 2024). Deste modo, a padronização da espessura é importante para avaliações comparativas.

A umidade dos filmes foi outro parâmetro que teve pouca variação (7,94 – 8,47%) e sem diferença estatística. A maior umidade apresentada pela formulação F1 (100:0) pode ter sido afetada pelo glicerol, cuja higroscopicidade favorece uma maior retenção de moléculas de água (KOTCH et al., 2010). Em contrapartida, a compatibilidade entre moléculas de amido e PVA pode reduzir a absorção da água pelas numerosas ligações de hidrogênio formadas pelos polímeros (CANO et al., 2015).

A solubilidade em água apresentou maior faixa de variação (15,76 – 25,90%), observando-se menores valores para todos os filmes contendo amido. Isso evidencia a maior solubilidade do filme constituído apenas por PVA (F5/0:100), e sugere que a combinação de amido e PVA apresenta efeitos positivos aos filmes compostos somente por PVA. A menor solubilidade dos filmes *blends* pode ser relacionada à formação de ligações de hidrogênio entre os polímeros, ocasionando decréscimo na absorção de água (ELIZONDO; SOBRAL; MENEGALLI, 2009).

A adição de glicerol pode impactar a solubilidade dos filmes não somente devido à sua higroscopicidade, mas também pelo fato de que sua incorporação na matriz polimérica aumenta o espaço entre os polímeros e acaba facilitando a migração de moléculas de água, promovendo aumento da solubilidade (LUCHESE et al., 2015; MATTA et al., 2011). No entanto, a solubilidade dos filmes contendo apenas amido e glicerol (19,16%) ainda foi significativamente menor quando comparado à do filme composto apenas por PVA (25,90%), o que pode estar relacionado à grande capacidade de interação entre PVA e água.

Estruturalmente, o PVA possui numerosos grupos OH (SIDDARAMAIAH; SOMASHEKAR, 2004), responsáveis pela maior solubilidade do polímero em água devido à interação desses grupos com moléculas de água circundantes (SOUZA et al., 2024). Entretanto, conforme observado por Chan et al. (1999), no PVA totalmente hidrolisado o elevado número de grupos OH promove a formação de fortes ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, reduzindo a extensão da interação entre esses grupos e as moléculas de água. Apesar disso, o

filme constituído apenas por amido de feijão-caupi e glicerol mostrou-se menos solúvel que o de PVA, apontando um bom desempenho desse amido em relação à solubilidade de filmes em água.

5.4.2. Cor

A cor é uma característica fundamental para embalagens de alimentos, visto que embalagens mais transparentes permitem uma melhor visualização das características do produto, podendo implicar numa maior aceitação pelos consumidores (GONTARD et al., 1994; MUELLER et al., 2024). A transparência é um indicativo de miscibilidade entre os polímeros, mas pode contribuir para reações de oxidação lipídica, afetando diretamente a qualidade do produto embalado (ABDOLLAHI; REZAEI; FARZI, 2012; TANG et al., 2008).

Em contrapartida, a opacidade de filmes e outras embalagens pode ser um fator contribuinte para reduzir a passagem de luz ultravioleta (UV) e, conseqüentemente, minimizar reações de oxidação catalisadas pela luz, ajudando preservar o alimento em aspectos nutricionais e sensoriais (WU et al., 2021).

No presente estudo, todos os filmes elaborados apresentaram aspectos visuais bastante similares, observando-se uma coloração ligeiramente esbranquiçada nas formulações com amido, sendo os parâmetros L*, a*, b* e a opacidade apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Parâmetros relacionados à cor dos filmes de amido de feijão-caupi e PVA

Formulação	L*	a*	b*	Opacidade
F1 (100:0)	92,06 ± 0,83 ^c	- 1,16 ± 0,15 ^a	3,04 ± 0,15 ^d	7,16 ± 1,57 ^{b,c}
F2 (75:25)	93,43 ± 0,17 ^{a,b}	- 1,67 ± 0,01 ^b	3,86 ± 0,00 ^c	10,93 ± 0,03 ^a
F3 (50:50)	93,60 ± 0,14 ^a	- 1,77 ± 0,03 ^{b,c}	4,05 ± 0,05 ^{b,c}	10,46 ± 0,18 ^a
F4 (25:75)	93,04 ± 0,10 ^b	- 1,86 ± 0,09 ^c	4,21 ± 0,19 ^b	7,71 ± 0,77 ^b
F5 (0:100)	93,03 ± 0,09 ^b	- 2,03 ± 0,00 ^d	4,58 ± 0,07 ^a	6,60 ± 0,01 ^c

*Resultados expressos em média ± desvio-padrão **Médias com letras diferentes diferem significativamente de acordo com Teste de Tukey e nível de significância 5%

O parâmetro a^* apresentou variação entre $-1,16$ (F1/100:0) e $-2,03$ (F5/0:100), ou seja, o aumento da concentração de PVA nos *blends* tornou os valores de a^* mais negativos, implicando num deslocamento para tons mais esverdeados. De forma análoga, o parâmetro b^* teve uma pequena variação entre $3,04$ (F1/100:0) e $4,58$ (F5/0:100), sendo que maiores concentrações de PVA proporcionaram maiores valores de b^* e o deslocamento da coloração para tons mais amarelados.

Em relação ao parâmetro L^* , houve uma faixa de variação superior à 90, reforçando a elevada claridade identificada visualmente nas amostras. Os filmes contendo PVA apresentaram um discreto aumento da claridade em relação aos filmes contendo apenas amido.

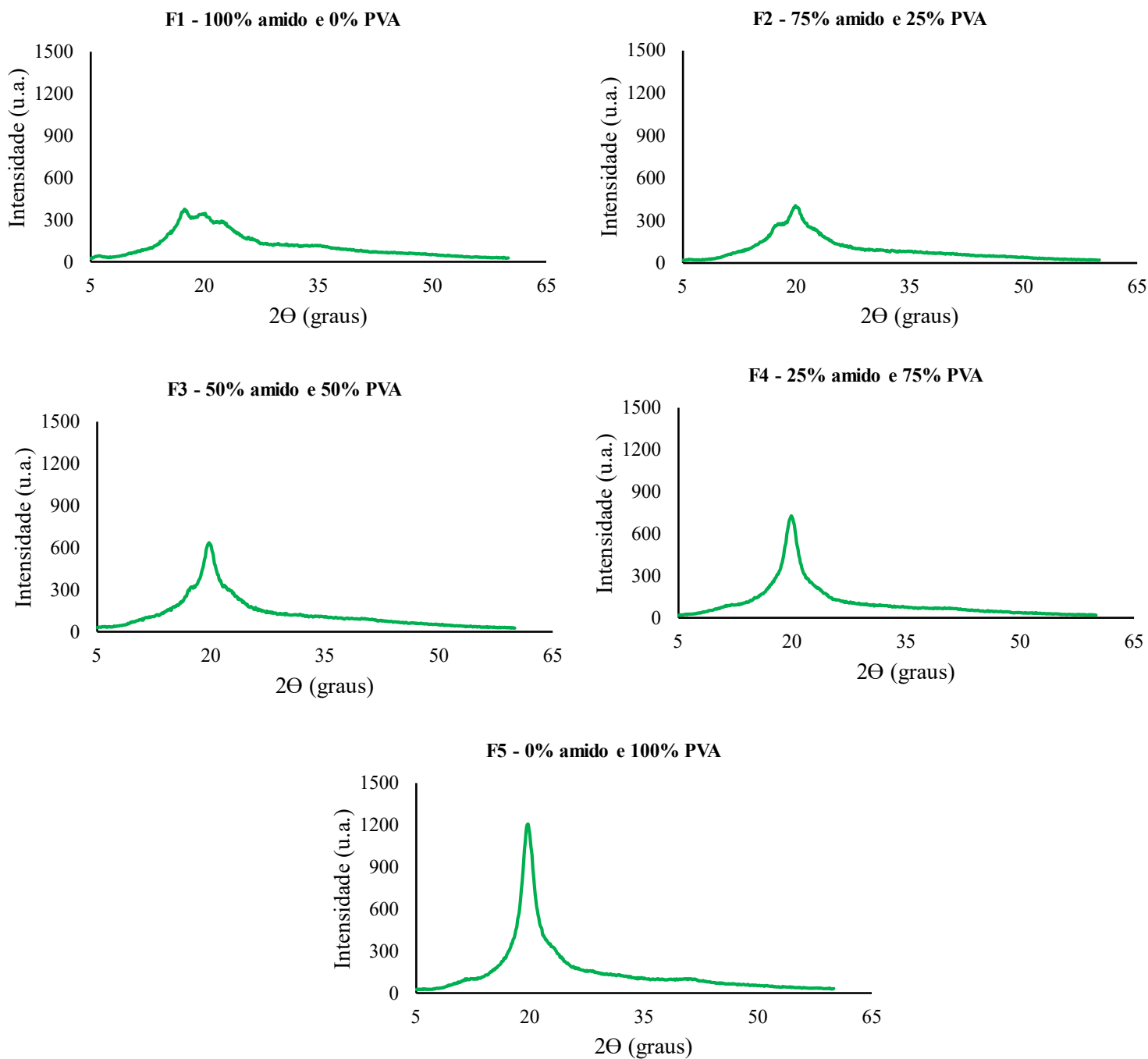
A opacidade, por sua vez, foi significativamente maior nos *blends* contendo mais amido, isto é, F2 (75:25) e F3 (50:50), o que pode ser um indicativo da menor miscibilidade entre os polímeros quando a proporção de amido é mais elevada. Os menores índices foram encontrados no filme composto apenas por amido (F1/100:0), no *blend* com maior proporção de PVA (F4/25:75) e no filme composto apenas por PVA (F5/0:100), evidenciando maior transparência nessas formulações. Os filmes compostos apenas por amido ou PVA tiveram opacidade estatisticamente igual, enquanto o filme somente de amido (F1/100:0) também não diferiu do *blend* com maior proporção de PVA (F4/25:75).

5.4.3. Difração de raios-X

Para obtenção de filmes à base de amido, é necessário que ocorra a desestruturação dos grânulos, o que reduz a cristalinidade do amido e favorece a formação de estruturas amorfas (LIMA et al., 2017; SREEKUMAR; AL-HARTHI; DE, 2012). Em condições de aquecimento, as suspensões de amido podem atingir o estado de gelatinização ($70 - 90\text{ }^{\circ}\text{C}$), acarretando quebra das ligações intermoleculares e perda do caráter cristalino (BANGAR et al., 2021).

Para filmes e revestimentos é preferível o estado amorfo, visto que a cristalização destes materiais resulta em maior fragilidade e características estruturais inferiores (ROOS, 2010). No intuito de avaliar o grau de cristalinidade dos filmes elaborados, portanto, a Figura 19 apresenta os espectros de raios-X para todas as formulações.

Figura 19. Espectros de raios-X dos filmes elaborados de amido de feijão-caupi e PVA



Pelo espectro do filme composto apenas por amido e glicerol (F1/100:0), pode-se observar a ausência de picos mais intensos e acentuados, podendo-se supor que durante a preparação da solução ocorreu a perda da estrutura granular do amido devido à gelatinização da suspensão amilácea (LIMA et al., 2017; SREEKUMAR; AL-HARTHI; DE, 2012).

A formulação com maior proporção de amido e menor de PVA (F2/75:25) apresentou um perfil amorfo bastante similar ao filme composto apenas por amido (F1/100:0), sendo que nas formulações com maiores proporções de PVA, o perfil amorfo começou a mudar sutilmente para um estado mais cristalino; este aspecto pode ser evidenciado pelas formulações F3 (50:50) e F4 (25:75), cujo acréscimo de PVA foi mais significativo.

O filme composto apenas por PVA (F5/0:100) destaca-se pelo caráter mais cristalino, apresentando um pico bastante intenso próximo de 20°. Alguns autores relataram a presença de pico em 19,3° devido à cristalinidade do PVA (SREEKUMAR; AL-HARTHI; DE, 2012). Além disso, constata-se a presença de picos na região de 20° para matrizes poliméricas de amido e PVA, como relatado na literatura (TANWAR et al., 2021), sugerindo que o padrão de cristalinidade do PVA foi dominante para todas as misturas e que o caráter cristalino do amido foi fortemente inibido por moléculas de PVA (SHI et al., 2008).

5.4.4. Microscopia eletrônica de varredura

A incorporação de amido na matriz de PVA ocasiona modificações na estrutura do polímero, em níveis moleculares e morfológicos (SIDDARAMAIAH; RAJ; SOMASHEKAR, 2004). A morfologia dos filmes foi avaliada superficialmente e em cortes transversais. Pela microestrutura superficial (Figura 20) pode-se observar homogeneidade em todos os filmes, mesmo nas formulações com amido e PVA, isto é, F2 (75:25), F3 (50:50) e F4 (25:75), o que indica uma boa compatibilidade entre o amido e o PVA, devido à inúmeras ligações de hidrogênio formadas entre os polímeros (SIDDARAMAIAH; RAJ; SOMASHEKAR, 2004).

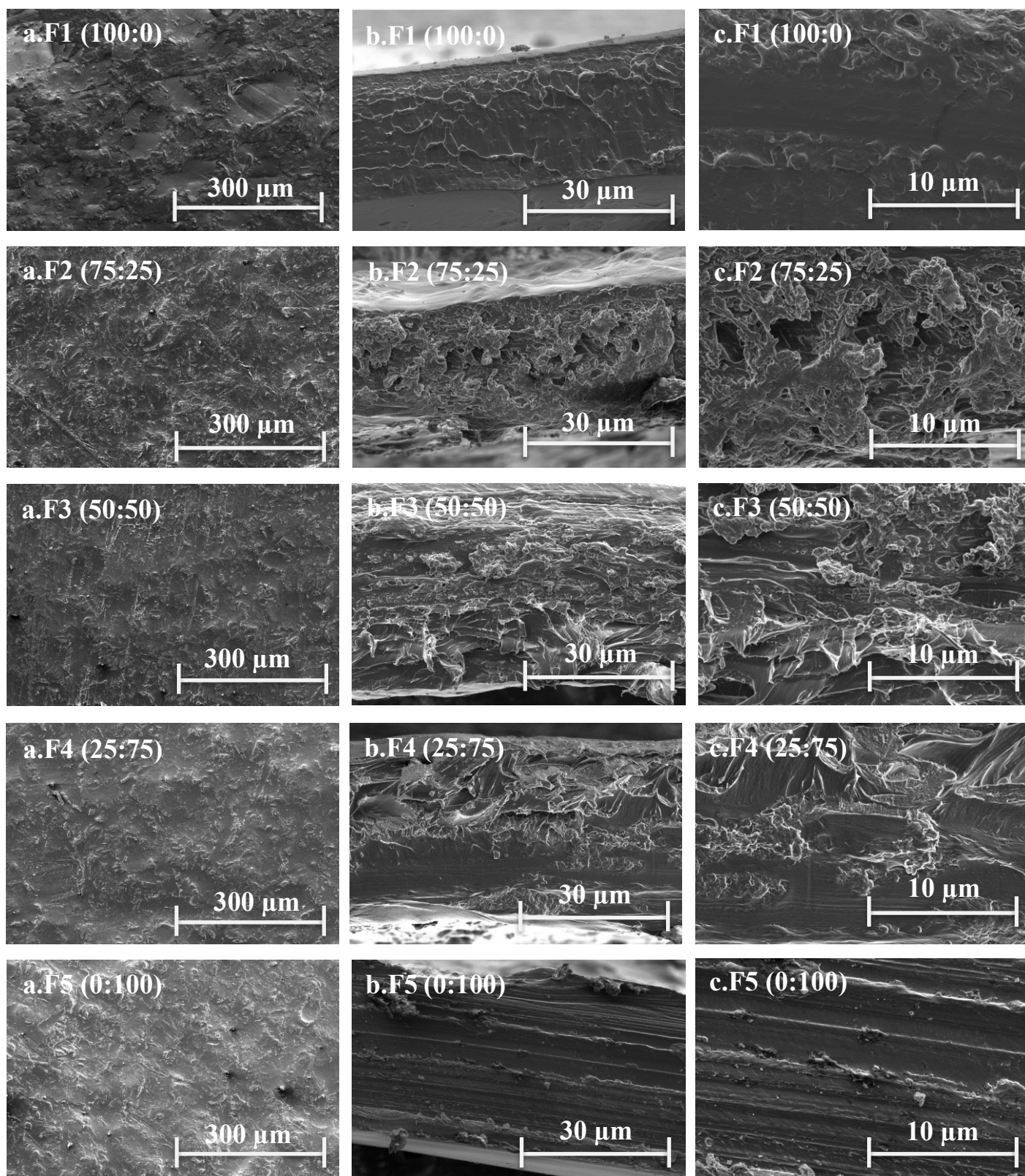
Nas imagens de superfície dos filmes formulados com PVA podem-se distinguir alguns pontos que sugerem cristais não dissolvidos do polímero; isso pode estar relacionado ao maior grau de hidrólise do PVA utilizado, que necessitava maiores temperaturas para sua completa dissolução. Deste modo, pode-se supor que ainda restaram grânulos de PVA não dissolvidos e não observados a olho nu durante o preparo das soluções estoques de PVA.

Em relação às microestruturas transversais, observa-se que a incorporação do PVA à matriz de amido alterou significativamente a aparência dos filmes. O filme contendo a menor

quantidade de PVA (F2/75:25) apresentou poros e cavidades, enquanto os filmes com maiores quantidades de PVA (F3/50:50 e F4/25:75) tiveram um aspecto mais homogêneo e pastoso. Esse aspecto de homogeneidade é crescente com o aumento de PVA e atinge um máximo no filme constituído apenas por PVA (F5/0:100), sugerindo que o PVA interage com o amido, mas também preenche a porosidade que se forma quando a quantidade de amido é menor em relação ao PVA.

A heterogeneidade percebida nos filmes compostos de amido e PVA, por sua vez, pode estar associada à interação desses polímeros, como apontada por Siddaramaiah, Raj e Somashekar (2004). Os autores obtiveram uma redução da transmitância e um aumento da turbidez em filmes de amido de milho e PVA em função do aumento da proporção de amido nas misturas, e atribuíram essas alterações ao aumento de ligações de hidrogênio entre os grupos OH presentes nas cadeias de amido e PVA, o que teria levado a uma reorientação da rede polimérica nas misturas. Isso foi quantificado através de parâmetros de imperfeição do cristal, como microdeformação da rede e tamanho dos cristais. Deste modo, as ligações entre amido e PVA podem ter causado distorções na rede polimérica e gerado uma matriz menos uniforme. Porém, também é provável que, com o excesso de PVA na mistura, o PVA tenha preenchido as porosidades formadas ao longo da matriz.

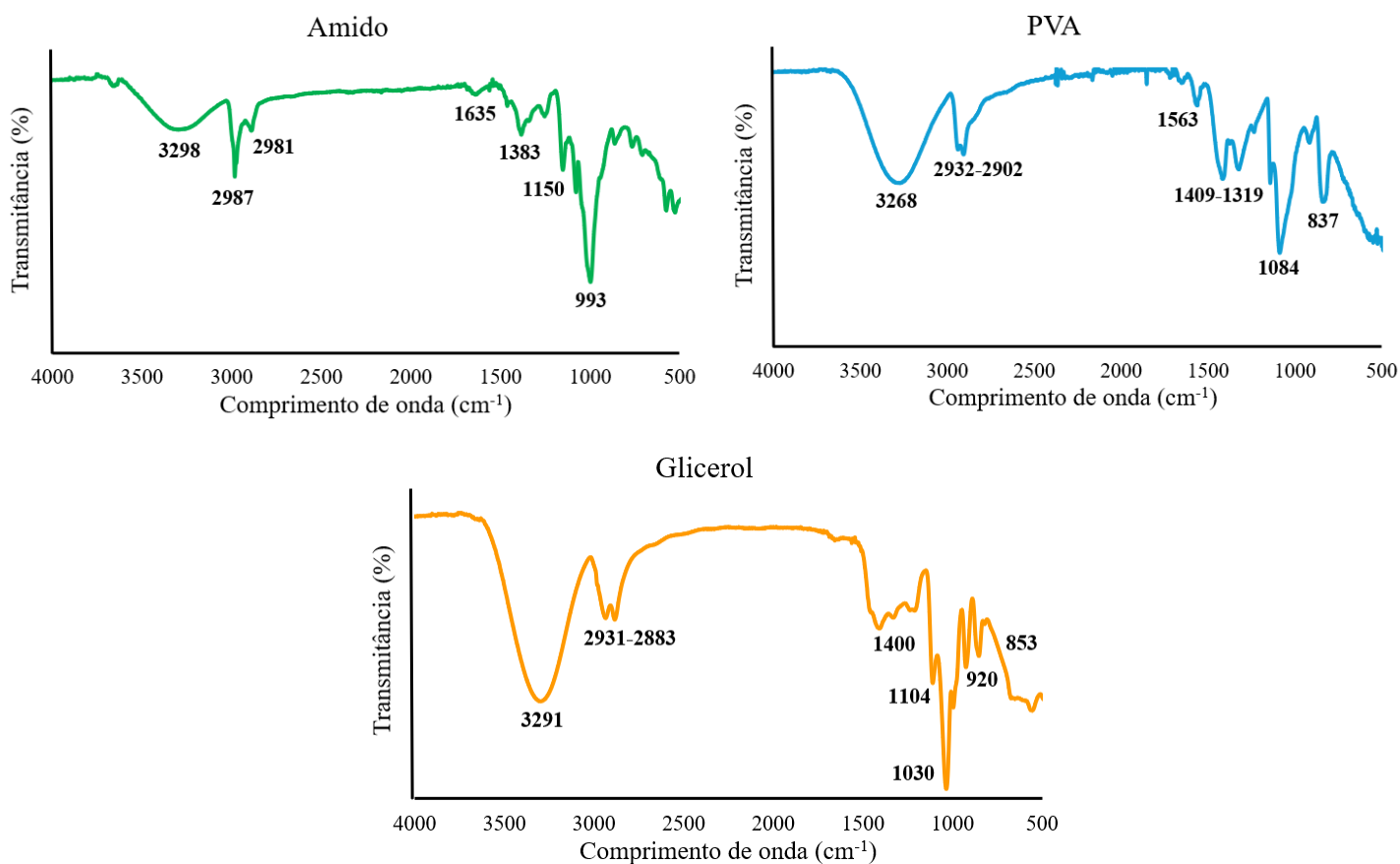
Figura 20. Microscopia de filmes de amido de feijão-caupi e PVA – superfície em ampliação de (a) 250 $\times$ e corte transversal em ampliações de (b) 2.500 $\times$ e (c) 5.000 $\times$



5.4.5. Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de infravermelho referente aos componentes amido de feijão-caupi, PVA e glicerol encontram-se dispostos na Figura 21. Pode-se dizer que a estrutura dessas moléculas é bastante diferente, visto que o glicerol é um poliol de baixo peso molecular, enquanto o amido e o PVA apresentam cadeias poliméricas com inúmeras unidades de repetição. Apesar disso, observam-se as mesmas ligações O-H, C-O, C-C e C-H nas moléculas (vide Figuras 2, 3 e 6), o que proporciona absorções nas mesmas regiões do espectro. Todavia, as intensidades relativas são bastante diferenciadas, podendo isto estar relacionado a absorções fortes e fracas, características das interações intra e intermoleculares desses componentes (PAVIA et al., 2010).

Figura 21. Espectros de FTIR para os componentes amido, glicerol e PVA

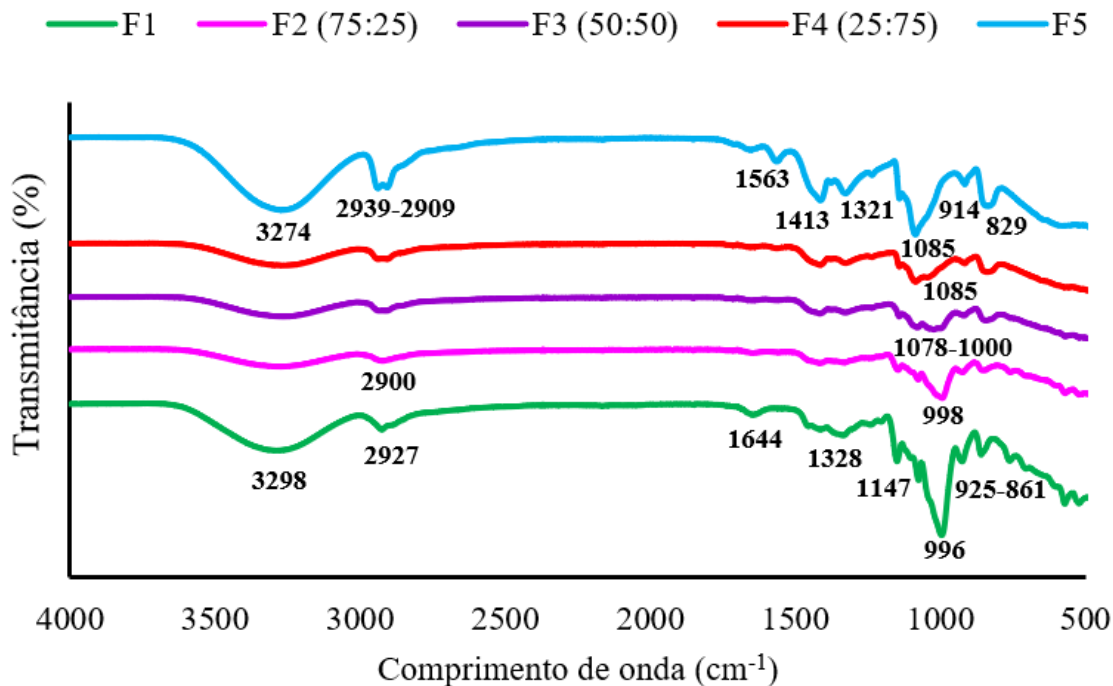


É possível observar-se bandas largas entre 3500-3000 cm^{-1} , provavelmente devido à presença de grupos O-H e às ligações de hidrogênio entre esses grupos. Geralmente, ligações O-H produzem bandas típicas na região de 3600 cm^{-1} , desde que não existam ligações de hidrogênio associadas. Nos casos em que grupos O-H participam de ligações de hidrogênio, ocorre um sinal mais amplo na região de 3600-3200 cm^{-1} . Ainda é possível observar a presença de bandas com picos mais finos entre 3000-2900 cm^{-1} , indicando que existem ligações simples C-H com estado de hibridização sp^3 , visto que ligações duplas produzem sinais em 3100 cm^{-1} e ligações triplas em 3300 cm^{-1} (KLEIN, 2017).

Na região à direita do espectro, a presença de bandas em 1563-1319 cm^{-1} pode estar relacionada com estiramentos assimétricos de grupos acetatos residuais (COO^-) após a hidrólise do PVA, que absorvem na região de 1618 cm^{-1} e com dobramentos CH_2 que absorvem próximo de 1423 cm^{-1} (KHAZAEI et al., 2021).

No espectro do glicerol, evidencia-se uma banda larga e de média intensidade na região de 1400 cm^{-1} , podendo-se supor que é devido a dobramentos de ligações C-O-H acopladas a vibrações de dobramento H-C-H que absorvem entre 1440-1220 cm^{-1} (PAVIA et al., 2010). A banda em 1030 cm^{-1} mais fina e intensa pode ser atribuída às ligações C-C e C-O do glicerol, que apresentam absorções típicas entre 1150-800 cm^{-1} (GUERRERO et al., 2010). O amido mostra uma banda de menor intensidade na região de 993 cm^{-1} , podem estar relacionadas às vibrações no anel de piranose das moléculas de glicose, que absorvem em 924,74 cm^{-1} , 854,78 cm^{-1} e 572,78 cm^{-1} (IMOISILI; JEN, 2023).

Figura 22. Espectros de FTIR para os filmes controles e *blends* de amido e PVA



Na Figura 22 é possível identificar em todas as formulações o estiramento O-H na região de 3300 cm^{-1} ; neste caso, a banda referente ao filme composto apenas por PVA (F5/0:100) é mais intensa, seguida da formulação composta apenas por amido (F1/100:0) de intensidade média, e das formulações *blends* F2 (75:25), F3 (50:50) e F4 (25:75), todas com baixa intensidade. Esta banda possui grande relevância na caracterização dos filmes, pois sugere a formação de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares entre os polímeros. Alguns autores relatam que grupos O-H livres absorvem fortemente em frequências entre $3650\text{--}3584\text{ cm}^{-1}$, mas quando existe um número considerável de ligações de hidrogênio, as bandas começam absorver em frequências mais baixas, sendo uma absorção bastante típica em 3333 cm^{-1} para estruturas poliméricas (ELIZONDO; SOBRAL; MENEGALLI, 2009).

Na região próxima de 2950 cm^{-1} observam-se bandas com menor intensidade, semelhantes às bandas presentes no espectro dos componentes (Figura 21), que podem ser atribuídas a estiramentos assimétricos de ligações C-H (JAYAKUMAR et al., 2019).

Na região à direita dos espectros, pode-se supor que a ocorrência de bandas mais intensas e pontiagudas próximas de 1000 cm^{-1} sejam causadas por estiramentos C-O, visto que essas bandas estão presentes nos espectros dos componentes discutidos acima.

5.4.6. Propriedades mecânicas

Para manter sua integridade e respectivas propriedades de barreira, os filmes destinados à conservação de alimentos devem ser capazes de suportar as tensões normais inerentes à sua aplicação, transporte e manuseamento destes produtos (GONTARD et al., 1994). Existem alguns fatores que podem influenciar as propriedades mecânicas, tais como umidade, espessura e o tipo de interações moleculares presentes na matriz polimérica (CUQ et al., 1996; ZAVAREZE et al., 2012). A Tabela 12 apresenta os parâmetros de resistência à tração e deformação na ruptura relacionados às propriedades mecânicas dos filmes elaborados.

Tabela 12. Propriedades mecânicas dos filmes de amido de feijão-caupi e PVA

Formulação	Espessura (mm)	Resistência (MPa)	Deformação (%)
F1 (100:0)	0,067 ± 0,011	8,08 ± 5,54 ^d	4,85 ± 2,33 ^d
F2 (75:25)	0,074 ± 0,008	13,82 ± 2,72 ^c	11,41 ± 9,51 ^d
F3 (50:50)	0,070 ± 0,007	15,73 ± 1,12 ^c	54,10 ± 20,92 ^c
F4 (25:75)	0,064 ± 0,010	20,64 ± 4,02 ^b	91,98 ± 28,78 ^b
F5 (0:100)	0,057 ± 0,006	29,84 ± 3,65 ^a	139,13 ± 22,71 ^a

*Resultados expressos em média ± desvio-padrão **Médias com letras diferentes diferem significativamente de acordo com Teste de Tukey e nível de significância 5%

Em relação à resistência, obtiveram-se valores mais baixos para os filmes compostos apenas de amido (8,08 MPa) e maiores valores para os filmes de PVA (29,84 MPa), havendo uma discrepância considerável entre essas duas formulações. Para as formulações das misturas de polímeros, F2 (75:25), F3 (50:50) e F4 (25:75), observa-se um aumento gradual na resistência destes filmes, ocorrendo numa faixa de variação entre 13,82-20,64 MPa. A resistência do filme de PVA obtida no presente estudo foi próxima da encontrada por Siddaramaiah, Raj e Somashekar (2004), cujo valor foi 26,28 MPa. Esses autores também estudaram filmes de PVA com a incorporação de amido de milho em proporções de PVA/amido de 100/0 até 90/10, porém, ao contrário da tendência observada no presente estudo, eles constataram manutenção da resistência dos filmes com a adição do amido, a qual foi atribuída

à formação de ligações de hidrogênio entre o amido e o PVA. Essa diferença entre as tendências pode estar relacionada às concentrações de amido, bem inferiores às utilizadas no presente estudo, assim como ao plastificante, o qual não foi utilizado pelos autores, mas que foi necessário neste estudo devido às maiores concentrações de amido nas misturas.

A deformação na ruptura apresentou uma faixa ampla de variação, sendo observado o menor valor para as formulações contendo apenas amido (4,85%) e o maior valor para as formulações contendo apenas PVA (139,13%). Essas propriedades podem estar associadas à estrutura do PVA, visto que este possui extensibilidade e flexibilidade molecular, o que também facilita as interações com outros polímeros. Deste modo, a melhoria na resistência dos filmes de amido pode ser atribuída às interações de grupos OH presentes no PVA com grupos OH das cadeias amiláceas, formando uma rede de empacotamento mais robusta (SIDDARAMAIAH; RAJ; SOMASHEKAR, 2004; WU et al., 2024).

O efeito plastificante do glicerol e do sorbitol foi comparado em filmes de amido de mandioca e feijão mungo, e relataram que os filmes plastificados com sorbitol apresentaram maior espessura e resistência à tração (VU; LUMDUBWONG, 2016). Em outro estudo, a deformação na ruptura aparentou ser maior para filmes adicionados de glicerol e menor para filmes com incorporação de sorbitol, mesmo em proporções constantes de amido e plastificante (TALJA et al., 2007). Ainda se relata que a incorporação de éster de lauril arginina na matriz amido-PVA possui um efeito plastificante capaz de melhorar a ductibilidade dos filmes, embora a resistência tenha sido ligeiramente diminuída (QIAO et al., 2024).

Deste modo, é possível supor que o glicerol tenha contribuído para potencializar a resistência e a ductibilidade do PVA nas formulações com amido, devido à sua capacidade de permear as cadeias poliméricas e maximizar a mobilidade molecular. Contudo, cabe apontar que a formulação contendo apenas PVA (F5/0:100) ainda apresentou o maior valor de resistência e deformação, estando consideravelmente acima das demais formulações e sugerindo que o PVA oferece um excelente reforço mecânico aos filmes.

5.4.7. Permeabilidade ao vapor de água

Em embalagens alimentícias, a sensibilidade à água é um fator fundamental para avaliar a aplicabilidade em determinados produtos. Neste sentido, baixos valores de permeabilidade ao vapor de água (PH₂O) conferem baixas taxas de transferência de umidade através da embalagem, podendo estender a vida útil do alimento e melhorar sua qualidade (SHARABY; SOLIMAN; KHALIL, 2024; TALJA et al., 2007).

Existem alguns fatores que podem influenciar as taxas de PH₂O, como a natureza hidrofílica dos componentes. Geralmente, os filmes contendo polissacarídeos possuem elevada hidrofílicidade, resultando numa fraca barreira à água, inviabilizando aplicações em diversos tipos de alimentos. Deste modo, poderia ocorrer migração de água para a embalagem e vice-versa, favorecendo o crescimento de microrganismos e mudanças sensoriais do alimento. As moléculas de água enfraquecem as ligações intermoleculares das cadeias poliméricas, permitindo a permeação do vapor pela superfície do filme (BAEK; KIM; SONG, 2019). Além disso, a presença de fissuras ou rachaduras na superfície do filme pode contribuir para aumentar os valores de PH₂O (NAZURAH; HANANI, 2017).

Tabela 13. Permeabilidade ao vapor de água dos filmes de amido de feijão-caupi e PVA

Formulação	Espessura (mm)	TPH ₂ O × 10 ⁵ (g água·s ⁻¹)	PH ₂ O × 10 ¹¹ (g·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹)
F1 (100:0)	0,065 ± 0,003	1,65 ± 0,09	12,02 ± 3,36 ^a
F2 (75:25)	0,074 ± 0,005	1,36 ± 0,05	11,79 ± 0,41 ^a
F3 (50:50)	0,066 ± 0,006	1,21 ± 0,36	10,74 ± 2,44 ^a
F4 (25:75)	0,078 ± 0,009	0,72 ± 0,26	8,23 ± 2,48 ^{a,b}
F5 (0:100)	0,066 ± 0,012	0,64 ± 0,24	4,30 ± 0,44 ^b

*Resultados expressos em média ± desvio-padrão **Médias com letras diferentes diferem significativamente de acordo com Teste de Tukey e nível de significância 5%

As formulações contendo maiores quantidades de amido (F1/100:0, F2/75:25 e F3/50:50) apresentaram os maiores valores de PH_2O , na ordem de $10^{-10} \text{ g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$, enquanto as formulações contendo mais PVA (F4/25:75 e F5/0:100) tiveram menores permeabilidades, na ordem de $10^{-11} \text{ g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$. Ainda se observa que o filme composto apenas por PVA apresentou a menor PH_2O ($4,30 \times 10^{-11} \text{ g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$), enquanto o filme somente de amido e aqueles com até 50% de amido tiveram os maiores valores ($10,74$ a $12,02 \times 10^{-11} \text{ g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$).

O decréscimo da PH_2O devido à adição de PVA pode ser interpretado pela interação e boa compatibilidade entre o amido e o PVA. Sabe-se que as cadeias poliméricas de amido e PVA interagem entre si por incontáveis ligações de hidrogênio; dessa forma, se ambos os polímeros estão conectados por grupos OH a afinidade pelas moléculas de água ao redor reduz significativamente, alterando os valores de permeabilidade (WU et al., 2024). Os valores de permeabilidade ao vapor de água em filmes de amido de mandioca e PVA obtidos por esses autores são comparáveis aos determinados no presente estudo. Em relação a filmes constituídos por amido, Talja et al. (2007) determinaram permeabilidades ao vapor de água para filmes à base de amido de batata na ordem de $10^{-11} \text{ g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$, inferiores à encontrada no presente estudo. A adição de baixas quantidades de glicerol (20%) nas formulações diminui a permeabilidade, o que foi atribuído à formação de ligações de hidrogênio entre os dois componentes, porém, maiores quantidades (40%) exerceram um efeito contrário.

García, Martino e Zaritzky (2000) também determinaram permeabilidade ao vapor de água em filmes de amido de milho, encontrando valor três vezes maior que o do presente trabalho quando o filme não continha plastificante. Com adição de glicerol, esse valor caiu para $2,57 \times 10^{-10} \text{ g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$. Por outro lado, filmes de amido de feijão-caupi preparados com adição de sorbitol apresentaram valores maiores de permeabilidade ao vapor de água, cujo valor médio foi $2,12 \times 10^{-9} \text{ g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ (BAEK; KIM; SONG, 2019).

5.4.8. Permeabilidade ao oxigênio

As propriedades de barreira à gases são importantes para filmes poliméricos destinados às embalagens, considerando-se que a deterioração de alimentos acontece através de processos oxidativos na presença de O_2 . Deste modo, é imprescindível que sejam controladas as trocas gasosas da embalagem com a atmosfera externa e, conseqüentemente, que entrem em contato direto com o produto (CUQ; GONTARD; GUILBERT, 1998; OLIVEIRA FILHO et al., 2024).

Geralmente, os filmes elaborados à base de proteínas apresentam baixas propriedades de barreira ao O₂. De forma contrária, filmes elaborados por materiais que propiciam a formação de ligações de hidrogênio costumam apresentar melhor resistência à passagem deste gás (FAKHOURI, 2002). Tais características direcionam aplicações, visto que se pode desejar uma maior permeabilidade à gases, principalmente CO₂, quando são destinados para conservação de frutas e vegetais frescos, ou pode-se desejar menores permeabilidades, caso sejam destinados à proteção de alimentos suscetíveis à oxidação (GUILBERT; GONTARD; CUQ, 1995).

Tabela 14. Permeabilidade ao oxigênio dos filmes de amido de feijão-caupi e PVA

Formulação	Espessura (mm)	TPO ₂ (mL·mm·m ⁻² ·dia ⁻¹ · atm ⁻¹)	PO ₂ × 10 ¹⁸ (g·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹)
F1 (100:0)	0,055 ± 0,007	0,018 ± 0,002	2,94 ± 0,40 ^{c,d}
F2 (75:25)	0,050 ± 0,000	0,136 ± 0,001	22,19 ± 0,09 ^a
F3 (50:50)	0,050 ± 0,000	0,070 ± 0,005	11,42 ± 0,82 ^b
F4 (25:75)	0,070 ± 0,000	0,027 ± 0,002	4,40 ± 0,26 ^c
F5 (0:100)	0,050 ± 0,000	0,007 ± 0,002	1,14 ± 0,30 ^d

*Resultados expressos em média ± desvio-padrão **Médias com letras diferentes diferem significativamente de acordo com Teste de Tukey e nível de significância 5%

Dentre os aspectos positivos da incorporação de PVA na matriz polimérica, destaca-se uma eficiente barreira à gases como O₂ (ABDULLAH et al., 2019), o que fica bastante evidenciado pela menor PO₂ característica da formulação F5 (0:100). A formulação contendo maior concentração de amido e menor concentração de PVA (F2/75:25) mostrou uma PO₂ relativamente superior aos demais filmes ($22,19 \times 10^{-18}$ g·m⁻¹·s⁻¹·Pa⁻¹), o que pode estar relacionado à maior quantidade de poros e heterogeneidade percebida nesse filme ao incorporar o PVA na matriz polimérica (tópico 5.4.4.). Esse valor, contudo, é reduzido praticamente à

metade ao incorporar-se mais PVA na formulação F3/50:50 ($11,41 \times 10^{-18} \text{ g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$), apresentando um decréscimo maior ainda na formulação F4/25:75 ($4,40 \times 10^{-18} \text{ g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$), onde o acréscimo de PVA em relação ao amido é máximo.

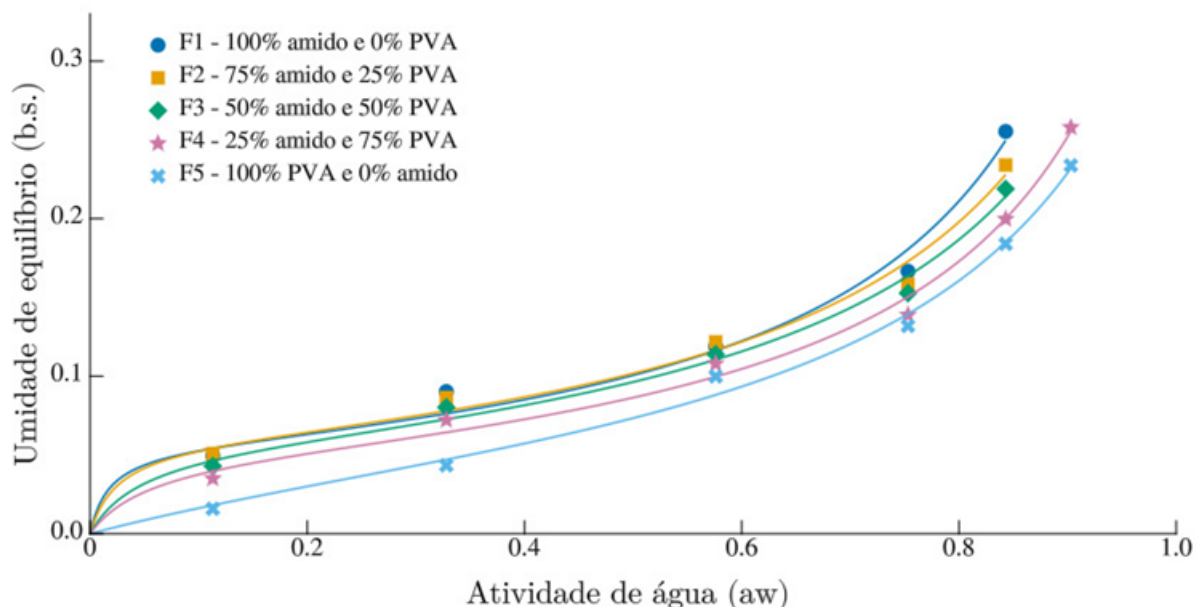
Patil et al. (2021) avaliaram a composição de filmes de amido de milho e glicerol (em concentração constante) adicionados de PVA em concentrações variadas, e observaram que as menores taxas de PO_2 estavam associadas aos filmes puros de amido e PVA. Conforme a concentração de PVA era aumentada, a PO_2 diminuía até obter-se um valor mínimo, sendo este referente ao filme composto apenas por PVA. Tais características podem ser associadas às inúmeras ligações de hidrogênio formadas ao longo das cadeias de amido e PVA, criando regiões polares na estrutura e dificultando a permeação de moléculas de O_2 , implicando numa redução da PO_2 .

5.4.9. Isotermas de sorção

As isotermas de sorção são extremamente relevantes para modelar o processamento e armazenamento de alimentos (GABAS; MENEGALLI; TELIS-ROMERO, 2000). Possuem particular importância nos processos de desidratação, garantindo viabilidade econômica, segurança microbiológica e preservação de características sensoriais (MCLAUGHLIN; MAGEE, 1998; MENKOV, 2000). As propriedades termodinâmicas de sorção de água ainda podem contribuir para elucidar as interações da água com o alimento e a influência sobre sua estabilidade, como taxas de oxidação de substâncias que o compõem (BERISTAIN; AZUARA; VERNON-CARTER, 2002).

O amido e o PVA possuem natureza hidrofílica, com tendência crescente a se associar com a água conforme a umidade relativa aumenta, sendo que o amido é capaz de reter maior quantidade de água que o PVA com elevado grau de hidrólise. Deste modo, o teor de umidade presente em filmes compostos de amido pode influenciar suas propriedades físicas e de permeabilidade (MALI et al., 2005). A Figura 23 mostra a umidade de equilíbrio dos filmes elaborados em função de diferentes atividades de água, a 25 °C, comparando os dados experimentais com as curvas teóricas ajustadas de acordo com o modelo de GAB.

Figura 23. Isotermas de sorção de filmes de amido de feijão-caupi e PVA a 25 °C



Pode-se observar que todas as formulações tiveram um comportamento semelhante com aumento da umidade frente a maiores valores de atividade de água. Entretanto, apenas as isotermas de filmes com amido apresentaram comportamento sigmoidal característico desse componente, cujo ombro típico devido à adsorção de água em baixas umidades de equilíbrio decresceu conforme a proporção de PVA nos filmes foi aumentada (MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2009). Por outro lado, o filme composto apenas por PVA (F5/0:100) mostrou uma menor adsorção de água, especialmente abaixo de 0,4.

A Tabela 15 apresenta os parâmetros do modelo de GAB e a eficiência do ajuste do modelo aos dados experimentais. Foram obtidos excelentes ajustes, com valores de $R^2 \geq 0,982$ e erro relativo médio inferior à 10% para todas as formulações, indicando uma boa eficiência de ajuste para fins práticos (AL-MUHTASEB; MCMINN; MAGEE, 2004). Entretanto, apesar do modelo de GAB representar bem a isoterma do filme de PVA puro, suas constantes não satisfazem plenamente os requisitos de Lewicki (1997), que estabelece que elas devem estar dentro das faixas de valores ($0,24 < K \leq 1$) e ($5,67 \leq C \leq \infty$) para que a equação seja sigmoidal ou que a monocamada seja estimada com um erro no máximo de 15,5%.

Tabela 15. Parâmetros relacionados ao modelo de GAB, R^2 e P(%)

Formulação	X_m	C	K	R^2	P (%)
F1 (100:0)	0,055	62,967	0,926	0,982	7,546
F2 (75:25)	0,058	43,219	0,885	0,982	6,462
F3 (50:50)	0,057	24,927	0,875	0,988	5,937
F4 (25:75)	0,051	21,134	0,890	0,991	6,857
F5 (0:100)	0,057	3,757	0,855	0,994	6,923

De modo geral, as formulações contendo mais amido apresentaram maiores valores de umidade, independentemente da faixa de a_w considerada. A elevada higroscopicidade dos filmes de amido e sua composição química favoreceram o crescimento microbiano à UR 90% nas formulações com maior concentração de amido, isto é, F1 (100:0), F2 (75:25) e F3 (50:50).

A presença de plastificantes pode contribuir para mais sítios de adsorção de água. Deste modo, o caráter hidrofílico do glicerol contribuiria para aumentar a higroscopicidade dos filmes de amido (MALI et al., 2005). Para altos valores de umidade relativa, ocorre uma diminuição das ligações de hidrogênio entre amido-glicerol e amido-amido, implicando no aumento de ligações de hidrogênio entre amido-água e glicerol-água, causando o inchaço e o enfraquecimento destes filmes (TALJA et al., 2007).

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Pela metodologia de extração do amido de feijão-caupi, obteve-se um amido puro e com baixos valores de cinzas, proteínas e lipídios. A microscopia evidenciou grânulos de amido uniformizados, sem pontos de fissura e deformações, confirmando o elevado teor de pureza e eficiência no processo de extração. Conforme esperado, o padrão de raios-X e o índice de cristalinidade foram típicos para amido nativo proveniente de leguminosas, considerando-se possíveis diferenças na origem, formas de cultivo e amadurecimento do grão. As propriedades de pasta mostraram valores relativamente altos de viscosidade, tendência à retrogradação e temperatura de pasta. Além disso, o teor de amilose e a fração de amido resistente foram bastante expressivos, e tais características evidenciam um forte potencial do amido de feijão-caupi para aplicações na indústria alimentícia, seja para incorporar formulações enquanto aditivo ou destinado à elaboração de filmes e revestimentos para embalagens.

Na elaboração dos filmes de amido de feijão-caupi e PVA, observou-se uniformidade na espessura e aspectos visuais homogêneos, sem presença de rachaduras e outras deformações na superfície que poderiam danificar sua integridade. Os espectros de raios-X evidenciaram diferenças substanciais entre o filme composto por amido (F1/100:0) e o composto apenas por PVA (F5/0:100), sugerindo que a amorfização parcial dos grânulos de amido durante o preparo de sua solução conferiu menor cristalinidade aos filmes, enquanto o PVA conferiu maior cristalinidade. Os espectros de FTIR dos filmes mostraram a maioria das bandas nas mesmas regiões, sendo que os filmes que continham amido e PVA apresentaram menores intensidades de bandas características de ligações de grupos hidroxila, indicando interações entre os dois polímeros através de ligações de hidrogênio. A morfologia também demonstra a compatibilidade entre os polímeros, exibindo um aspecto homogêneo e contínuo nas imagens microscópicas das superfícies.

A capacidade de sorção de água indicou maior higroscopicidade para formulações contendo mais amido. Em geral, as solubilidades foram baixas, com exceção do filme composto apenas por PVA (F5/0:100). As permeabilidades ao vapor de água diminuíram conforme a proporção de PVA aumentou nos filmes. As permeabilidades ao oxigênio foram excelentes em todos os filmes, sendo que os menores valores foram observados nas formulações *blends* F3 (50:50) e F4 (25:75). A resistência à tração e a deformação na ruptura aumentaram conforme o PVA foi adicionado na matriz polimérica, evidenciando que o PVA pode melhorar consideravelmente a resistência e a flexibilidade de filmes à base de amido.

Considerando-se conjuntamente a resistência mecânica e as permeabilidades ao vapor de água e ao oxigênio, é possível afirmar que a combinação de amido de feijão-caupi e PVA possui potencial na elaboração de filmes biodegradáveis destinados à conservação de alimentos, sendo que as formulações F3 (50:50) e F4 (25:75) apresentaram um desempenho levemente superior ao filme com menor teor de PVA, isto é, F2 (75:25).

PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Em relação ao amido de feijão-caupi, sugere-se investigar suas potencialidades como aditivo alimentar, principalmente em produtos que são adicionados de amido modificado, como pães, molhos de tomate, requeijão, iogurtes, bebidas lácteas, dentre outros. Existe uma demanda crescente para atender as exigências de consumidores que buscam alimentos naturais, funcionais e que não ofereçam riscos à saúde. Neste cenário, a substituição de amidos modificados pelo amido de feijão-caupi pode ser uma alternativa viável, inclusive para aplicações em alimentos *plant-based*.

Para os filmes elaborados de amido de feijão-caupi e PVA sugere-se que seja feito um estudo sobre a aplicabilidade destes filmes, avaliando-se a conservação de alimentos que possuem baixos teores de água e maior susceptibilidade à oxidação lipídica como, por exemplo, frutas desidratadas e oleaginosas. Além disso, sugere-se incorporar substâncias bioativas aos filmes e avaliar sua funcionalidade na conservação de alimentos.

REFERÊNCIAS

AACC. Approved methods of the American Association of Cereal Chemists. Saint Paul, MN: **American Association of Cereal Chemists**, 2000.

ABDOLLAHI, M.; REZAEI, M.; FARZI, G. Improvement of active chitosan film properties with rosemary essential oil for food packaging. **International journal of food science & technology**, v. 47, n. 4, p. 847-853, 2012.

ABDULLAH, Z. W.; DONG, Y.; HAN, N.; LIU, S. Water and gas barrier properties of polyvinyl alcohol (PVA)/starch (ST)/glycerol (GL)/halloysite nanotube (HNT) bionanocomposite films: Experimental characterisation and modelling approach. **Composites Part B: Engineering**, v. 174, p. 107033, 2019.

ABEBE, B. K.; ALEMAYEHU, M. T. A review of the nutritional use of cowpea (*Vigna unguiculata* L. Walp) for human and animal diets. **Journal of Agriculture and Food Research**, p. 100383, 2022.

ABEDI-FIROOZJAH, R.; CHABOOK, N.; ROSTAMI, O.; HEYDARI, M.; KOLAHDOUZ-NASIRI, A.; JAVANMARDI, F.; ABDOLMALEKI, K.; KHANEGHAH, A. M. PVA/starch films: An updated review of their preparation, characterization, and diverse applications in the food industry. **Polymer testing**, v. 118, p. 107903, 2023.

ABU, J. O.; DUODU, K. G.; MINNAAR, A. Effect of γ -irradiation on some physicochemical and thermal properties of cowpea (*Vigna unguiculata* L. Walp) starch. **Food Chemistry**, v. 95, n. 3, p. 386-393, 2006.

ACEVEDO, B. A.; VILLANUEVA, M.; CHAVES, M. G.; AVANZA, M. V.; RONDA, F. Modification of structural and physicochemical properties of cowpea (*Vigna unguiculata*) starch by hydrothermal and ultrasound treatments. **Food Hydrocolloids**, v. 124, p. 107266, 2022.

ADEBOOYE, O. C.; SINGH, V. Physico-chemical properties of the flours and starches of two cowpea varieties (*Vigna unguiculata* (L.) Walp). **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 9, n. 1, p. 92-100, 2008.

AL-MUHTASEB, A. H.; MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Water sorption isotherms of starch powders. Part 1: mathematical description of experimental data. **Journal of food Engineering**, v. 61, n. 3, p. 297-307, 2004.

AMADO, L. R.; SILVA, K. S.; MAURO, M. A. Effects of interactions between soy protein isolate and pectin on properties of soy protein-based films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 21, p. 48732, 2020.

AMBIGAIPALAN, P.; HOOVER, R.; DONNER, E.; LIU, Q.; JAISWAL, S.; CHIBBAR, R.; NANTANGA, K. K. M.; SEETHARAMAN, K. Structure of faba bean, black bean and pinto bean starches at different levels of granule organization and their physicochemical properties. **Food Research International**, v. 44, n. 9, p. 2962-2974, 2011.

ANNISON, G.; TOPPING, D. L. Nutritional role of resistant starch: chemical structure vs physiological function. **Annual review of nutrition**, v. 14, n. 1, p. 297-320, 1994.

AOAC. Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists. In: W. Horwitz (Ed.), Method 926.12 (Chapter 33, pp. 5). Arlington: A.O.A.C, 1995.

APRIYANTO, A.; COMPART, J.; FETTKE, J. A review of starch, a unique biopolymer–structure, metabolism and *in planta* modifications. **Plant Science**, v. 318, p. 111223, 2022.

ARANHA, I. B.; LUCAS, E. F. Poli (álcool vinílico) modificado com cadeias hidrocarbônicas: avaliação do balanço hidrófilo/lipófilo. **Polímeros**, v. 11, p. 174-181, 2001.

ASHORI, A.; BAHRAMI, R. Modification of physico-mechanical properties of chitosan-tapioca starch blend films using nano graphene. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 53, n. 3, p. 312-318, 2014.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D882-12**: Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting, West Conshohocken, PA, 2012.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E96-95**: Standard test methods of water vapor transmission of materials. In: Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1995.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM F1927-20**: Standard test method for determination of oxygen gas transmission rate, permeability and performance at controlled relative humidity through barrier materials using a coulometric detector. West Conshohocken, PA, 2020.

BAEK, S. K.; KIM, S.; SONG, K. B. Cowpea starch films containing maqui berry extract and their application in salmon packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 22, p. 100394, 2019.

BANGAR, S. P.; WHITESIDE, W.S.; ASHOGBON, A.O.; KUMAR, M. Recent advances in thermoplastic starches for food packaging: A review. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 30, p. 100743, 2021.

BASHIR, K.; AGGARWAL, M. Physicochemical, structural and functional properties of native and irradiated starch: a review. **Journal of food science and technology**, v. 56, n. 2, p. 513-523, 2019.

BELLELLI, M.; LICCIARDELLO, F.; PULVIRENTI, A.; FAVA, P. Properties of poly (vinyl alcohol) films as determined by thermal curing and addition of polyfunctional organic acids. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 18, p. 95-100, 2018.

BERISTAIN, C. I.; AZUARA, E.; VERNON-CARTER, E. J. Effect of water activity on the stability to oxidation of spray-dried encapsulated orange peel oil using mesquite gum (*Prosopis juliflora*) as wall material. **Journal of food science**, v. 67, n. 1, p. 206-211, 2002.

BETANCUR-ANCONA, D.; GALLEGOS-TINTORÉ, S.; CHEL-GUERRERO, L. Wet-fractionation of *Phaseolus lunatus* seeds: partial characterization of starch and protein. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 84, n. 10, p. 1193-1201, 2004.

BORTOLATTO, R.; BITTENCOURT, P. R. S.; YAMASHITA, F. Biodegradable starch/polyvinyl alcohol composites produced by thermoplastic injection containing cellulose extracted from soybean hulls (*Glycine max* L.). **Industrial Crops and Products**, v. 176, p. 114383, 2022.

BURRELL, M. M. Starch: the need for improved quality or quantity—an overview. **Journal of Experimental Botany**, v. 54, n. 382, p. 451-456, 2003.

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

CANO-CHAUCA, M.; STRINGHETA, P. C.; RAMOS, A. M.; CAL-VIDAL, J. Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 6, n. 4, p. 420-428, 2005.

ÇAY, A.; KUMBASAR, P. A.; KESKIN, Z.; AKDUMAN, Ç.; ÜRKMEZ, A. S. Crosslinking of poly (vinyl alcohol) nanofibres with polycarboxylic acids: biocompatibility with human skin keratinocyte cells. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 20, p. 12098-12108, 2017.

CHAN, L.W.; HAO, J.S.; HENG, P.W.S. Evaluation of permeability and mechanical properties of composite polyvinyl alcohol films. **Chemical and pharmaceutical bulletin**, v. 47, n. 10, p. 1412-1416, 1999.

CHENG, H.; CHEN, L.; MCCLEMENTS, D. J.; YANG, T.; ZHANG, Z.; REN, F.; MIAO, M.; TYAN, Y.; JIN, Z. Starch-based biodegradable packaging materials: a review of their preparation, characterization and diverse applications in the food industry. **Trends in Food Science & Technology**, v. 114, p. 70-82, 2021.

CHIELLINI, E.; CORTI, A.; D'ANTONE, S.; SOLARO, R. Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials. **Progress in Polymer science**, v. 28, n. 6, p. 963-1014, 2003.

CHINMA, C. E.; ABU, J. O.; JAMES, S.; IHEANACHO, M. Chemical, functional and pasting properties of defatted starches from cowpea and soybean and application in stiff porridge preparation. **Nigerian Food Journal**, v. 30, n. 2, p. 80-88, 2012.

CHOKBORIBAL, J.; NANTACHAI, T.; JONGNIMITPHAIBOON, K.; CHUMPRASERT, S.; SUCHAIYA, V. Tapioca starch/PVA plastic films with water hyacinth powder: enhanced stability in direct contact with moisture. **Materials Today: Proceedings**, v. 65, p. 2380-2388, 2022.

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

COSTA, D. M. A.; SANTOS, A. F.; SILVA, E. D.; SILVA, I. A. Desenvolvimento e caracterização de filmes à base de amido de feijão macáçar (*Vigna unguiculata* (L.) Wap). **Holos**, v. 7, p. 2-16, 2017.

COSTA, D. M. A.; SILVA, L. A.; LIMA, M. T. J. Caracterização de blendas de amido de feijão macáçar, quitosana e glicerol. **Holos Environment**, v. 18, n. 2, p. 207-226, 2018.

CUQ, B.; GONTARD, N.; GUILBERT, S. Proteins as agricultural polymers for packaging production. **Cereal Chemistry**, v. 75, n. 1, p. 1-9, 1998.

CUQ, B.; GONTARD, N.; CUQ, J. L.; GUILBERT, S. Rheological model for the mechanical properties of myofibrillar protein-based films. **Journal Agriculture Food Chemical**, v. 44, p. 1116-1122, 1996.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K.L.; FENNEMA, O.R. **Química de Alimentos de Fennema**. 4ª edição. Porto Alegre: Artmed, 2010. p.108-109.

DEMERLIS, C. C.; SCHONEKER, D. R. Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA). **Food and Chemical Toxicology**, v. 41, n. 3, p. 319-326, 2003.

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

DU, S. K.; JIANG, H.; AI, Y.; JANE, J. L. Physicochemical properties and digestibility of common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 108, p. 200-205, 2014.

EL FAKI, H. A.; DESIKACHAR, H. S. R.; PARAMAHANS, S. V.; THARANATHA, R. N. Physico-chemical characteristics of starches from chick pea, cow pea and horse gram. **Starch-Stärke**, v. 35, n. 4, p. 118-122, 1983.

ELIZONDO, N. J.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C. Development of films based on blends of Amaranthus cruentus flour and poly (vinyl alcohol). **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 4, p. 592-598, 2009.

EMBRAPA. **Feijão-caupi**. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2008, p.13.

EMBRAPA. **Perfil viscoamilográfico de amidos isolados de híbridos de milho**. Minas Gerais: Embrapa Milho e Sorgo, 2021, p.13.

EMBRAPA. **Teor e caracterização do amido de genótipos de mandioca em diferentes idades de colheita**. Bahia: Embrapa Mandioca e Fruticultura, 2023, p.23.

ENGLYST, H. N.; KINGMAN, S. M.; CUMMINGS, J. H. Classification and measurement of nutritionally important starch fractions. **European journal of clinical nutrition**, v. 46, p. S33-50, 1992.

FAKHOURI, F. M. **Coberturas comestíveis aplicadas na preservação de goiabas *in natura* (*Psidium guajava* L.)**. 2002. 129 f. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição – Área de Nutrição Aplicada à Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

FARIA, F. O.; VERCELHEZE, A. E. S.; MALI, S. Propriedades físicas de filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca, álcool polivinílico e montmorilonita. **Química Nova**, v. 35, p. 487-492, 2012.

FIGUEROA, A. M.; LACERDA, L. G.; SCHNITZLER, E.; DEMIATE, I. M. Caracterização das propriedades de pasta e térmicas de amidos de feijão branco, carioca, fradinho e preto. **Brazilian Journal of Thermal Analysis**, v. 4, n. 3, p. 12-16, 2015.

FIGUEROA, A. M. **Caracterização de amidos obtidos de diferentes feijões e sua aplicação em filmes biodegradáveis**. 2016. 101 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2016.

FRANCO, C. M. L.; WONG, K. S.; YOO, S.; JANE, J. Structural and functional characteristics of selected soft wheat starches. **Cereal Chemistry**, St. Paul, v. 79, n. 2, p. 243-248, 2002.

GABAS, A. L.; MENEGALLI, F. C.; TELIS-ROMERO, J. Water sorption enthalpy-entropy compensation based on isotherms of plum skin and pulp. **Journal of food science**, v. 65, n. 4, p. 680-680, 2000.

GADHAVE, R. V.; MAHANWAR, P. A.; GADEKAR, P. T.; KASBE, P. S. A study on the effect of starch–polyvinyl alcohol blends by addition of citric acid and boric acid for enhancement in performance properties of polyvinyl acetate-based wood adhesive. **Journal of the Indian Academy of Wood Science**, v. 17, p. 9-20, 2020.

GALLANT, D. J.; BOUCHET, B.; BULÉON, A.; PÉREZ, S. Physical characteristics of starch granules and susceptibility to enzymatic degradation. **European Journal of Clinical Nutrition**, v. 46, n. 2, p. 3-16, 1992.

GALUS, S.; LENART, A. Development and characterization of composite edible films based on sodium alginate and pectin. **Journal of Food Engineering**, v. 115, n. 4, p. 459-465, 2013.

GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Lipid addition to improve barrier properties of edible starch-based films and coatings. **Journal of Food Science**, v. 65, n. 6, p. 941-944, 2000.

GONTARD, N.; DUCHEZ, C.; CUQ, J. L.; GUILBERT, S. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 29, n. 1, p. 39-50, 1994.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J.L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 1, p. 206-211, 1993.

GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. **Journal of Research of the National Bureau of Standards - A Physics and Chemistry**, v. 81A, n. 1, p. 89-96, 1977.

GUERRERO, P.; RETEGI, A.; GABILONDO, N.; DE LA CABA, K. Mechanical and thermal properties of soy protein films processed by casting and compression. **Journal of Food Engineering**, v. 100, n. 1, p. 145-151, 2010.

GUILBERT, S.; GONTARD, N.; CUQ, B. Technology and applications of edible protective films. **Packaging Technology and Science**, v. 8, n. 6, p. 339-346, 1995.

HAGHIGHI, H.; LEUGOUE, S. K.; PFEIFER, F.; SIESLER, H. W.; LICCIARDELLO, F.; FAVA, P.; PULVIRENTI, A. Development of antimicrobial films based on chitosan-polyvinyl alcohol blend enriched with ethyl lauroyl arginate (LAE) for food packaging applications. **Food Hydrocolloids**, v. 100, p. 105419, 2020.

HENNING, F. G.; ITO, V. C.; DEMIATE, I. M.; LACERDA, L. G. Non-conventional starches for biodegradable films: A review focussing on characterisation and recent applications in food packaging. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, v. 4, p. 100157, 2022.

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

HOU, X.; WANG, H.; SHI, Y.; YUE, Z. Recent advances of antibacterial starch-based materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 302, p. 120392, 2023.

HUANG, J.; SCHOLS, H.A.; SOEST, J. J. G. V.; JIN, Z.; SULMANN, E.; VORAGEN, A. G. J. Physicochemical properties and amylopectin chain profiles of cowpea, chickpea and yellow pea starches. **Food Chemistry**, v. 101, n. 4, p. 1338-1345, 2007.

IMOISILI, P. E.; JEN, T. C. Synthesis and characterization of bioplastic films from potato peel starch; effect of glycerol as plasticizer. **Materials Today: Proceedings**, 2023.

IRFAN, T. N. M.; GEORGE, T. S.; ABIDH, K. M. S.; PRAKASH, S.; KANOTH, B. P.; GEORGE, N.; BALACHANDRAKURUP, V.; DOMINIC, C. D. M.; NAIR, A. B. Waste paper as a viable sustainable source for cellulosic extraction by chlorine free bleaching and acid hydrolysis method for the production of PVA-starch/cellulose based biocomposites. **Materials Today: Proceedings**, 2023.

ISOTTON, F. S. **Desenvolvimento e caracterização de filmes de amido de milho eterificado com plastificante glicerol, sorbitol e poli (álcool vinílico)**. 2013. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2013.

JANSSON, A.; THUVANDER, F. Influence of thickness on the mechanical properties for starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 4, p. 499-503, 2004.

JAYAKUMAR, A.; HEERA, K. V.; SUMI, T. S.; JOSEPH, M.; MATHEW, S.; PRAVEEN, G.; NAIR, I. C.; RADHAKRISHNAN, E. K. Starch-PVA composite films with zinc-oxide nanoparticles and phytochemicals as intelligent pH sensing wraps for food packaging application. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 136, p. 395-403, 2019.

JAYARATHNA, S.; ANDERSSON, M.; ANDERSSON, R. Recent advances in starch-based blends and composites for bioplastics applications. **Polymers**, v. 14, n. 21, p. 4557, 2022.

JAYASEKARA, R.; HARDING, I.; BOWATER, I.; CHRISTIE, G. B. Y.; LONERGAN, G.T. Preparation, surface modification and characterisation of solution cast starch PVA blended films. **Polymer Testing**, v. 23, n. 1, p. 17-27, 2004.

JIANG, S.; QIAO, C.; LIU, R.; LIU, Q.; XU, J.; YAO, J. Structure and properties of citric acid cross-linked chitosan/poly (vinyl alcohol) composite films for food packaging applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 312, p. 120842, 2023.

KAPTSO, G. K.; NJINTANG, N.Y.; NGUEMTCHOUIN, M.G.M.; AMUNGWA, A.F.; SCHER, J.; HOUNHOUIGAN, J.; MBOFUNG, C.M.F. Characterization of morphology and structural and thermal properties of legume flours: cowpea (*Vigna unguiculata* L. Walp) and bambara groundnut (*Vigna subterranea* L. Verdc.) varieties. **International Journal of Food Engineering**, v. 12, n. 2, p. 139-152, 2016.

KASAVAN, S.; YUSOFF, S.; FAKRI, M.F.R.; SIRON, R. Plastic pollution in water ecosystems: a bibliometric analysis from 2000 to 2020. **Journal of Cleaner Production**, v. 313, p. 127946, 2021.

KASEMSUWAN, T.; JANE, J.; SCHNABLE, P.; STINARD, P.; ROBERTSON, D. Characterization of the dominant mutant amylose-extender (AEL-5180) maize starch. **Cereal Chemistry**, v. 72, n. 5, p.457-464, 1995.

KHAN, S. A.; RAHMAN, A.; IBRAHIM, F. B. D. A. The impact of film thickness on the properties of ZnO/PVA nanocomposite film. **Materials Research Express**, v. 8, n. 7, p. 075002, 2021.

KHAZAEI, A.; NATEGHI, L.; ZAND, N.; OROMIEHIE, A.; GARAVAND, F. Evaluation of physical, mechanical and antibacterial properties of pinto bean starch-polyvinyl alcohol biodegradable films reinforced with cinnamon essential oil. **Polymers**, v. 13, n. 16, p. 2778, 2021.

KIM, Y.; WOO, K. S.; CHUNG, H. J. Starch characteristics of cowpea and mungbean cultivars grown in Korea. **Food Chemistry**, v. 263, p. 104-111, 2018.

KITIC, D.; JARDIM, D. C. P.; FAVETTO, G. J.; RESNIK, S. L.; CHIRIFE, J. Theoretical prediction of the water activity of standard saturated salt solutions at various temperatures. **Journal of Food Science**, v. 51, n. 4, p. 1037-1041, 1986.

KLEIN, D. **Organic Chemistry**. 3^a edition. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2017. p. 609.

KOCH, K.; GILLGREN, T.; STADING, M.; ANDERSSON, R. Mechanical and structural properties of solution-cast high-amylose maize starch films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 46, n. 1, p. 13-19, 2010.

KUMAR, A.; SOOD, A.; HAN, S. S. Poly (vinyl alcohol)-alginate as potential matrix for various applications: a focused review. **Carbohydrate Polymers**, v. 277, p. 118881, 2022.

LEWICKI, P. P. The applicability of the GAB model to food water sorption isotherms. **International journal of food science & technology**, v. 32, n. 6, p. 553-557, 1997.

LIM, J.; AHN, Y.; KIM, J. Optimal sorting and recycling of plastic waste as a renewable energy resource considering economic feasibility and environmental pollution. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 169, p. 685-696, 2023.

LIMA, K. O.; BIDUSKI, B.; SILVA, W. M. F.; FERREIRA, S. M.; MONTENEGRO, L. M. P.; DIAS, A. R. G.; BIANCHINI, D.; Incorporation of tetraethylorthosilicate (TEOS) in biodegradable films based on bean starch (*Phaseolus vulgaris*). **European Polymer Journal**, v. 89, p. 162-173, 2017.

LIU, X.; CHEN, L.; DONG, Q.; WANG, Z.; ZHANG, D.; HE, J.; YE, Y.; ZHOU, J.; ZHU, W.; HU, Z.; DIN, Z. U.; MA, T.; DING, W.; CAI, J. Emerging starch composite nanofibrous films for food packaging: facile construction, hydrophobic property, and antibacterial activity enhancement. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 222, p. 868-879, 2022.

LOMAURO, C. J.; BAKSHI, A. S.; LABUZA, T. P. Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part I: Fruit, vegetable and meat products. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, v. 18, n. 2, p. 111-117, 1985.

LOS, F. G. B.; CHEZINI, A.; PIROSKI, C. S.; LACERDA, L. G.; NOGUEIRA, A.; DEMIATE, I. M.; Evaluation of physicochemical properties of starch from brazilian carioca beans (*Phaseolus vulgaris*). **Starch-Stärke**, v. 74, n. 1-2, p. 2000281, 2022.

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

LUCIANO, C.G.; CHACON, W.D.C.; VALENCIA, G. A. Starch-based coatings for food preservation: a review. **Starch-Stärke**, p. 2100279, 2022.

MA, C.; TAN, C.; XIE, J.; YUAN, F.; TAO, H.; GUO, L.; CUI, B.; YUAN, C.; GAO, W.; ZOU, F.; WU, Z.; LIU, P.; LU, L. Effects of different ratios of mannitol to sorbitol on the functional properties of sweet potato starch films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 242, p. 124914, 2023.

MAITI, S.; RAY, D.; MITRA, D.; MUKHOPADHYAY, A. Isolation and characterisation of starch/polyvinyl alcohol degrading fungi from aerobic compost environment. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 82, p. 9-12, 2013.

MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E.; YAMASHITA, F. Starch films: production, properties and potential of utilization. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010.

MALI, S.; SAKANAKA, L. S.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate polymers**, v. 60, n. 3, p. 283-289, 2005.

MALUCELLI, L. C.; LACERDA, L. G.; FILHO, M. A. S. C.; FERNÁNDEZ, D. E. R.; DEMIATE, I. M.; OLIVEIRA, C. S.; SCHNITZLER, E. Porous waxy maize starch: thermal,

structural and viscographic properties of modified granules obtained by enzyme treatment. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 120, p. 525-532, 2015.

MARQUARDT, D.W. An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. **Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics**, v. 11, n. 2, p. 431-441, 1963.

MARY, S. K.; KOSHY, R.R.; ARUNIMA, R.; THOMAS, S.; POTHEN, L.A. A review of recent advances in starch-based materials: bionanocomposites, pH sensitive films, aerogels and carbon dots. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, p. 100190, 2022.

MATHEUS, J. R. V.; FARIAS, P. M.; SATORIVA, J. M.; ANDRADE, C. J.; FAI, A. E. C. Cassava starch films for food packaging: Trends over the last decade and future research. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 225, p. 658-672, 2023.

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

MCLAUGHLIN, C. P.; MAGEE, T. R. A. The determination of sorption isotherm and the isosteric heats of sorption for potatoes. **Journal of Food Engineering**, v. 35, n. 3, p. 267-280, 1998.

MENKOV, N. D. Moisture sorption isotherms of chickpea seeds at several temperatures. **Journal of Food Engineering**, v. 45, n. 4, p. 189-194, 2000.

MIGLIORANZA, B.M.G.; SPINELLI, F.R.; STOFFEL, F.; BARRETO, L.T.P. Biodegradable film for raisins packaging application: evaluation of physico-chemical characteristics and antioxidant potential. **Food Chemistry**, v. 365, p. 130538, 2021.

MIRANDA, J. A. T.; CARVALHO, L. M. J.; VIEIRA, A. C. M.; CASTRO, I. M. Scanning electron microscopy and crystallinity of starches granules from cowpea, black and carioca beans in raw and cooked forms. **Food Science and Technology**, v. 39, p. 718-724, 2019.

MOSER, P.; FERREIRA, S.; NICOLETTI, V. R. Buriti oil microencapsulation in chickpea protein-pectin matrix as affected by spray drying parameters. **Food and Bioproducts Processing**, v. 117, p. 183-193, 2019.

MUELLER, E.; HOFFMANN, G.; SCHMITZ, F. R. W.; HELM, C. V.; ROY, S.; BERTOLI, S. L.; SOUZA, C. K. Development of ternary polymeric films based on cassava starch, pea flour and green banana flour for food packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 256, p. 128436, 2024.

MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 5, p. 1328-1333, 2009.

MÜLLER, P. S.; CARPINÉ, D.; YAMASHITA, F.; WASZCZYNSKYJ, N. Influence of pinhão starch and natural extracts on the performance of thermoplastic cassava starch/PBAT extruded blown films as a technological approach for bio-based packaging material. **Journal of Food Science**, v. 85, n. 9, p. 2832-2842, 2020.

NARA, S.; KOMIYA, T. Studies on the relationship between wather-satured state and crystallinity by the diffraction method for moistened potato starch. **Starch/Starke**, v.35, n.12, p.407-410, 1983.

NAZURAH, N. F. R.; HANANI, Z. A. N. Physicochemical characterization of kappa-carrageenan (*Euchema cottoni*) based films incorporated with various plant oils. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, n. 10, p. 1479-1487, 2017.

NOGUEIRA, G. F.; FAKHOURI, F. M.; OLIVEIRA, R. A. Effect of incorporation of blackberry particles on the physicochemical properties of edible films of arrowroot starch. **Drying Technology**, v. 37, n. 4, p. 448-457, 2018.

OCHOA-YEPES, O.; GIOGIO, L. D.; GOYANES, S.; MAURI, A.; FAMÁ, L. Influence of process (extrusion/thermo-compression, casting) and lentil protein content on physicochemical properties of starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 208, p. 221-231, 2019.

OLIVEIRA FILHO, J. G.; BERTOLO, M. R. V.; FERNANDES, S. S.; LEMES, A. C.; SILVA, G. C.; JUNIOR, S. B.; AZEREDO, H. M. C.; MATTOSO, L. H. C.; EGEEA, M. B. Intelligent and active biodegradable biopolymeric films containing carotenoids. **Food Chemistry**, p. 137454, 2024.

OLIVEIRA FILHO, J. H.; MANCINI, A. C. Aditivos e ingredientes e seus reflexos sobre as propriedades viscoamilográficas de amido de milho. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 11, p. 78-84, 2009.

OTHMAN, S. H.; SHAPI'I, R. A.; RONZI, N. D. A. Starch biopolymer films containing chitosan nanoparticles: a review. **Carbohydrate Polymers**, p. 121735, 2024.

OUN, A. A.; SHIN, G. H.; RHIM, J. W.; KIM, J. T. Recent advances in polyvinyl alcohol-based composite films and their applications in food packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 34, p. 100991, 2022.

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

OYEYINKA, S. A.; KAYITESI, E.; OLUWAFEMI, A.A.; AJIBOLA, B.O.; OPEOLU, M.O.; ANTHONY, O.O.; PATRICK, B.N. A review on the physicochemical properties and potential food applications of cowpea (*Vigna unguiculata*) starch. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 56, n. 1, p. 52-60, 2021a.

OYEYINKA, S. A.; OYEDEJI, A. B.; OGUNDELE, O. M.; OLUWAFEMI, A. A.; NJOBEH, P. B.; KAYITESI, E. Infrared heating under optimized conditions enhanced the pasting and swelling behaviour of cowpea starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 184, p. 678-688, 2021b.

PANDA, P. K.; SADEGHI, K.; SEO, J. Recent advances in poly (vinyl alcohol)/natural polymer based films for food packaging applications: A review. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 33, p. 100904, 2022.

PATIL, S.; BHARIMALLA, A. K.; MAHAPATRA, A.; DHAKANE-LAD, J.; ARPUTHARAJ, A.; KUMAR, M.; RAJA, A. S. M.; KAMBLI, N. Effect of polymer blending on mechanical and barrier properties of starch-polyvinyl alcohol based biodegradable composite films. **Food Bioscience**, v. 44, p. 101352, 2021.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. Tradução da 4ª edição norte-americana. São Paulo: Cengage Learning, 2010, p.15-97.

PEREZ-GAGO, M. B.; KROCHTA, J. M. Denaturation time and temperature effects on solubility, tensile properties, and oxygen permeability of whey protein edible films. **Journal of food science**, v. 66, n. 5, p. 705-710, 2001.

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, 2010.

PETRY, J. M.; PELLÁ, M. C. G.; SILVA, O. A.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C. Plasticizer concentration effect on films and coatings based on poly (vinyl alcohol) and cationic starch blends. **Food Chemistry**, v. 438, p. 137977, 2024.

PHATTARATEERA, S.; XIN, L.; AMPHONG, C.; LIMSAMRAN, V.; THREEPOP NATKUL, P. Comparative studies of starch blends on the properties of PVA films. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, v. 6, p. 100340, 2023.

PINCELLI, I. P.; JÚNIOR, A.B.C.; MATIAS, M.S.; RUTKOWSKI, E.W. Post-consumer plastic packaging waste flow analysis for Brazil: the challenges moving towards a circular economy. **Waste Management**, v. 126, p. 781-790, 2021.

QIAO, J.; DONG, Y.; CHEN, C.; XIE, J. Development and characterization of starch/PVA antimicrobial active films with controlled release property by utilizing electrostatic interactions between nanocellulose and lauroyl arginate ethyl ester. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 261, p. 129415, 2024.

RAMMAK, T.; BOONSUK, P.; CHAMPOOCHANA, N.; HUTAMEKALIN, P.; KAEWTATIP, K. Effect of kaolin impregnated with calico plant extract on properties of starch films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 254, p. 127927, 2024.

RATNANINGSIH, N.; SUPARMO; HARMAYANI, E.; MARSONO, Y. Physicochemical properties, in vitro starch digestibility, and estimated glycemic index of resistant starch from cowpea (*Vigna unguiculata*) starch by autoclaving-cooling cycles. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 142, p. 191-200, 2020.

RIBEIRO, E.P.; SERAVALLI, E.A.G. **Química de Alimentos**. 2ª edição. São Paulo: Blucher, 2007. p.60-61.

RIZVI, S. S. H. Thermodynamic properties of foods in dehydration. In: RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H. (Eds.). 2th ed. **Engineering Properties of Foods**. New York: Marcel Dekker, p. 223-309, 1995.

ROOS, Y. H. Glass transition temperature and its relevance in food processing. **Annual Review of Food Science and Technology**, v. 1, p. 469-496, 2010.

SALGADO, S. M.; GUERRA, N.B.; ANDRADE, S.A.C.; LIVERA, A.V.S. Caracterização físico-química do grânulo do amido do feijão caupi. **Food Science and Technology**, v. 25, p. 525-530, 2005.

SCHMIELE, M.; SAMPAIO, U. M.; CLERICI, M. T. P. S. Basic principles: composition and properties of starch. In: **Starches for Food Application**. Academic Press, 2019. p. 1-22.

SHARABY, M. R.; SOLIMAN, E. A.; KHALIL, R. Halochromic smart packaging film based on montmorillonite/polyvinyl alcohol-high amylose starch nanocomposite for monitoring chicken meat freshness. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 258, p. 128910, 2024.

SHI, R.; JINGLIANG, B.; ZIZHENG, Z.; ZHU, A.; CHEN, D.; ZHOU, X.; ZHANG, L.; TIAN, W. The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl

alcohol/starch films when molding at high temperature. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, n. 4, p. 763-770, 2008.

SIDDARAMAIAH; R.; RAJ, B.; SOMASHEKAR, R. Structure–property relation in polyvinyl alcohol/starch composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, n. 1, p. 630-635, 2004.

SOARES, J.; MIGUEL, I.; VENÂNCIO, C.; LOPES, I.; OLIVEIRA, M. Public views on plastic pollution: knowledge, perceived impacts, and pro-environmental behaviours. **Journal of Hazardous Materials**, v. 412, p. 125227, 2021.

SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. **Polímeros**, v. 10, p. 24-30, 2000.

SOUZA, R. D.; LOPES, E. R.; RAMOS, E. M.; OLIVEIRA, T. V.; OLIVEIRA, C. P. Active packaging: Development and characterization of polyvinyl alcohol (PVA) and nitrite film for pork preservation. **Food Chemistry**, v. 437, p. 137811, 2024.

SREEKUMAR, P. A.; AL-HARTHI, M. A.; DE, S. K. Studies on compatibility of biodegradable starch/polyvinyl alcohol blends. **Polymer Engineering & Science**, v. 52, n. 10, p. 2167-2172, 2012.

SU, C.Y.; DONG, L.; WANG, L.J.; WANG, Y. Biodegradation behavior and digestive properties of starch-based film for food packaging – a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, p. 1-23, 2022.

SUN, X.; LU, C.; LIU, Y.; ZHANG, W.; ZHANG, X. Melt-processed poly (vinyl alcohol) composites filled with microcrystalline cellulose from waste cotton fabrics. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, p. 642-649, 2014.

TANG, S.; ZOU, P.; XIONG, H.; TANG, H. Effect of nano-SiO₂ on the performance of starch/polyvinyl alcohol blend films. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 3, p. 521-526, 2008.

TANWAR, R.; GUPTA, V.; KUMAR, P.; KUMAR, A.; SINGH, S.; GAIKWAD, K. K. Development and characterization of PVA-starch incorporated with coconut shell extract and sepiolite clay as an antioxidant film for active food packaging applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 185, p. 451-461, 2021.

TALJA, R. A.; HELÉN, H.; ROOS, Y. H.; JOUPPIA, K. Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, n. 3, p. 288-295, 2007.

TIAN, H.; YAN, J.; RAJULU, V.; XIANG, A.; LUO, X. Fabrication and properties of polyvinyl alcohol/starch blend films: effect of composition and humidity. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 96, p. 518-523, 2017.

TINUS, T.; DAMOUR, M.; RIEL, V. V.; SOPADE, P. A. Particle size-starch-protein digestibility relationships in cowpea (*Vigna unguiculata*). **Journal of Food Engineering**, v. 113, n. 2, p. 254-264, 2012.

TUDORACHI, N.; CASCAVAL, C.N.; RUSU, M.; PRUTEANU, M. Testing of polyvinyl alcohol and starch mixtures as biodegradable polymeric materials. **Polymer Testing**, v. 19, n. 7, p. 785-799, 2000.

VANIER, N. L.; ZAVARESE, E. R.; PINTO, Z. V.; KLEIN, B.; BOTELHO, F. T.; 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, 2012.

VERSINO, F.; LOPEZ, O. V.; GARCIA, M. A.; ZARITZKY, N. E. Starch-based films and food coatings: an overview. **Starch-Stärke**, v. 68, n. 11-12, p. 1026-1037, 2016.

VIEIRA, O.; RIBEIRO, R.S.; TUESTA, J.L.D.; GOMES, H.T.; SILVA, A.M.T. A systematic literature review on the conversion of plastic wastes into valuable 2D graphene-based materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 428, p. 131399, 2022.

VU, H. P. N.; LUMDUBWONG, N. Starch behaviors and mechanical properties of starch blend films with different plasticizers. **Carbohydrate Polymers**, v. 154, p. 112-120, 2016.

WU, F.; ZHOU, Z.; LI, N.; CHEN, Y.; ZHONG, L.; LAW, W. C.; TANG, C. Y. Development of poly (vinyl alcohol)/starch/ethyl lauroyl arginate blend films with enhanced antimicrobial and physical properties for active packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 192, p. 389-397, 2021.

WU, X.; YAN, X.; ZHANG, J.; WU, X.; LUAN, M.; ZHANG, Q. Preparation and characterization of pH-sensitive intelligent packaging films based on cassava starch/polyvinyl alcohol matrices containing *Aronia melanocarpa* anthocyanins. **LWT**, p. 115818, 2024.

XU, H.; CHENG, H.; MCCLEMENTS, D. J.; CHEN, L.; LONG, J.; JIN, Z. Enhancing the physicochemical properties and functional performance of starch-based films using inorganic carbon materials: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 295, p. 119743, 2022.

YARI, S.; MOHAMMADI-ROVSHANDEH, J.; SHAHROUSVAND, M. Preparation and optimization of Starch/Poly vinyl alcohol/ZnO nanocomposite films applicable for food packaging. **Journal of Polymers and the Environment**, p. 1-16, 2021.

YURYEV, V. P.; KOZLOV, S. S.; NODA, T.; BERTOFT, E.; BLENNOW, A. Influence of diferente GBSS I and GWD combinations on the amylose localization within wheat and potato starch granules. In: YURYEV, V. P.; TOMASIK, P.; BERTOFT, E. (Eds). **Starch: Achievements in Understanding of Structure and Functionality**. NewYork: Nova Science Publishers, pp 1-47, 2007.

ZANELA, J.; BILCK, A.P.; CASAGRANDE, M.; GROSSMANN, M.V.E.; YAMASHITA, F. Oat fiber as reinforcement for starch/polyvinyl alcohol materials produced by injection molding. **Starch-Stärke**, v. 70, n. 7-8, p. 1700248, 2018.

ZANELA, J.; CASAGRANDE, M.; REIS, M. O.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Biodegradable sheets of starch/polyvinyl alcohol (PVA): effects of PVA molecular weight and hydrolysis degree. **Waste and Biomass Valorization**, v. 10, p. 319-326, 2019.

ZAVAREZE, E. 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, 2011.

ZAVAREZE, E. R.; PINTO, V. Z.; KLEIN, B.; EL HALAL, S. L. M. ; ELIAS, M. C.; PRENTICE-HERNÁNDEZ, C.; DIAS, A. R. G. Development of oxidised and heat–moisture treated potato starch film. **Food Chemistry**, v. 132, n. 1, p. 344-350, 2012.

ZIA, F.; ZIA, K. M.; ZUBER, M.; KAMAL, S.; ASLAM, N. Starch based polyurethanes: A critical review updating recent literature. **Carbohydrate polymers**, v. 134, p. 784-798, 2015.