

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

SANDRA MARA WOLFF CAMPELO

**INCORPORAÇÃO DE POLIFENÓIS E ANTIOXIDANTES DE EXTRATOS DE
ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis*) EM AMIDO DE CARÁ-MOELA
(*Dioscorea bulbifera* Linn)**

PONTA GROSSA

2018

SANDRA MARA WOLFF CAMPELO

INCORPORAÇÃO DE POLIFENÓIS E ANTIOXIDANTES DE EXTRATOS DE
ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis*) EM AMIDO DE CARÁ-MOELA
(*Dioscorea bulbifera* Linn)

Dissertação de Mestrado, apresentado como requisito
para a obtenção de título de Mestre no Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos
da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Lazzarotto

PONTA GROSSA

2018

C193 Campelo, Sandra Mara Wolff
 Incorporação de polifenóis e antioxidantes de extratos de
 erva-mate (*Ilex paraguariensis*) em amido de cará-moela
 (*Dioscorea bulbifera* Linn)/ Sandra Mara Wolff. Ponta Grossa,
 2018.
 88 f., il.

 Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de
 Alimentos – Área de concentração – Alimentos), Universidade
 Estadual de Ponta Grossa.

 Orientador: Prof. Dr. Marcelo Lazzarotto

 1. Análise térmica. 2. Compostos fenólicos. 3.
 Compostos bioativos. 4. Atividade antioxidante. 5.
 Espectrometria de mas-sas. 6. TG-DSC-MS. I.
 Lazzarotto, Marcelo. II. Universidade Estadual de Ponta
 Grossa - Mestrado em Ciência e Tecnologia de
 Alimentos. III. T.

CDD : 664.7

Ficha catalográfica elaborada por Maria Luzia F. Bertholino dos Santos CRB9/986

TERMO DE APROVAÇÃO

SANDRA MARA WOLFF CAMPELO

INCORPORAÇÃO DE POLIFENÓIS E ANTIOXIDANTES DE EXTRATOS DE ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis*) EM AMIDO DE CARÁ-MOELA (*Dioscorea bulbifera* Linn)

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

Orientador:


Prof. Dr. Marcelo Lazzarotto – EMBRAPA/UEPG-PR


Prof. Dr. Egon Schnitzler – UEPG-PR


Prof. Dr. Luiz Gustavo Lacerda – UEPG-PR


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

Ponta Grossa, 19 de novembro de 2018.

Dedico este trabalho aos meus pais

Cleunice e José Osires.

Meu esposo Felipe e minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por permitir a conclusão desta etapa, iluminando meu caminho e me oferecendo saúde, força e fé para realização deste trabalho.

A minha mãe Cleunice por ser exemplo de perseverança, por tanta dedicação, amor e esforço para que pudesse realizar meus estudos. Ao meu pai José Osires por todo esforço, trabalho e dedicação para me dar a oportunidade de formação educacional.

Ao meu marido Felipe por todo o companheirismo, ajuda, pelo incentivo a nunca desistir, pelo seu amor, compreensão e por ser um exemplo de dedicação à vida acadêmica.

A minha irmã Simone, sobrinho Davi e toda minha família e amigos pelo carinho, incentivo e apoio

Aos professores do programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos; pelos ensinamentos.

Ao CLABMU e equipe pelas análises realizadas.

Aos colegas do grupo GETAFPQ, em especial Cristina e Camila por me auxiliarem sempre que precisei.

A EMBRAPA Florestas pela disponibilidade de utilização de suas Instalações e Equipamentos.

A UEPG, ao SEBISA e DENSP, departamento no qual trabalho, pela disponibilidade de redução de parte de minha carga horária para dedicação ao Mestrado.

Ao DEFARM da UEPG pela disponibilidade utilização de Laboratório e Equipamentos;

Aos Membros da Banca, Profº Dr. Egon Schnitzler, Profº Dr Luiz Gustavo Lacerda e Profº Dr Tiago André Colman que se disponibilizaram em avaliar meu trabalho e contribuir com suas observações.

Ao Professor Dr. Egon Schnitzler manifesto minha gratidão pela oportunidade e pelo incentivo desde o início, e por toda ajuda, conhecimento e sabedoria compartilhado com tanta gentileza e humildade que lhe são característicos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcelo Lazzarotto agradeço por aceitar me orientar, pela ajuda, incentivo e pelos seus ensinamentos, conhecimentos e tempo compartilhados, sendo fundamental para realização deste trabalho

A todos que contribuíram e incentivaram na realização desse trabalho.

.

Muito obrigada!

RESUMO

O amido pode ser obtido mais comumente a partir de milho, trigo, arroz e também de tubérculos e raízes. Mas outras fontes estão sendo estudadas, como amidos extraídos dos gêneros *Dioscoreae* spp., uma espécie deste gênero estudada com pouca frequência é a *Dioscorea bulbifera* Linn conhecida também como cará moela. Neste trabalho o amido nativo de *D. bulbifera* Linn foi obtido e modificados com extrato aquosos e hidroalcoólicos em três concentrações diferentes de erva-mate, *Ilex paraguariensis*, planta rica em compostos biotivos responsáveis por suas propriedades benéficas a saúde. Através das técnicas como Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), análises reológicas através da análise Viscoamilográfica (RVA), Termogravimetria acoplada ao sistema - Calorimetria Exploratória Diferencial - Espectrometria de Massas (TG-DSC-MS) e morfológicas como o Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difractometria de raios X método pó (DRX) e Colorimetria foi possível verificar a interação deste amido de *D. bulbifera* Linn com os compostos provenientes dos extratos obtidos das folhas de erva-mate. As temperaturas iniciais de gelatinização, dos amidos, com incorporação de 6% de extrato aquoso, e com 6% extrato hidroalcoólicos foram levemente superiores em relação ao amido nativo, quando estudados por DSC. A maior parte das amostras apresentaram valores de T_p e T_c e entalpia de gelatinização próximos ao nativo. Na análise de RVA observou que os picos de viscosidade foram maiores nos amidos modificados com extrato aquosos. A viscosidade final e a tendência a retrogradação aumentaram em relação ao nativo. As imagens MEV não se alteraram, a coloração do amido nativo teve maior tendência ao L^* branco que os modificados. Os difratogramas de raios X apresentaram amido tipo “C. Na análise TG-DSC-MS os eventos principais no DSC foram mais intensos nas amostras tratada, assim como os sinais massa-carga detectados, medidos por espectrometria de massa, ocorreram com eventos mais intensos nas amostras tratadas com extratos hidroalcoólicos e no sinal m/z 58 foi detectado em todas as amostras exceto no amido nativo. Evidenciando que houve incorporação dos compostos fenólicos com modificação no perfil dos gases gerados durante a termo decomposição.

Palavras chaves: análise térmica, compostos fenólicos, compostos biotivos, atividade antioxidante, espectrometria de massas, TG-DSC-MS

ABSTRACT

Starch can be obtained most commonly from corn, wheat, rice and also tubers and roots. But other sources are being studied, such as starches extracted from the genus *Dioscoreae* spp., A species of this genus studied infrequently is the *Dioscorea bulbifera* Linn also known as gizzard. In this work the native starch of *D. bulbifera* Linn was obtained and modified with aqueous and hydroalcoholic extract in three different concentrations of yerba mate, *Ilex paraguariensis*, a plant rich in bioactive compounds responsible for its beneficial health properties. Using the techniques such as Differential Scanning Calorimetry (DSC), rheological analysis through the Viscoamillographic (RVA) analysis. Thermogravimetry coupled to the system Differential Scanning Calorimetry - Mass Spectrometry (TG-DSC-MS) and morphological ones such as Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray diffraction method (XRD) and Colorimetry, it was possible to verify the interaction of this starch of *D. bulbifera* Linn with the extracts obtained from the leaves of yerba mate. Initial gelatinization temperatures of the starches with 6% aqueous extract incorporation and with 6% hydroalcoholic extract were slightly higher in relation to the native starch when studied by DSC. Most of the samples presented values of T_p and T_c and gelatinization enthalpy near to the native one. In the RVA analysis it was observed that the peaks of viscosity were higher in modified starches with extract aqueous. The final viscosity and tendency to retrograde increased relative to the native. SEM images did not change, native starch staining had a greater tendency to white L * than those modified. The X-ray diffractograms showed starch type "C". In the TG-DSC-MS analysis the main events in the DSC were more intense in the treated samples, as well as the mass-load signals detected, measured by mass spectrometry, occurred with more intense events in the samples treated with hydroalcoholic extracts and in the m/z 58 was detected in all samples except native starch. Evidence that there was incorporation of the phenolic compounds with modification in the profile of the gases generated during the decomposition.

Keywords: thermal analysis, phenolic compounds, bioactive compounds, antioxidant activity, mass spectrometry, TG-DSC-MS

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Fluxograma de Extração de Amido de Cereais e Tubérculos.....	15
Figura 2: Estrutura da Amilose.....	16
Figura 3: Estrutura da Amilopectina.	17
Figura 4: Folha, planta e os tubérculos da <i>Dioscorea bulbifera</i> L. (Cará - Moela).	20
Figura 5: MEV amido <i>D. bulbifera</i> Linn.....	21
Figura 6: Estrutura Química do Ácido 5 – Cafeoilquínico.....	25
Figura 7: Estrutura Química Rutina.....	25
Figura 8: Estruturas Químicas da Teobromina (Esquerda) e Teofilina (Direita).	26
Figura 9: Parâmetros de viscosidade obtidos através das curvas RVA.....	34
Figura 10: Esquema de Funcionamento TG-MS.....	38
Figura 11: MEV Amido <i>D. bulbifera</i> Linn.	39
Figura 12: Parâmetros de cor a*, b*, L*	40
Figura 13: Fluxograma de Obtenção de Amido <i>D. bulbifera</i> Linn (Cará-Moela)	44
Figura 14a: Fluxograma processo obtenção dos extratos de erva-mate e incorporação extrato aquoso/amido.	46
Figura 14b: Fluxograma processo obtenção dos extratos de erva-mate e incorporação extrato hidroalcoólico/ amido.	46
Figura 15: A (cultivar BRS 408); B (folhas secas em microondas); C (moinho analítico de batelada (KA modelo A11 basic); D(folhas erva-mate moídas).....	47
Figura 16: (A) Banho-maria com controle de temperatura (Nova Ética. Modelo 314/6) e (B) agitador magnético (Quimis Q261). (C) Filtragem a Vácuo.	48
Figura 17: Extratos aquosos iniciais (A, B, C); extratos aquosos pós incorporação (A1, B1, C1). Extratos iniciais hidroalcoólicos (D, E, F) e extratos pós incorporação (D1, E1, F1).....	48
Figura 18 : Parâmetros para cálculo de cristalinidade relativa,	53
Figura 19: Curvas RVA para amostras de amido de <i>D. bulbifera</i> nativo (N) , A (amido com extrato aquoso 1,5 % erva-mate), B (amido com extrato aquoso 3% erva-mate), C (amido com extrato aquoso 6 % erva-mate), D (amido com extrato hidroalcoólico 1,5 % erva-mate), E (amido com extrato hidroalcoólico 3% erva-mate), F (amido com extrato hidroalcoólico 6% erva-mate).....	62
Figura 20: Curvas DSC - amido de <i>D. bulbifera</i> nativo (N) , A (amido com extrato aquoso 1,5 % erva-mate), B (amido com extrato aquoso 3% erva-mate), C (amido com extrato aquoso 6 % erva-mate), D (amido com extrato hidroalcoólico 1,5 % erva-mate), E (amido com	

extrato hidroalcoólico 3% erva-mate), F (amido com extrato hidroalcoólico 6% erva-mate).
 64

Figura 21: Gráficos TG-DSC-MS amostras de amido de *D. bulbífera* nativo nativo (N), A (amido com extrato aquoso 1,5 % erva-mate), B (amido com extrato aquoso 3% erva-mate), C (amido com extrato aquoso 6 % erva-mate), D (amido com extrato hidroalcoólico 1,5 % erva-mate), E (amido com extrato hidroalcoólico 3% erva-mate), F (amido com extrato hidroalcoólico 6% erva-mate). 21(a) TG-DSC; 21(b) TG-MS massas 2-39-41. 21(c) TG-MS massas 15-43-44. 21 (d) TG-MS massas 45,46,54,55,58. 68

Figura 22: Imagens MEV (ampliação 1000x) amostras de amido N (Amido de *D. bulbífera* nativo), A (amido com extrato aquoso 1,5 % erva-mate), B (amido com extrato aquoso 3% erva-mate), C (amido com extrato aquoso 6 % erva-mate), D (amido com extrato hidroalcoólico 1,5 % erva-mate), E (amido com extrato hidroalcoólico 3% erva-mate), F (amido com extrato hidroalcoólico 6% erva-mate). 72

Figura 23: Difractometria de raios X: N (Amido de *D. bulbífera* nativo), A (amido com extrato aquoso 1,5 % erva-mate), B (amido com extrato aquoso 3% erva-mate), C (amido com extrato aquoso 6 % erva-mate), D (amido com extrato hidroalcoólico 1,5 % erva-mate), E (amido com extrato hidroalcoólico 3% erva-mate), F (amido com extrato hidroalcoólico 6% erva-mate). 73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição (% em Base Seca) de Algumas Plantas utilizadas como Alimento.	13
Tabela 2: Utilização Industrial do Amido.	14
Tabela 3: Relação de estudos sobre as influências de adição de extratos vegetais e compostos fenólicos nas propriedades físicas do amido.....	31
Tabela 4: Classificação das Principais Técnicas Termoanalíticas.....	34
Tabela 5 - Levantamento de alguns métodos utilizados na literatura para elaboração dos extratos vegetais.	45
Tabela 6: Condições dos tratamentos realizados, resultados de Teor de Fenólicos Totais e Atividade Antioxidante das extrações de erva-mate.....	55
Tabela 7: Teor de compostos fenólicos, (%) atividade antioxidante e atividade antioxidante equivalente Trolox nos extratos aquoso e hidroalcoólico de erva-mate.	56
Tabela 8: Teor de sólidos totais nos extratos aquoso e hidroalcoólico de erva-mate.....	58
Tabela 9: Resultados colorimetria amido nativo e após tratamento com erva-mate.	59
Tabela 10: Resultados RVA para amostras de amido de <i>D. bulbífera</i> nativo e modificadas...	60
Tabela 11 – Resultados DSC para as amostras Nativa, A, B, C, D, E e F..	64
Tabela 12: Resultados das Curvas TG-DSC amostras N amido de <i>D. bulbífera</i> N (nativo/ massa=2,010 mg) A (amido com extrato aquoso 1,5 % erva-mate / m 2,037mg), B (amido com extrato aquoso 3% erva-mate / massa:1,949mg), C (amido com extrato aquoso 6 % erva-mate/ massa:2,080mg), D (amido com extrato hidroalcoólico 1,5 % erva-mate / massa: 2,156mg), E (amido com extrato hidroalcoólico 3% erva-mate / massa:1,990mg), F (amido com extrato hidroalcoólico 6% erva-mate/ massa: 2,162mg).....	67
Tabela 13: Resultados Difractometria de raios X (DRX): N (amido de <i>D. bulbífera</i> nativo , A (amido com extrato aquoso 1,5 % erva-mate), B (amido com extrato aquoso 3% erva-mate), C (amido com extrato aquoso 6 % erva-mate), D (amido com extrato hidroalcoólico 1,5 % erva-mate), E (amido com extrato hidroalcoólico 3% erva-mate), F (amido com extrato hidroalcoólico 6% erva-mate).....	74

SUMÁRIO

1.	Introdução.....	11
2.	Revisão Bibliográfica	13
2.1.	Amido.....	13
2.1.1.	Extração do Amido	15
2.1.2.	Estrutura Química	16
2.1.2.1.	Amilose	16
2.1.2.2.	Amilopectina	16
2.1.3.	Propriedades Físico Químicas do Amido	17
2.1.3.1.	Gelatinização.....	17
2.1.3.2.	Retrogradação	18
2.1.4.	Amidos Modificados.....	18
2.2.	<i>Dioscorea bulbífera</i> L.	19
2.2.5.	Amido de <i>Dioscorea bulbífera</i> L.....	21
2.3.	Erva-mate- <i>Ilex paraguariensis</i> St. Hill.....	22
2.3.6.	Compostos Bioativos	23
2.3.7.	Extrato de Erva-mate	26
2.3.8.	Amidos Modificados com Erva-mate e Compostos Antioxidantes.....	27
2.4.	Análise de compostos Fenólicos Totais e Atividade Antioxidante:.....	32
2.5.	Propriedades de pasta – Viscoamilograma (RVA)	33
2.6.	Análise Térmica	34
2.7.	Termogravimetria acoplada ao sistema - Calorimetria Exploratória Diferencial - Espectrometria de Massas (TG-DSC-MS).	36
2.8.	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	38
2.9.	Colorimetria	39
2.10.	Difratometria de Raios X – DRX método pó.....	40
3.	Objetivos.....	42
3.1.	Objetivo Geral.....	42

3.2.	Objetivos Específicos.....	42
4.	Materiais e Métodos	43
4.1.	Materiais.....	43
4.1.1.	Matéria Prima	43
4.1.2.	Materiais	43
4.2.	Métodos.....	44
4.2.1.	Extração do Amido de Cará Moela.....	44
4.2.2.	<i>Estudo da melhor condição para obtenção de Extratos da Erva-mate.</i>	45
4.2.3.	Preparo dos extratos de erva-mate	47
4.2.4.	Tratamento do amido	48
4.2.5.	Análise de Teor de Compostos Fenólicos Totais e % de Atividade Antioxidante: ..	49
4.2.5.1.	Análise do Teor de Compostos Fenólicos (TPC).....	49
4.2.5.2.	Análise da Atividade Antioxidante (% AA):	49
4.2.6.	Sólidos Totais dos extratos:	50
4.2.7.	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	50
4.2.8.	Propriedade de Pasta (RVA).....	51
4.3.	Termogravimetria acoplada a Espectrometria de Massa. TG-DSC-MS	51
4.3.9.	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	52
4.3.10.	Colorimetria	52
4.3.11.	Difratometria de Raios X (método pó).	52
4.3.12.	Análises Estatísticas.....	53
5.	Resultados e Discussão.....	54
5.1.	Rendimento	54
5.2.	<i>Estudo da melhor condição para obtenção de Extratos da Erva-mate.</i>	54
5.3.	Análise Teor de fenólicos totais e atividade antioxidante dos extratos de erva-mate;	55
5.4.	Sólidos Totais.....	58
5.5.	Colorimetria:	59
5.6.	Propriedades de pasta – RVA	60
5.7.	Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC.....	63
5.8.	Termogravimetria acoplada a Espectrometria de Massa. TG-DSC-MS	66

5.9.	Microscopia Eletrônica de Varredura-MEV.	71
5.10.	Difratometria de Raio X método pó.....	73
6.	Conclusão	75
	Referências Bibliográficas.....	77

1. INTRODUÇÃO

O amido é formado por cadeias de α -D-glucose lineares em maior parte chamada amilose ou ramificadas chamada amilopectina. O seu maior uso é na alimentação humana de forma direta ou indireta, utilizado como ingrediente de um produto formulado. O amido também pode ser utilizado na fabricação de papel, também nas áreas petroquímicas, cosméticos, farmacêuticas entre outras.

São encontradas em diversas fontes vegetais, as mais utilizadas são o trigo e milho, porém podem ser obtidos de distintas fontes vegetais, como mandioca, arroz, inhames e batatas, etc. Diferem também quanto a estrutura e forma dos grânulos, teor de amilose e amilopectina e consequentemente propriedades funcionais.

Estudos sobre extração destes polissacarídeos de novas fontes vegetais estão sendo realizados em grandes quantidades na literatura mundial, de interesse tanto nas indústrias alimentícias como demais setores. Estes podem ter características que substituam amidos modificados, tratados quimicamente que já são usados hoje no mercado. Algumas pesquisas têm sido documentadas sobre amidos de *Dioscoreae spp.*, porém um menos convencional é o amido extraído da espécie *D. bulbifera* Linn, que é uma planta dióica, trepadeira e rústica. É conhecida vulgarmente como cará-aéreo, cará-do-ar, cará moela, cará da rama ou na região Nordeste do Brasil como inhame de sapateiro. Esta planta pertence ao grupo das hortaliças, seus vegetais são de tamanhos variáveis e encontram-se nas axilas das folhas, com coloração marrom e ricos em carboidratos e podem ser uma alternativa para obter amidos. Modificações nestes polímeros constituí uma técnica bastante explorada na indústria para aprimoramento das características e propriedades tecnológicas, modificações químicas, físicas, enzimáticas e biotecnológicas são algumas utilizadas.

Os amidos são conhecidos como bons excipientes e auxiliam na biodisponibilidade de compostos bioativos em organismos. A adição de compostos biotivos para melhoramento de propriedades nutricionais, é um método que se mostra promissor para transportar compostos bioativos e permitir sua liberação em um local alvo. O amido nativo de *D. bulbifera* Linn foi obtido e modificado com extratos de erva-mate, *Ilex paraguariensis*, que é reconhecida pela abundância em compostos bioativos. Esta interação do amido com estes compostos poderá ser de interesse para uso em nutracêuticos.

Com o aumento no interesse por uso de aditivos naturais e alimentos nutracêuticos há uma tendência na veiculação de antioxidantes de erva-mate, que possui funções fotoquímicas

comprovadamente estudadas, em sistemas alimentares. Entre estas atribuições da erva-mate estão a sua atividade antioxidante, prevenindo doenças, a qual pode contribuir minimizando processos oxidativos no organismo humano. As folhas de erva-mate contêm altas concentrações de compostos fenólicos, principalmente taninos, flavonóides e ácidos fenólicos, sendo os compostos fenólicos e taninos os constituintes químicos responsáveis por este efeito antioxidantes e propriedade estimulante atribuída ao seu conteúdo de metilxantinas, como a cafeína.

Os compostos fenólicos são uma das principais classes entre os metabólitos secundários e tem funções e composições variadas. Estão distribuídos em todas as partes das plantas como nas raízes, caules, flores, folhas, frutos. Os polifenóis são o grupo mais abundante de compostos nas folhas de algumas plantas. Na literatura recente, pesquisas sobre a atividades antioxidantes dos extratos de erva-mate e suas propriedades hepatoprotetoras, coleréticas, diuréticas, hipocolesterolêmicas, anti-reumáticas, antitrombóticas, anti-inflamatórias, antiobesidade ou anti-envelhecimento são reconhecidamente comprovadas. Extratos de erva-mate podem ser usados também como ingredientes para prevenir oxidação de produtos alimentícios.

Técnicas termoanalíticas, como a calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TG) são utilizadas para explicar as transformações que ocorrem nas propriedades dos géis dos amidos e estudar as propriedades térmicas deste produto. Outras técnicas também são utilizadas para compreender as modificações que podem ocorrer na estrutura dos grânulos, tais como a difratometria de raios X método pó, Colorimetria e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Neste trabalho foi desenvolvido amido de cará-moela (*Dioscorea bulbifera* Linn) aditivado com extrato de erva mate (*Ilex paraguariensis*). Foram avaliadas propriedades térmicas (estabilidade, gelatinização e entalpia) de amidos nativos de cará-moela (*Dioscorea bulbifera* Linn) e modificados com extratos de erva-mate (*Ilex paraguariensis*), através de técnicas como Termogravimetria acoplada ao sistema - Calorimetria Exploratória Diferencial - Espectrometria de Massas (TG-DSC-MS), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise de coloração, entre outras, conforme descrito no trabalho. A incorporação de compostos fenólicos em sistemas alimentícios pode ser uma técnica promissora para o obter alimentos funcionais, como a aplicação no amido. Estes compostos podem modificar propriedades como tendência a retrogradação, viscosidade e gelatinização de amidos, como foi observado em alguns resultados deste trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Amido

O amido é um polissacarídeo formado por unidades de glicose, os dois principais componentes do amido são amilose e amilopectina. Este polímero natural é encontrado em grande parte dos tecidos vegetais. É a fonte de reserva energética nos vegetais e o mais importante de carboidratos na alimentação humana, representando 80 - 90% de todos os polissacarídeos da dieta sendo o principal responsável pelas propriedades tecnológicas que caracterizam grande parte dos produtos processados (CEREDA,2002; LAJOLO; MENEZES, 2006; LEONEL, et al., 2011; SWEEDMAN et al., 2013).

A legislação brasileira, em portaria do Ministério da Saúde, denomina amido como polissacarídeo de reserva de partes aéreas vegetais e fécula ao produto proveniente das partes subterrâneas dos vegetais. A farinha é o produto obtido pela moagem da parte comestível de vegetais, podendo sofrer previamente processos tecnológicos adequados (ANVISA, 1978). A Tabela 1 ilustra conteúdo de amido em algumas partes de plantas para uso alimentício.

Tabela 1: Composição (% em Base Seca) de Algumas Plantas utilizadas como Alimento.

Planta	Amido (%)	Proteína (%)	Lipídeos (%)
Trigo, grão	67	15	2
Arroz, polido	89	8	1
Milho, grão	57	12	7
Sorgo, grão	72	12	4
Batata	75	8	<1
Inhame	90	7	<1
Mandioca	90	<1	<1
Feijão	42	23	2

Fonte: Liu (2005).

As propriedades dos amidos podem variar conforme sua fonte (raízes, tubérculos, sementes, cereais), sendo abundante em grãos de cereais (40% a 90% do peso seco), leguminosas (30% a 50% do peso seco), tubérculos (65% a 85% do peso seco) e também na sua composição, na morfologia, na estrutura molecular e arranjo de amilose e amilopectina

dentro do grânulo de amido. É a fonte mais importante de carboidratos na alimentação humana, representando 80% a 90% de todos os polissacarídeos da dieta (BICUDO, 2009; DENADIN; SILVA, 2009; MENEZES LAJOLO, 2006; WANG; COPELAND, 2013).

Dentre os polissacarídeos, somente o amido se organiza em forma de grânulos, que são pequenas unidades individuais e relativamente densas. Estes grânulos são estruturas semicristalinas, que se desenvolvem ao redor do ponto de nucleação, que é denominado de hilum e a forma e o tamanho dos grânulos variam dependendo da origem botânica. Em solução aquosa o grânulo é birrefringente quando observado ao microscópio, isso devido as suas regiões cristalinas que tem a capacidade de refração da luz polarizada, formando a típica cruz de malta, devida ao alto grau de orientação molecular interna, (ELIASSON, 2004; PÉREZ; BALDWIN e GALLANT, 2009; RIBEIRO; SERAVALLI, 2004, W).

Comercialmente o amido pode ser obtido a partir de cereais, especialmente de milho, trigo, e também de tubérculos e raízes, principalmente batata, batata-doce e mandioca. Modificações químicas e físicas podem transformar esse carboidrato e lhe proporcionar características diferenciadas, ampliando e adaptando assim a sua aplicação industrial. O amido possui grande importância industrial e a Tabela 2 demonstra alguns exemplos de sua aplicação (LIU, 2005; HU; CHEN e GAO, 2009; FENEMMA, 1996).

Tabela 2: Utilização Industrial do Amido.

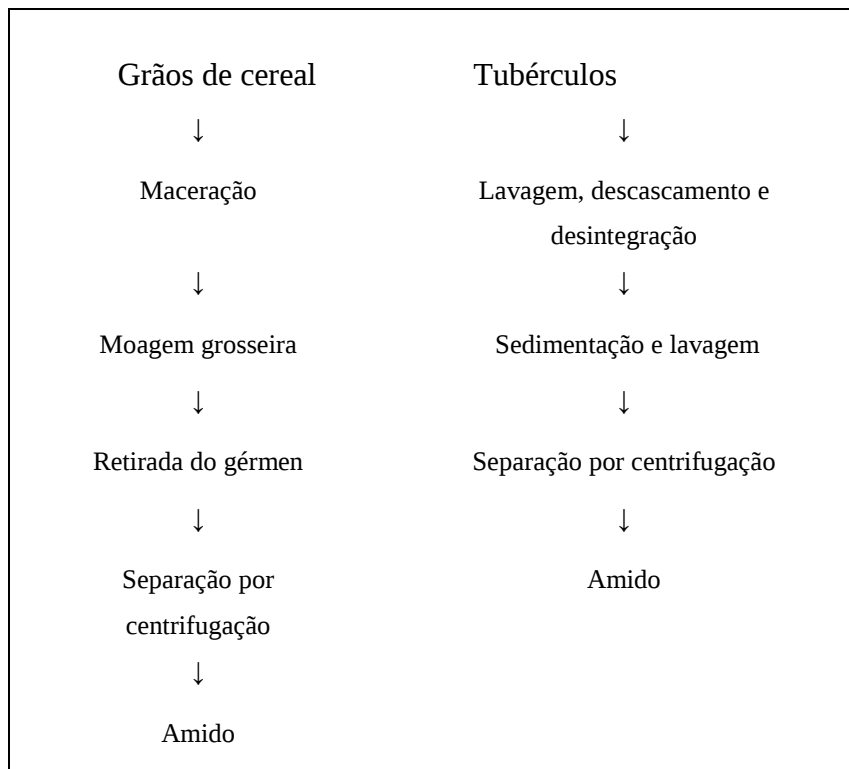
Indústria	Utilização de amido/ amido modificado
Alimentícia	Modificador de viscosidade, filmes comestíveis, agente de brilho
Adesiva	Adesivo
Papeleira	Adesivo, dimensionamento, revestimento
Têxtil	Dimensionamento, finalização e estampagem
Farmacêutica	Diluyente, aglutinante, encapsulamento
Detergente	Tensoativos, agente de suspensão, agente clareador e ativador de branqueamento
Agrícola	Pesticidas e cobertura de sementes
Plásticos	Embalagens de alimentos e funis
Cosmética	Cremes e talcos
Purificação	Floculador

Fonte: Adaptado de Liu (2005).

2.1.1. Extração do Amido

A extração do amido pode ser realizada por diversos processos e a escolha processo vai depender da fonte do amido e qual será a sua utilização final. A Figura 1 ilustra o fluxograma geral do processo de extração de amido em cereais e tubérculos.

Figura 1- Fluxograma de Extração de Amido de Cereais e Tubérculos.



Fonte: Liu (2005)

A moagem úmida é muito utilizada para extrair amido de cereais e baseia-se na separação do grão em seus componentes (endosperma, pericarpo e embrião). Como mostrado no esquema, os principais passos de extração do amido incluem isolamento úmido, moagem e separação. Os principais efeitos do processo de maceração são afrouxar os grânulos contidos na estrutura celular, isolar o amido com o mínimo de danos e o máximo de pureza, reduzir ou inibir a atividade de microrganismos indesejáveis. Depois da maceração, o grão amolecido tem o gérmen retirado na moagem. O restante dos materiais retorna ao sistema para extração do restante amido. O amido pode ser separado dos outros componentes por centrifugação e o princípio dessa separação baseia-se na diferença de densidade entre o amido e ou outros componentes, tais como proteínas, lipídeos (LIU, 2005).

2.1.2. Estrutura Química

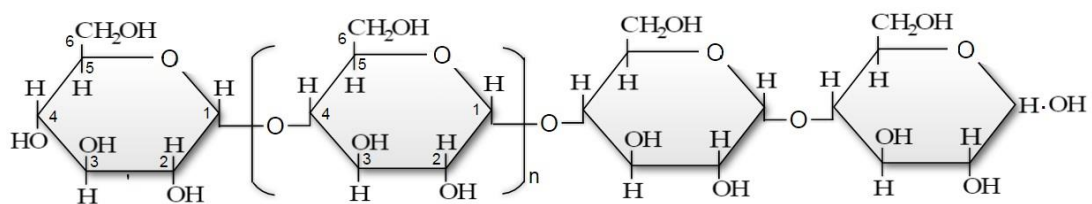
Quimicamente, o amido é constituído por unidades de α -D-glicopirranose unidas por ligações glicosídicas, assim, formando um polissacarídeo. Além dos carboidratos, o amido pode apresentar substâncias que podem interferir em suas propriedades físico-químicas. Entre estes componentes menores citam-se as proteínas, lipídeos, fibras, minerais, e outros polissacarídeos diferentes do amido (LAJOLO; MENEZES, 2006; LIU, 2005).

O amido é um polissacarídeo polimérico composto unidades de glicose formados por cadeias de amilose e amilopectina. Essa proporção de amilose e amilopectina varia dependendo da fonte vegetal e influência nas propriedades funcionais, tecnológicas e também na morfologia (TESTER; KARKALAS; QI, 2003).

2.1.2.1. Amilose

A amilose é uma macromolécula linear constituída por resíduos de α -D-glicopirranose ligadas entre si unidas por ligações glicosídicas α -1,4 e ela pode conter de 350 a 1000 unidades de glicose em sua estrutura. No entanto, a amilose pode apresentar pequenas ramificações. A estrutura da amilose está representada na Figura 2. Em algumas espécies vegetais, a amilose apresenta alguns grupos fosfato, provavelmente, no carbono 6 dos resíduos de glicose (LIU, 2005; RIBEIRO; SERAVALLI, 2004)

Figura 2: Estrutura da Amilose.



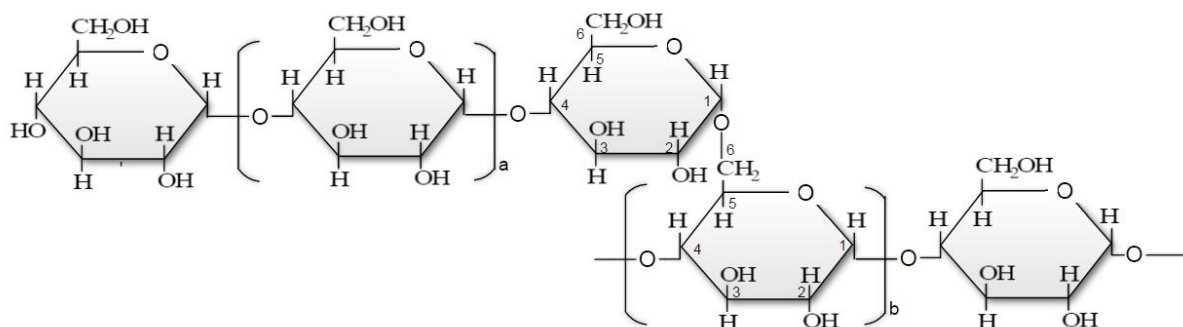
Fonte: o autor.

2.1.2.2. Amilopectina

A amilopectina, figura 3, é o componente altamente ramificado do amido, e o principal componente. Formado por meio de cadeias de α -D, resíduos - glicopirranose ligadas entre si, principalmente por ligações (1 $\rightarrow$ 4), mas com 5% - 6% de ligações α -D (1 $\rightarrow$ 6) nos pontos de ramificação e tem um dos mais elevados pesos moleculares conhecidos entre os polímeros que ocorrem na natureza. Aproximadamente a cada 20 - 30 resíduos de glicopirranose, ocorre um ponto de ramificação, onde uma corrente de α -D - (1 $\rightarrow$ 4) unidades-glicopirranose ligada

à posição C-6, hidroximetil de um resíduo de glicose por meio de um α -D - (1 $\rightarrow$ 6) glicosídica. Assim, cerca de 4% dos resíduos de glicopiranosose na amilopectina estão envolvidos em pontos de ramificação (; BULÉON, et al., 1998; KARIN; NORZIAH; SEOW, 2000).

Figura 3: Estrutura da Amilopectina.



Fonte: o autor

2.1.3. Propriedades Físico Químicas do Amido

2.1.3.1. Gelatinização

A gelatinização é caracterizada pelo inchamento do grânulo quando aquecidos em água onde ocorre perda da organização estrutural de forma irreversível, induzem a gradual perda da integridade granular, perda da birrefringência, quando observada por luz polarizada, como resultado da perda da ordenação molecular. Os grânulos em contato com água fria incham ligeiramente (10 % a 20 %), mas esse processo é reversível pela secagem, quando aquecidos em água, as estruturas cristalinas do amido são rompidas, iniciando nas regiões amorfas pelo rompimento das ligações de hidrogênio e seguindo para regiões cristalinas com transição irreversível (SINGH et al., 2003).

Ao passo que os grânulos continuam a absorver água até entumecer-se, ocorrendo a dissociação das moléculas, com lixiviação da amilose da fase intergranular para a fase aquosa, resultando no aumento das propriedades reológicas do sistema. A ruptura da estrutura do grânulo, o inchamento, a hidratação e a solubilização das moléculas de amilose e amilopectina do amido são alterações que fazem parte do processo de gelatinização, com consequente aumento da viscosidade da suspensão. O grânulo pode ficar de 50-100 vezes maior em volume e não recuperar sua estrutura inicial, isto é chamado de fase absorvente irreversível. A temperatura de gelatinização depende da fonte vegetal e pode variar de 60° C – 80° C (BENINCA et al., 2008; DERNADIN; SILVA, 2009; LIU, 2005; THARANATHAN, 2002).

2.1.3.2. Retrogradação

Quando a pasta de amido gelatinizada é submetida resfriamento, inicia a retrogradação. Que se caracteriza pela reaproximação das moléculas do amido, onde as ligações de hidrogênio tornam-se mais fortes, assim, as cadeias começam a reassociar-se num estado mais ordenado. Ocasionalmente a formação de um corpo gelatinoso e firme. O envelhecimento do sistema resulta em uma interação mais energética das cadeias de amido que tendem a expulsar o excesso de água e em um processo chamado sinérese (DERNARDIN; SILVA, 2009; SCHEUER et al., 2011; ZHU et al., 2008). A retrogradação influencia na qualidade, textura, digestibilidade e estabilidade ao armazenamento de alimentos que contém amido (ELIASSON, 2004; THARANATHAN, 2002;).

2.1.4. Amidos Modificados

O amido obtido naturalmente, sem processos químicos, físicos ou biotecnológicos, sem alterações nas suas propriedades e funções é denominado amido nativo. Ele possui uma extração a custo acessível e ampla aplicação em diversos setores da indústria. No entanto apresenta limitações quanto as suas propriedades funcionais e torná-lo adequado para utilização em alimentos e aplicações industriais é o intuito das modificações em amidos (MANINGAT et al., 2009). A produção de amidos modificados é uma alternativa que vem sendo utilizada com o objetivo de superar alguma insuficiência dos amidos nativos e, assim, promover o aumento da utilidade em aplicações industriais.

O amido pode ser fisicamente modificado para aperfeiçoar a solubilidade e mudar o tamanho das partículas sob diferentes combinações de temperaturas, umidade, pressão, cisalhamento e irradiação. O amido modificado biotecnologicamente é aquele em que as alterações são ocasionadas durante o crescimento da planta, através de técnicas da engenharia genética, com alterações específicas. Também pode ser modificado por métodos químicos dos quais os mais comuns são por tratamento ácido, *cross-linking*, oxidação, e substituição, incluindo a esterificação e eterificação (BENINCA et al., 2013; HU et al., 2009).

Outra forma de modificação é interações entre com compostos bioativos que visa agregar valor a esse amido, com aproveitamento desses mecanismos, como os efeitos antioxidantes presentes em compostos bioativos, auxiliando na manutenção da saúde e na redução do risco de doenças. Os amidos são conhecidos como bons excipientes e auxiliam na biodisponibilidade de compostos bioativos em organismos, podendo ser utilizado em alimentos nutracêuticos, também em filmes favoreceram algumas propriedades térmicas e de pasta. A

adição de fitoquímicos originários dos extratos de plantas, podem não somente aprimorar características nutricionais, propriedades tecnológicas, mas também aumentar a vida útil do produto, agindo como antioxidante natural. A encapsulação é uma técnica muito empregada para transportar compostos bioativos e permitir sua liberação em um local alvo (DELADINO et al., 2015; PAGLIOSA et al., 2010).

No estudo de Zhu et al., (2008) no qual avaliou os efeitos dos extratos de fitoquímicos nas propriedades térmicas, físico-químicas do amido do trigo e de textura e observaram que as propriedades são expressivamente afetadas. Nesta pesquisa foi utilizado extratos de romã, chá verde, espinheiro chinês, e galhas chinesas, que possuem extratos ricos em polifenóis. Os extratos melhoraram propriedade de pasta do amido, diminuíram a firmeza do gel, todos aumentaram os valores de degradação e reduziram a viscosidade final. Obtiveram matrizes de gel mais soltas que foram reveladas na microscopia eletrônica. Os compostos fenólicos, segundo esses autores, podem alterar as propriedades dos amidos, por possuírem vários grupos hidroxilos e carboxilas, estes competem pela água com o amido. Esta interação altera atividade de água e a força iônica da solução. O pH também é alterado pela adição destes compostos fenólicos, e contribuí parcialmente para a alteração das propriedades de pasta do amido de trigo.

Wu, Chen e Li (2009) em estudo na mesma linha investigaram o efeito de polifenóis obtidos de chás (taninos) na tendência a retrogradação de amidos de arroz, verificando um retardamento. Este efeito foi avaliado por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e difração de raios X (DRX). A entalpia de gelatinização, analisado por DSC, diminuíram inversamente proporcional a adição de polifenóis. Os resultados globais demonstram um efeito inibitório na tendência a retrogradação de amido de arroz.

2.2. *Dioscorea bulbífera* L.

A cultura do inhame (*Dioscorea* sp.) tem grande importância socioeconômica principalmente no Nordeste do Brasil, entretanto é consumida em todas as regiões Brasileiras. O inhame é uma planta pertencentes à classe *Liliatae* (monocotiledônea) tem origem na Ásia e África, é rica em minerais como (Ca, P e Fe), carboidratos, aminoácidos essenciais, vitaminas principalmente do complexo B, e em algumas espécies tem potencial e são utilizadas para síntese de cortisona e hormônios esteróides (MESQUITA, 2002).

Estes vegetais gênero *Dioscorea* possuem cerca de aproximadamente 650 espécies, sendo divididos em medicinais cerca de 50 espécies e comestíveis com as espécies domesticadas e as espécies silvestres. Das 40 a 50 espécies domesticadas aproximadamente 10 são cultivadas (*D. alata*, *D. bulbifera*, *C. cayenensis*, *D. rotundata*, *D. esculenta*, *D. opposita*-

japonica, *D. nummularia*, *D. pentaphylla*, *D. transversa* e *D. trifida*) (LEBOT, 2009). Os tubérculos de *Dioscorea* são bastante cultivadas em muitas regiões da África e do Ásia. (HORNUNG et al., 2016). A produção no Brasil foi de 99 (IBGE 2006), 232 toneladas (FAO 2010). As espécies mais consumidas são Inhame São Tomé (*Dioscorea alata* L), Cará-Roxo (*Dioscorea trifida*) e Inhame Da Costa (*Dioscorea cayennensis* L.) sendo a *Dioscorea cayennensis* a mais disseminada no Nordeste Brasileiro (DANTAS et al., 2013; LEONEL et al., 2006).

A *Dioscorea bulbifera* Linn é da família *Dioscoreaceae*, pertence ao gênero *Dioscorea* é uma planta monocotiledônea herbácea, dióica, trepadeira, rústica, comestíveis que é conhecida vulgarmente como cará- aéreo, cará-do-ar, cará moela, devido ao formato que lembra uma moela de galinha, cará da rama ou na região Nordeste do Brasil como inhame de sapateiro. Apresenta se em numerosos tubérculos ou bulbilhos aéreos, encontrados nas axilas das folhas e por isso é facilmente diferenciado dos demais que geralmente são de cultivo rasteiro, planta do grupo das hortaliças, são de tamanhos variáveis, tem coloração marrom acinzentada. Seu caule é arredondado e cresce enrolando se no sentido horário, sendo esta forma de crescimento uma característica de distinção nesta espécie. (AZEVEDO; DUARTE, 1998; FERREIRA, 2016; MASCARENHAS E RESENDES, 2002; RODRIGUES et al., 2012).

Segundo Araujo de Vizcarrondo et al., (2004) o tamanho pode variar chegando até três quilos. É encontrada mais largamente na África, de onde é originária e Ásia, no Brasil é encontrada em alguns estados em sua forma nativa, não sendo explorada comercialmente. A figura 4 ilustra as características desta espécie.

Figura 4: Folha, planta e os tubérculos da *Dioscorea bulbifera* L. (Cará - Moela).



Fonte: Silva (2013); o autor.

Devido à semelhança entre os vegetais “inhame”, “cará”, e “taro”, ocorriam confusões nas interpretações de estudos e pesquisas relacionados a esses vegetais, frequentemente. Na

intenção de uniformizar nacionalmente e atendendo normas internacionais já definidas, foi aprovado no “I Simpósio Nacional sobre as Culturas do Inhame e do Cará”, em 2001, que plantas da família *Dioscoreaceae* deverão ser denominadas de Inhame (*dioscorea sp.*), em inglês “Yam”, em espanhol “Ñame” ou em francês “igname”, onde estão inseridas as variedades de Cará (cará-da-costa, cará-São Tomé, cará-moela, etc.), e da família Araceae como Taro (*Colocasia esculenta*) (PEDRALLI et al., 2002).

2.2.5. Amido de *Dioscorea bulbifera* L.

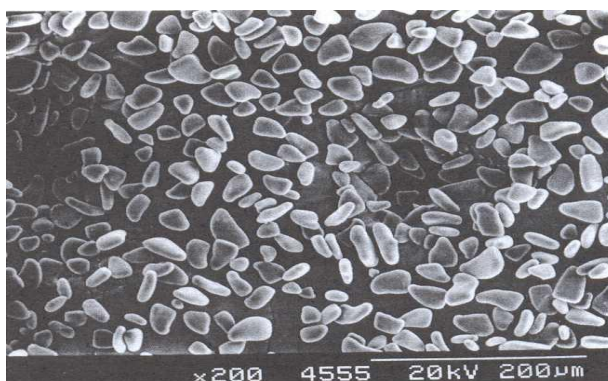
Estudos de amidos de novas fontes vegetais estão sendo realizados em grandes números na literatura mundial, de interesse tanto nas indústrias alimentícias como demais setores. O desenvolvimento e estudos de novas fontes de amidos nativos têm grande interesse para indústria e produtores rurais, pois estes podem ter características que substituam amidos modificados quimicamente que já são usados hoje no mercado (LEONEL, 2007).

Algumas pesquisas têm sido documentadas sobre amidos de *Dioscoreae spp.* Encontram-se mais investigações sobre as propriedades de amido no gênero *D. opposita* e *D. alata* Linn, os demais ainda são pouco explorados (JIANG et al., 2012). No que se refere ao amido de *D. bulbifera* Linn, ainda em menor quantidade, por ser uma fonte menos conhecida (ARAUJO DE VIZCARRONDO et al., 2004).

Amidos de *D. bulbifera* Linn foram caracterizados por Ukom et al, (2016), com dimensões de grânulos médios (28 e 37.5µm), alto teor de amilose (35%), e pasta de alta clareza (16%).

Outra pesquisa realizada por Araujo de Vizcarrondo et al., (2004) foi extraído amido nativo de *D. bulbifera* Linn, obtendo um rendimento de 28,48 g/100 g em base seca, com teor de amilose de 29,37%. Foram observados grânulos heterogêneos, grandes com diâmetro médio entre 21,83- 35,00 µm, através de Microscopia eletrônica de varredura, que podem ser verificados na Figura 5.

Figura 5: MEV amido *D. bulbifera* Linn.



Fonte: Araujo de Zicarrondo et al. (2004).

Jiang et al, (2012) por sua vez, fez uma análise mais detalhada, abordando as propriedades físico químicas, capacidade de ligação de água (WBC), amilose, cinzas, umidade e conteúdo total de amido, morfológicas (MEV), difração de raios X (DRX), propriedades térmicas (DSC) propriedades da pasta (RVA), inchamento e solubilidade de cinco amidos do gênero *Dioscorea*, entre elas a *D.bulbifera* Linn com o objetivo de conhecer estas características e verificar possíveis aplicações. Dentre os resultados, o amido de *D. bulbifera* Linn obteve uma quantidade de amido total de 62,7% aproximadamente e 17,61% de amilose, e grânulos irregulares, poligonais com superfícies rugosas. Por sua vez Dufour et al., (2002) retrata em seu estudo uma quantidade de 25% de amilose de *D.bulbifera* Linn.

Wosiacki et al. (2002) elaboraram uma farinha de cará-de-rama (*D. bulbifera* Linn) e identificaram suas propriedades para o consumo humano. Segundo este processo os tubérculos depois de descascados, lavado, cortados a uma espessura de 5 mm eram mergulhados em uma solução de água sulfitada para evitar escurecimento. Após secagem a 55 °C eram moídos em moinho de pinos e a farinha classificada em peneiras de 60 MESH.

2.3. Erva-mate- *Ilex paraguariensis* St. Hill

Erva-mate é uma árvore pertencente à família *Aquifoleaceae*, tem o nome botânico, *Ilex paraguariensis* St. Hill, que foi definido pelo naturalista francês August de Saint Hilaire durante suas viagens pelo sul do Brasil em 1820. É originária da América do Sul, abrangendo a região da Argentina, Brasil, Paraguai e Uruguai. É amplamente conhecida e utilizada pelos habitantes desses países com grande importância sócio econômica e cultural. (GERKE, 2016; PAGLIOSA et al., 2010).

As folhas de erva-mate são a base para a preparação de infusões quentes ou frias, tradicionalmente conhecidos por serem estimulantes e bebidas digestivas *Ilex paraguariensis* St. Hill. (*Aquifoliaceae*) (erva-mate) é uma das plantas mais utilizadas na América do Sul devido às suas propriedades nutricionais e medicinais. O consumo per capita de erva-mate no Brasil é estimado em 1,2 kg por ano, na Argentina e Uruguai cerca de 5-7 kg de erva-mate secos por ano para a preparação de chás. A produção mundial de erva-mate está concentrada em três países sul-americanos: Brasil, Argentina e Paraguai. No Brasil, o Estado do Paraná é o maior produtor seguido respectivamente do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. A erva-mate brasileira é exportada para trinta países e o maior importador é o Uruguai. A quantidade produzida foi aproximadamente 346 mil toneladas, em 2016 (EMBRAPA, 2016; IBGE, 2018^a;))

Este número tem aumentado devido aos seus benefícios para a saúde, atribuídos à presença de metabólitos secundários (alcalóides, metilxantinas, polifenóis e saponinas) em

tecido foliar e em produtos comerciais feitos com o mate (COLPO et al., 2016; PAGLIOSA et al., 2010). Na literatura recente, pesquisas sobre a atividades antioxidantes dos extratos de erva-mate e suas propriedades hepatoprotetoras, coleréticas, diuréticas, hipocolesterolêmicas, anti-reumáticas, antitrombóticas, anti-inflamatórias, antiobesidade ou anti-envelhecimento são reconhecidamente comprovadas. Ademais extratos de erva-mate podem ser usados também como ingredientes para prevenir deterioração de produtos alimentícios e em bebidas energéticas (LÓPEZ-CÓRDOBA et al., 2014).

O principal exportador de erva-mate em 2016 foi o Uruguai, dentre os demais se destaca os embarques para a Alemanha e EUA. Também é exportada para outros países da Europa e Japão onde é comercializada como extrato e forma vegetal para ser usado em produtos fitoterápicos no tratamento de sobrepeso e obesidade em suplementos dietéticos devido às suas vitaminas, minerais e propriedades energéticas. Estima-se que os produtos nutracêuticos terão crescimento 7,5% de 2016 a 2022, chegando a US \$ 45,58 bilhões até 2022. Antioxidantes naturais podem ser de elevado interesse não somente para elevar a qualidade nutricional como também prolongar a vida de prateleiras de alimentos (FUNDOMATE, 2017; ISOLABELLA et al., 2010; MARKETSANDMARKETS, 2016; ZHU et al., 2008).

O processo de produção da erva-mate envolve a colheita das folhas mais velhas de *I. paraguariensis* que são secas sobre o fogo, moídas, embaladas e armazenadas. As etapas dos processos podem variar dependendo das operações utilizadas em cada indústria. Nas etapas de colheita, torrefação, secagem e envelhecimento, podem ocorrer algumas mudanças no perfil e concentração de compostos bioativos da *I. paraguariensis* modificando atividades farmacológicas. As folhas da erva-mate são formadas de açúcares, proteínas, gorduras, fibras, vitaminas e sais minerais. Trabalhos destacam para a complexidade da composição química da erva-mate dentre elas estão alcalóides (principalmente cafeína, teobromina, teofilina), álcoois, cetonas, fenóis, ácidos graxos, saponinas, metilxantinas, vitaminas (A, B1, B2, C e), minerais, além de celulose, dextrina, sacarina e gomas. A composição química da erva-mate depende de fatores como as características das espécies, posição e idade das folhas, condições de solo, clima e época de colheita. (COLBO et al., 2016; GERKE et al., 2016; ISOLABELLA et al., 2010; VALDUGA et al., 1997).

2.3.6. Compostos Bioativos

São substâncias químicas naturais de várias plantas. As principais classes incluem compostos fenólicos (por exemplo, flavonóides, ácidos fenólicos, taninos, ligninas e estilbenos), carotenóides, vitaminas, entre outros. Na última década tem se aumentado o

interesse destes compostos devido a estudos que sugerem que o consumo regular reduz riscos de algumas doenças. Compostos Bioativos são os metabólitos secundários de plantas geralmente envolvidos na defesa contra organismos patogênicos ou raios ultravioletas que apresentam efeitos farmacológicos ou toxicológicos em humanos e animais. Dentre estes compostos os compostos fenólicos e as metilxantinas são mais estudados na erva-mate e em seus extratos (PAGLIOSA et al, 2010; ZHU et al., 2008).

Em pesquisa de Rodrigues et al. (2012) com relação aos metabólitos secundários no cará-moela foram encontrados flavonas, catequinas (taninos catéquicos), alcalóides, saponinas.

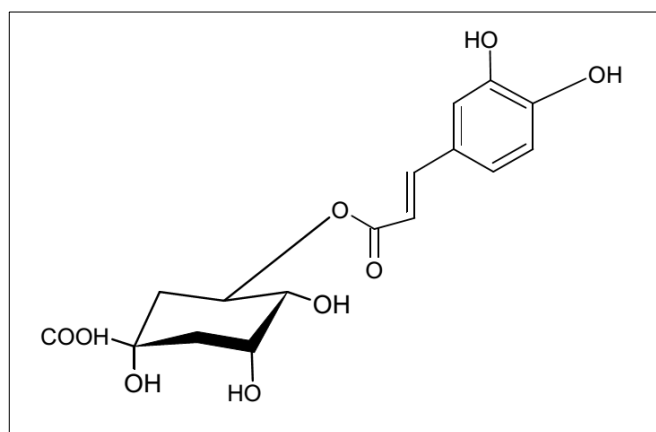
Os compostos fenólicos são uma das principais classes entre os metabólitos secundários e tem funções e composições variadas. Estão distribuídos em todas as partes das plantas como nas raízes, caules, flores, folhas, frutos. Os polifenóis são o grupo mais abundante de compostos nas folhas de algumas plantas. A família de compostos fenólicos inclui substâncias de moléculas simples à altamente polarizada. Estes compostos têm sua estrutura formada por pelo menos um anel aromático, com um grupamento hidroxila ou mais de um, assim chamados de polifenóis, que possuem múltiplos anéis fenólicos, eles podem ser divididos conforme sua estrutura, como o número de anéis fenólicos e componentes a ele ligados, ainda podem interagir entre si formando estrutura mais complexas e compostos altamente polimerizados, como os taninos. Os polifenóis dividem-se em dois grupos principais são os ácidos fenólicos e os flavonóides. Os ácidos fenólicos podem ser classificados em ácidos benzóicos, e derivados como o é o caso do ácido gálico e do seu dímero de condensação, o ácido elágico, e ácidos cinâmicos e derivados, sendo os mais abundantes o cumárico, caféico, ferúlico e sinápico. (ALBERTI et al., 2014, ACOSTA ESTRADA et al., 2014)

Podemos dizer que todos os tecidos vegetais possuem um destes quatro ácidos citados acima em sua composição. Já os flavonóides representam o grupo fenólicos mais importante e múltiplas variedades, os flavonóides (catequinas) constituem os maiores componentes quantitativamente, ou seja, acima de 30 % da matéria seca de folhas frescas possuem como subclasses principais os flavonóis, flavonas, flavanonas, isoflavonas e flavanóis. Os flavonóides são compostos de baixo peso molecular que ocorrem, nas plantas, ligados a açúcares, na forma de glicosídeos, ou agliconas. Os ácidos fenólicos podem ser divididos em derivados dos ácidos hidroxibenzóico e hidroxicinâmico que conferem propriedades antioxidantes aos vegetais que os possuem (ABREU, 2013; ALBERTI et al., 2014; ACOSTA ESTRADA et al., 2014; ARCHELA; ANTONIA, 2013)

Os fenólicos são os principais compostos relacionados com a atividade antioxidante da erva-mate, sendo considerados de origens naturais. Os principais polifenóis presentes na erva-

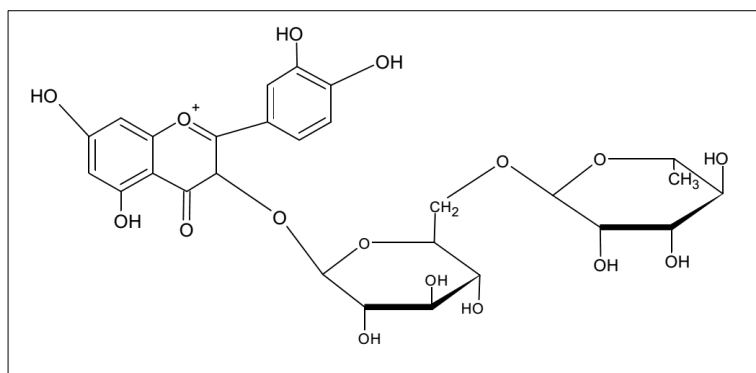
mate são os derivados do ácido cafeico, ácido 5-cafeoilquínico com a estrutura apresentada na Figura 6, ácido 3,4-dicafeoilquínico, ácido 3,5-dicafeoilquínico, ácido 4,5-dicafeoilquínico, e os flavonóides como rutina representado na Figura 7, quercitina e kaempferol. (GERKE et al., 2010; HECK; MEJIA, 2007).

Figura 6: Estrutura Química do Ácido 5 – Cafeoilquínico.



Fonte: o autor.

Figura 7: Estrutura Química Rutina.



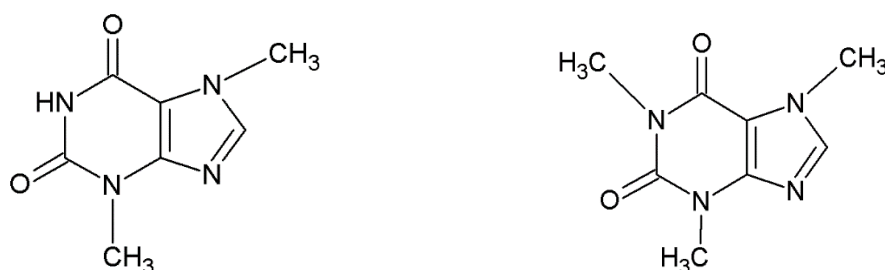
Fonte: o autor

Os compostos fenólicos são considerados bioativos por apresentarem comportamento antioxidante como capacidade de eliminar radicais livres. Os antioxidantes são substâncias que podem interromper reações radicalares, retardando ou prevenindo o estresse oxidativo. Os polifenóis possuem em sua estrutura anéis benzênicos que tem capacidade de conferir estabilidade aos produtos de oxidação dos fenóis, complexando com metais. A capacidade antioxidante dos polifenóis é devida, principalmente, as suas propriedades redutoras, dificultando as reações radiculares, que causam estresse oxidativo aos tecidos. A ingestão de antioxidantes naturais auxilia na prevenção de doenças (COLBO, et al., 2016; ISOLABELLA et al., 2010).

As metilxantinas (alcalóides) são metabólitos secundários derivados da xantina. Na

erva-mate encontram-se a cafeína, teobromina e em menores quantidades a teofilina, com as estruturas representadas na Figura 8. Atuam no sistema nervoso central e coração, aumentam a atividade cerebral e têm ação diurética (HECK E MEJIA, 2007).

Figura 8: Estruturas Químicas da Teobromina (Esquerda) e Teofilina (Direita).



Fonte: o autor

2.3.7. Extrato de Erva-mate

A extração sólido-líquido é uma operação de transferência de massa. O processo inicia com a entrada do solvente para o interior do sólido, logo depois ocorre a difusão da solução no soluto para a interface sólido-líquido e então a passagem desta solução da superfície do sólido para a fase líquida por convecção. A extração é influenciada por vários fatores como o tempo, a temperatura, a agitação, o tamanho das partículas do sólido e a proporção soluto-solvente, e estes determinam a qualidade do extrato. O tempo de contato entre sólido-solvente deve permitir a saturação da solução. A temperatura em geral na indústria é usada abaixo de 100 °C para não danificar componentes termo sensíveis. Em relação ao tamanho das partículas do sólido, quanto menor o tamanho das partículas maior a extração. A proporção soluto-solvente deve ser suficiente para não ocasionar baixas concentrações devido ao volume e nem muito alta ocasionando perdas no resíduo gerado (PAGLIOSA et al., 2010).

A utilização de água e solventes hidroalcoólicos são os mais adequados para extração de matrizes alimentícias visando compostos antioxidantes em indústrias. O etanol é conhecido como um bom solvente para a extração de polifenóis e é seguro para consumo humano (GERKE, 2016; PAGLIOSA et al., 2010 ; ROCKENBACH, et al., 2008; ZLOTEK et al., 2016).

Muitas pesquisas foram desenvolvidas para verificar condições ideais para obtenção de extratos de erva-mate. No estudo de Jensen e Zanoelo (2012) verificaram que a agitação pode ser desconsiderada e que quanto o menor tamanho das partículas e maior a temperatura melhores extrações foram obtidas. No que se refere a quantificação de fenólicos, pesquisa

realizada concluiu a condição de extração considerada ótima foi a temperatura de 85 °C e tempo de 1,5 min com uma proporção de sólido-líquido de 1:100 e a condição de extração considerada ótima neste trabalho foi a de 85 °C e 1,5 min (PRUDENCIO et al., 2012).

Nesta mesma linha a pesquisa de Bassani, Nunes e Granato (2014), concluíram que a extração de fenólicos em 90 °C por 10 min, foi aumentada com um teor de 427,74 mg de ácido gálico por litro de extrato. Gerke (2016), alega que os maiores rendimentos foram os obtidos na condição mais severa de temperatura e agitação, utilizando 80 °C/400 rpm, porém a agitação não influenciando de forma significativas. O tempo de extração de 180 min. obteve maiores concentrações, mas 30 min. já eram suficiente para extratos com bom rendimento, reduzindo o consumo energético. Entretanto, Damiani et al. (2014) compararam a extração quente e a frio de chás obtendo os melhores resultados nos tratamentos a frio. Estudo semelhante foi realizado por Rodrigues e colaboradores (2015) que igualmente obtiveram valores maiores no teor de fenólicos totais e atividade antioxidante para a *Ilex paraguariensis* St. Hill. na extração a frio.

Pagliosa et al. (2010), analisaram extratos aquosos e metanólicos de folhas e cascas de erva-mate, usando temperatura de extração de 85 °C por 10 min., verificando a concentração de polifenóis (TPC) e atividade antioxidante, no que se refere a quantificação. Em relação a extração com as cascas obteve maior TPC e atividade antioxidante no extrato metanólico sugerindo assim a presença de polifenóis na casca, que são menos solúveis em água. Este resultado difere com o obtido para as folhas, com maior teor de compostos fenólicos totais (TPC) e atividade antioxidante em extrato aquoso.

Esta divergência entre condições ótimas de extração pode ser devida as diferentes características das matrizes e as interferências como o tipo de solo usado no cultivo, a concentração e o tipo químico do radical livre, o tempo empregado na capacidade para o ensaio do radical DPPH, a diluição da amostra, o pH, a solubilidade, ou seja, a taxa de difusão do soluto no solvente, o tipo e concentração do solvente, entre outros (GERKE, 2016; PRUDENCIO et al., 2012).

2.3.8. Amidos Modificados com Erva-mate e Compostos Antioxidantes.

A seguir são apresentados alguns trabalhos nos quais foram utilizados extratos para modificação de amidos, visando incorporar biocompostos antioxidantes, aperfeiçoar suas propriedades com objetivo de agregar valor a estes produtos, melhorando sua composição nutricional e funcional. No trabalho de Machado et al., (2012) uma embalagem biodegradável foi desenvolvida utilizando o amido de mandioca, plastificada com glicerol com a incorporação de nanocelulose da fibra de coco, e adição de extrato aquoso de erva-mate (20%) com intuito

de verificar ação antioxidante em filmes biodegradáveis. Estas embalagens são denominadas embalagens ativas e entre os diversos benefícios que oferecem para indústria, as embalagens que exercem efeito antioxidante estão entre as mais relevantes, por prevenir a oxidação, uma reação muito indesejável no que diz respeito a conservação de alimentos.

Machado et al. (2012) elaboraram duas formulações A (6 % de amido, 1,5 % de glicerol, 0,3 % de nanocelulose e 20 % de extrato de erva-mate) e B (4,5 % de amido, 0,5% de glicerol, 0,3 % de nanocelulose e 20 % de extrato de erva-mate) e estes filmes foram usados para embalar azeite de dendê, foram armazenadas em condições controladas por quarenta dias.

O Índice de Peróxidos (IP) do azeite de dendê embalado nos filmes contendo 20% de extrato de erva-mate, e nos filmes sem o aditivo também foi monitorado periodicamente. O azeite de dendê embalado nos filmes com o aditivo (A e B) apresentou um comportamento com uma menor elevação no Índice de Peróxidos (IP), ($P < 0,05$), se mostrando eficiente para ser usado como embalagem ativa, evitando a oxidação de produtos lipídicos. No que diz respeito às propriedades mecânicas e de barreiras dos biofilmes analisados, a incorporação de extrato de erva-mate na matriz polimérica de amido, reforçada pela adição de nanocelulose de coco não apresentou diferenças significativa. Entretanto a adição de nanocristais de celulose de coco, evidenciou ótimas propriedades mecânicas em todas as amostras, podendo ser competitivos com polietileno de baixa densidade (PEBD), com vantagem de ser totalmente biodegradáveis (MACHADO, et al., 2012).

Ultimamente estudos estão sendo efetuados utilizando filmes à base de amido de mandioca como embalagem ou revestimento na indústria alimentar e para aumentar a funcionalidades destes filmes a incorporação de compostos antioxidantes podem ser utilizados como estratégia para aumentar a vida útil dos produtos embalados. Há poucas publicações sobre o uso de extratos de erva-mate em filmes à base de amido plastificado, embora cientificamente comprovado seu poder antioxidantes e terapêuticos (BRODY, et al., 2001; JARAMILLO et al., 2015).

Na pesquisa de Jaramillo et al. (2015) o efeito da adição de extrato de erva-mate sobre a atividade antioxidante e as propriedades estruturais e físico-químicas de filmes de amido foi investigada. Foi utilizado extratos de erva-mate nas concentrações de 5 e 20 %. A atividade antioxidante foi avaliada por espectrometria UV, para a amostra contendo 5 % de extrato de erva-mate foi de $3,0 \pm 0,1$ mg / g na película, enquanto a amostra contendo 20 % apresentou uma atividade de $10,4 \pm 0,1$ mg / g, verificando a perda de alguns compostos voláteis durante a secagem em maior quantidade na amostra com 20%, concluindo que o uso de 5 % mais eficiente.

A adição dos extratos de erva-mate comprovou a ideia de efeitos plastificantes atribuídas a erva-mate. E a atividade antioxidante e plastificantes dos biofilmes à base de amido de mandioca, derivados da incorporação do extrato de erva-mate foi efetiva. (JARAMILLO et al., 2015).

Jaramillo et al. (2016) em pesquisa complementar a realizada em 2015, estudaram também os efeitos da adição dos extratos de erva-mate na biodegradabilidade e plasticidades deste mesmo filme obtido de amidos de mandioca. Análises de TGA e DSC concluíram estabilidade térmica até 240 °C. No que se refere a biodegradabilidade foi completa antes de duas semanas nestes filmes.

Associar extrato de erva-mate em matrizes adequadas aperfeiçoa sua aplicação em sistemas alimentares e é uma alternativa promissora para aplicação como antioxidantes naturais. López- Córdoba et al. (2014) utilizaram cápsulas de alginato de cálcio como veículo para incorporar extrato de erva-mate, afim de liberar os compostos biotivos presente na erva-mate no organismo. O alginato de cálcio é uma matriz macroporosa e de elevada permeabilidade. Desse modo ao utilizar alginato de cálcio, é necessário a adição de outros revestimentos poliméricos ou materiais de enchimento. Neste trabalho foi utilizado amido de milho para enchimento da estrutura da matriz de alginato, que oferece vantagens como a fácil disponibilidade, a biocompatibilidade, a biodegradabilidade, a não toxicidade, e ambiental e o baixo preço frente a enchimentos inorgânicos ou polímeros sintéticos. Foram avaliados o mecanismo na liberação de polifenóis de erva-mate em fluidos digestivos simulados, e os efeitos do enchimento com o amido, com resultados eficientes.

Os extratos tipo CA (sem enchimento com amido) e CAS (com enchimento com amido) não modificaram a atividade antioxidante, independentemente da adição de enchimento de amido. Entretanto as cápsulas com presença de grânulos de amido dentro da matriz foram responsáveis pela menor porosidade levando a uma liberação modulada de polifenóis de erva-mate em fluido gástrico simulado, retardando a taxa de liberação do biocomposto. A primeira zona da curva cinética foi caracterizada por uma liberação rápida de polifenóis, libertando quase 50% nos primeiros 5 min. para as cápsulas de CA e aos 25 min para as cápsulas de CAS. Além desta incorporação o amido foi responsável pelo melhoramento estrutural e da morfologia da cápsula quando comparado com as cápsulas de alginato controle. Constatando assim que a adição do amido de milho na cápsula-alginato de cálcio, contribuiu na funcionalidade da liberação do biocomposto de erva-mate de forma eficiente com processo simples e com baixo custo (LÓPEZ-CORDOBA, 2014).

A capacidade do amido de milho para ligar e transportar um extrato de erva-mate e suas

propriedades antioxidantes foi explorada no trabalho de Deladino et al. (2015). O amido de milho foi previamente modificado a alta pressão para aumentar a capacidade hidrostática, ou seja, mudar sua forma obtendo maior área específica do grânulo. Grânulos de amido tem canais que ligam a superfície ao interior do grânulo permitindo o transporte e interação com os compostos adicionados. As modificações com alta pressão visam aumentar os poros do grânulo de amido. A erva-mate liofilizada se acondicionada de forma inadequada tem tendência a aumentar sua viscosidade e levar a uma forma pastosa do material, a associação ao amido evita esse efeito. Os amidos são uma ótima alternativa como agentes de transporte de compostos antioxidantes da erva-mate (*Ilex paraguariensis*). O estudo concluiu de forma resumida que o amido de milho foi capaz de ser um veículo para transporte desses compostos biotivos dos extratos de erva-mate, e que com tratamento de alta pressão houve um incremento nesta capacidade, sem alterar o poder antioxidante da amostra, o amido nativo também se mostrou eficiente.

Estudos analisando as interações de amidos com compostos fenólicos e extratos vegetais e seus efeitos nas propriedades físicas e nutricionais estão sendo realizados em relevantes quantidades como podemos verificar na tabela 3, adaptada de uma revisão de Zhu et al. (2015). Extratos vegetais ricos em compostos fenólicos ou compostos fenólicos purificados (por exemplo, ácidos fenólicos, flavonóides, cumarinas, estilbenos e taninos) foram adicionados à sistema de amido, alterando diversas propriedades funcionais do amido tais como propriedades reológicas, gelatinização, tendência a retrogradação e gelificação. Segundo este artigo, apesar dessas influências nas propriedades, ainda há necessidade de uma melhor compreensão da relação físico-química e interações entre amido e compostos fenólicos.

Tabela 3: Relação de estudos sobre as influências de adição de extratos vegetais e compostos fenólicos nas propriedades físicas do amido.

Amido	Extrato planta/ Compostos. Fenólico	DSC*	Propriedade Reologica	Gel	Retrogradação.	Referências
Trigo,milho arroz,batata	Extratos chá preto e verde		X			Guzar et al.,2012
Milho,batata , arroz	Extratos chá preto	X	X		X	Xiao et al.,2012.
Trigo	Extratos casca de romã, chá verde, espinheiro e galho chinês,	X	X	X		Zhu et al.,2009
Batata, arroz, milho	Chá verde	X			X	Xiao et al.,2013
Milho com variação de (%) amilose	Polifenóis de chás.		X			Chai et al.,2009.
Milho	Taninos e sorgo		X			Barros et al.,2012.
Arroz	Rutina	X	X		X	Zhu &Wang,2012.
Arroz	Polifenóis de chás		X			Wu et al.,2011.
Arroz com variação de (%) amilose	Chá verde	X			X	Xião et al.,2012.
Trigo	25 diferentes polifenóis		X	X		Zhu et al.,2008.
Sorgo, milho	Ácido ferulico e catequinas		X			Beta&Corke,2007.

*DSC- Calorimetria exploratória diferencial. Fonte: Adaptado Fonte: Zhu et al. (2015).

Oportunidades de pesquisa para entender melhor as interações amido-fenólicos são sugeridas. A compreensão do mecanismo das interações de forma sistemática torna se difícil, (especialmente os fenólicos insolúveis). Isso se deve à diversidade dos compostos fenólicos e sua solubilidade em água, propriedades físicas, tamanho das partículas, ponto de fusão e comportamentos físico-químicos da fonte do amido e condições experimentais usadas nestas interações (GUZAR et al, 2012; ZHU et al., 20015). Mas algumas possibilidades para explicar

estas interações são propostas por alguns autores. Os grupos hidroxila desses polifenóis solubilizados podem interagir com a água e os grupos hidroxila do amido através da ligação de hidrogênio. Pois tanto superfície externa de hélices de amilose como os compostos fenólicos têm abundantes grupos hidroxila, dessa forma a ligação de hidrogênio pode ser responsável por compostos fenólicos em sistemas alimentares envolvem ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas, eletrostáticas e iônicas (BORDENAVE et al., 2014; CHAI et al., 2013; GUZAR et al., 2012).

2.4. Análise de compostos Fenólicos Totais e Atividade Antioxidante:

Existem alguns métodos para se quantificar o teor de compostos fenólicos totais e analisar a capacidade antioxidante de extratos vegetais. No que se trata de avaliar o teor de polifenóis as medidas podem ser feitas por métodos espectrofotométricos, especialmente o método de Folin e Ciocalteu, também o método que utilizam sais inorgânicos específicos que são capazes de reagir com compostos fenólicos em solução aquosa pode ser utilizado. Métodos instrumentais como os cromatográficos que são capazes de identificar individualmente cada composto fenólicos da amostra também são muito usados (GRANATO et al., 2016).

O método espectrofotométrico, no qual usa o reagente Folin-Ciocalteu, é o mais utilizado para análise de determinação de compostos fenólicos totais extraídos para avaliar a atividade indireta do potencial antioxidante de uma amostra. Este reagente consiste de mistura dos ácidos fosfomolibdídico e fosfotungstístico que em presença dos compostos fenólicos, que são agentes redutores, reagem formando os chamados molibdênio azul e tungstênio azul, identificados por espectrometria em leitura que varia de 720 a 760 nm (DAMIANI et al., 2014; KARAKAYA, 2004).

A atividade antioxidante é a capacidade de um composto de inibir ou neutralizar a degradação oxidativa. Vários métodos são utilizados para determinar a atividade antioxidante in vitro, os mais comuns encontrados na literatura para a determinação da atividade antioxidante em chás destaca-se o DPPH (1,1- difenil-2-picrilhidrazil), ABTS (2,2'- azino-bis 3- etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico), CUPRAC (capacidade antioxidante de redução do cobre) FRAP (potencial antioxidante de redução do ferro), e ORAC (capacidade de absorção de radicais de oxigênio) (ZIELINSKI et al., 2015).

Um dos mais utilizados consiste em avaliar a atividade sequestradora do radical livre estável DPPH (1,1-difenil-2-picril-hidrazil) (BORGES et al., 2011; MACEDO et al., 2011). Esse método consiste em avaliar a capacidade antioxidante via atividade sequestradora do DPPH que tem coloração púrpura. Por ação de um antioxidante ou uma espécie radicalar é

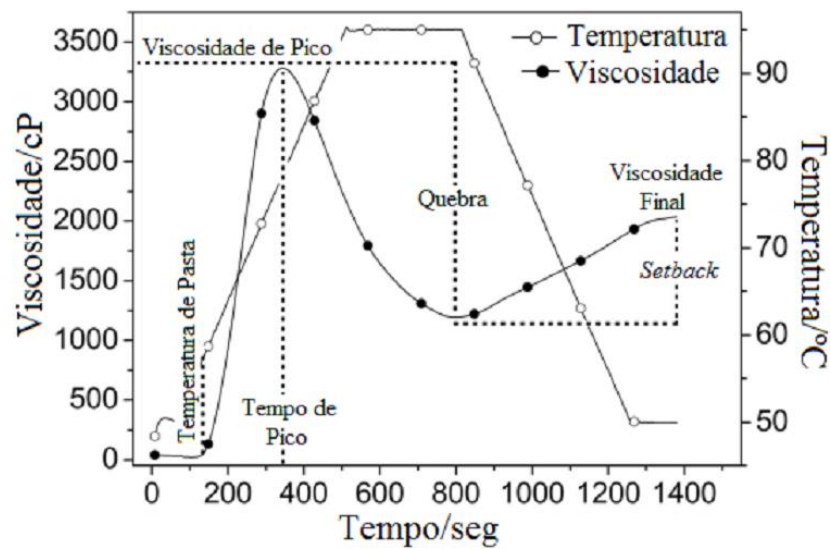
reduzido formando difenil-picrilhidrazina, de coloração amarela (absorvendo em 515-517 nm) monitorado pelo decréscimo da absorbância. A partir dos resultados obtidos determina-se a porcentagem da atividade antioxidante ou sequestradora de radicais livres e/ou a porcentagem de DPPH remanescente no meio reacional. Os resultados são expressos em equivalente massa de trolox, utilizado para estabelecer a curva padrão (BASTOS et al., 2007; BRAND-WILLIAMS et al, 1995; ZIELINSKI, et al., 2015).

2.5. Propriedades de pasta – Viscoamilograma (RVA)

O estudo das propriedades de pastas é um recurso para avaliar as mudanças de viscosidades que ocorrem no grânulo de amido durante o processo de aquecimento em água e posterior resfriamento, ou seja, os processos de gelatinização e retrogradação que afetam o comportamento das pastas. Estas variações na viscosidade podem ser medida por viscosímetros rotacionais especiais, os viscoamilógrafos, como o RVA (Rápido Visco analisador). As propriedades de pasta de amidos obtidos pelo RVA são viscosidade de pico, tempo para atingir este pico, viscosidade final, quebra e temperatura de pasta (ZORTÉA *et al.*, 2011).

Quando os grânulos de amido são submetidos ao aquecimento em suspensão aquosa, começam a absorver água e inchar, neste momento pode ser registrado um aumento da viscosidade, chamado de temperatura e tempo de pasta, à medida que o grânulo continua a expandir, as moléculas de amilose começam a lixiviar, aumentando a viscosidade até um ponto máximo quando a maioria dos grânulos estão totalmente inchados, atingindo o pico de viscosidade. A partir deste momento, quando mantida a temperatura a 95° C, sob agitação os grânulos se rompem, ocorre solubilização dos polímeros e observa-se uma diminuição da viscosidade conhecido como (quebra/break). A viscosidade de quebra é obtida pela diferença da viscosidade de pico e a viscosidade mínima obtida. A tendência a retrogradação/setback ocorre após o resfriamento, quando as moléculas dos polímeros do amido restabelecem uma nova reorganização, ocasionando uma mudança nas características da pasta como aumento da opacidade e viscosidade da pasta (WHISTLER e BEMILLER, 1997). Abaixo na figura 9 é apresentado um perfil resultante de análise de propriedade de pastas no RVA.

Figura 9: Parâmetros de viscosidade obtidos através das curvas RVA.



Fonte: Colman, Demiate e Schnitzler (2012)

2.6. Análise Térmica

Análise térmica é um grupo de técnicas pelas quais se permite estudar e conhecer as propriedades físicas das substâncias em função da temperatura e/ou tempo, quando a substância é submetida à condição controlada. A análise térmica é utilizada em muitos campos na indústria alimentícia, e também nas áreas farmacêutica, química, petroquímica, engenharia civil entre outras, e envolvida em vastos campos em pesquisas, por apresentar alto grau de sofisticação e precisão e vantagens como necessidade de pouca quantidade de amostras, variedade de resultados em um único gráfico e método rápido e fácil aplicabilidade. Os instrumentos de análise térmica possuem alguns componentes em comum, a amostra é contida em um cadinho selecionado, e inserida em um forno e sujeita a uma programação de temperatura e tempo. (IONASHIRO, et al.; 2014; SILVA, 2013). Na tabela 4 relacionam as principais propriedades físicas e abreviaturas aceitáveis em técnicas termoanalíticas.

Tabela 4: Classificação das Principais Técnicas Termoanalíticas

Propriedade Física	Técnica Principal	Abreviatura
Massa	Termogravimetria	TG
	Deteção de gás desprendido	EGD
	Análise de gás desprendido	EGA
	Análise térmica por emissão	ETA
Temperatura	Determinação de curva de aquecimento	
	Análise térmica diferencial	DTA
Entalpia	Calorimetria exploratória diferencial	DSC

Fonte: Adaptado de Ionashiro, Giolito (2014).

Neste trabalho foram empregadas: termogravimetria (TG), e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Estas técnicas permitem obter informações a respeito da: variação de massa, estabilidade térmica, água livre, água ligada, pureza, ponto de fusão, ponto de ebulição, calores de transição, calores específicos, diagramas de fase, cinética da reação, transições vítreas, entre outras (BENINCA et al., 2013; IONASHIRO, 2014,).

A Termogravimetria (TG) é uma técnica que mede a variação de massa de uma substância em função da variação da temperatura (aquecimento ou resfriamento), quando esta substância é submetida a uma programação controlada de temperatura. O equipamento utilizado é a termobalança, associação entre uma balança e um forno, um instrumento com elevada sensibilidade, em que a massa de uma substância é medida continuamente à medida que esta é aquecida ou resfriada. O registro é a curva termogravimétrica ou curva TG que permite estudar sobre a estabilidade térmica da amostra, sobre a composição e estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição de resíduo. Os fornos mais modernos são elétricos e podem operar desde a temperatura ambiente até 2800° C, e os cadinhos os materiais mais comuns utilizados em sua confecção são platina, alumina, quartzo, alumínio entre outros (BENINCA, 2008; IONASHIRO, 2014).

Na Termogravimetria derivada, (DTG), que é um recurso matemático utilizado, correspondente a primeira derivada da curva TG. Ela permite uma visualização mais clara dos acontecimentos de variação dos eventos que corresponde a perda de massas na amostra (COLMAN et al., 2014). Portanto por meio deste recurso são obtidas curvas que correspondem à derivada primeira da curva TG e nos quais degraus são submetidos por eventos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra (BICUDO, 2009).

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica térmica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em ritmo linear. A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica derivada da análise térmica diferencial (DTA) na qual a diferença de entalpia entre a amostra e um material de referência é medida em função da temperatura, enquanto ambas (amostra e referência) são aquecidas de acordo com uma programação controlada de temperatura. Ela caracteriza reações endotérmicas e exotérmicas nas amostras (COLMAN et al., 2014; IONASHIRO, 2014).

A Calorimetria exploratória diferencial (DSC) permite determinar comportamento de produtos e ingredientes alimentícios que passam por processos de cozimento e congelamento em função da temperatura e tempo. É uma das técnicas muito usadas em análise térmica de amidos, que fornece informações consideráveis sobre o fenômeno ordem-desordem dos

grânulos de amido em soluções aquosas que consiste em acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas das amostras, obtenção de dados quantitativos de temperaturas e fluxo de calor associados ao evento de gelatinização. Permite estudo tais como transição de fase, ou reações de desidratação, de associação, de decomposição, de óxido – redução, entre outras capazes de causar variações de calor. Em geral transições de fase, desidratação, reduções e certas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalização, oxidações, algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos com alterações físicas e químicas (BICUDO, 2009; IONASH IRO, 2014; WANG; COPELAND, 2013).

2.7. Termogravimetria acoplada ao sistema - Calorimetria Exploratória Diferencial - Espectrometria de Massas (TG-DSC-MS).

A análise termogravimétrica é uma técnica quantitativa utilizada para medir a variação da massa de uma amostra em função do tempo ou da temperatura sob uma atmosfera controladas. Mas esta técnica não é capaz de identificar a natureza de produtos gasosos gerados durante uma análise. Contudo a utilização de técnicas simultâneas ou combinadas podem fornecer informações complementares como é o caso da termogravimetria com a espectrometria de massas (TG-MS). As duas técnicas podem ser relacionadas diretamente com a perda de massa. O termo utilizado para descrever a análise dos gases ou compostos voláteis desprendidos da decomposição de termoanálises é chamada de análise de gás gerado (EGA- *Evolved Gas Analysis*) (RIBEIRO, 2009; STREIBEL et al., 2009; VIANA, 2015).

A análise de gases gerados (EGA- *Evolved Gas Analysis*) é uma técnica que pode ser utilizada para determinar a natureza e a quantidade de um produto volátil ou produtos formados durante a degradação térmica, como combustão, pirólise, avaliando em função e da temperatura as reações químicas e produtos formados que podem ocorrer durante estas degradações e decomposição de materiais diversos (XIE; PAN, 2001).

A espectrometria de massas (MS) é uma técnica analítica que mede individualmente massas moleculares de átomos e compostos, convertendo-os em íons carregados. A MS também pode deduzir a estrutura de uma molécula, fornecer uma informação quantitativa de uma substância, permitir um estudo de reações dinâmicas e químicas dos íons com o intuito de fornecer dados de propriedades físicas como: energia de ionização, entalpia da reação, afinidades de prótons e íons, além de verificar cálculos de orbitais moleculares baseados em teorias (VIANA, 2015).

Três passos básicos estão envolvidos em uma análise por espectrometria de massas, são 1- ionização onde as moléculas e átomos da substância em análises são convertidos em íons em fase gasosa, 2- analisador de massa no qual separa e analisa os íons das moléculas e seus fragmentos carregados de acordo com seu sinal m/z (massa/carga); estes dois primeiros passos acontecem em vácuo, que permite que os íons se movam de forma livre sem que as moléculas interajam. 3- Detecção: o íon separado por massa na corrente iônica é amplificado e mostrado em forma de um espectro de massas (FRIEDMAN, 1970; RIBEIRO, 2012;).

Um grande número de técnicas pode ser utilizado em conjunto para obter resultados mais completos, aumentando o conteúdo de informação, um deste caso é a análise TG-MS no qual uma termobalança é acoplada a uma linha de transferência aquecida ao espectrômetro de massas através de um capilar fundido de sílica podendo estar incluído de um separador a jato ou de uma expansão supersônica *skimmer*. A técnica de TG – MS permite simultaneamente acompanhar a perda de massa e a quantificação das etapas de decomposição de uma substância e determinar os produtos ou evolução dos gases liberados nesta decomposição em função da temperatura ou tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (FRIEDMAN, 1970; KAISERSBERGER & POST, 1998; STREIBEL et al., 2009; SZEKELY et al, 1992; VIANA, 2015;).

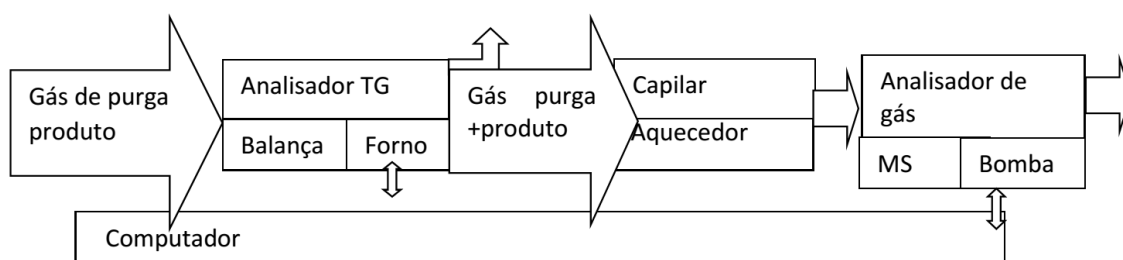
Nestas análises hifenadas podem ser obtidos resultados como a identificação da composição de misturas complexas de gases produzidas da decomposição de diferentes tipos de compostos. A técnica de acoplamento TGA-MS é usada principalmente para fins qualitativos; em alguns casos, análises quantitativas e estudos cinéticos (SZEKELY et al. 1992) Análise hifenadas de TG-MS tem sido utilizada para estudo de análises de cinética de degradação térmica como de resina (CORRES et al, 2011).

Yang et al. (2016) estudaram a decomposição de produtos químicos e ligas metálicas. O comportamento térmico e decomposição de diferentes carbonetos, polímero, madeira, carvão e óleo mineral foram investigado por Streibel et al. (2009).

O comportamento termooxidativo dos succinatos de amido foi estudado por Rudnik et al. (2003; 2006) pelo método simultâneo de análise térmica - espectrometria de massa e os íons mais abundantes encontrados são H_2O e CO_2 , estes mesmos autores utilizam TG-MS para estudar o composto térmico de diferentes derivados de amido, éteres e ésteres de amido e verificar o comportamento de derivados de amido de batata, milho e trigo sob um ambiente oxidativo. Verificando a influência da natureza do substituinte e do grau do substituto na estabilidade de derivados de amido. No entanto, sua utilização destes métodos analíticos pode ser limitada pelo alto custo do equipamento (VIANA, 2015).

No espectrômetro opera-se com vácuo elevado, somente algo em torno de 1% do gás vindo da termobalança é permitido passar ao espectrômetro de massas. O gás restante da termobalança é exalado fora do sistema. O capilar de transferência é geralmente mantido a aproximadamente 200 °C para impedir a condensação de produtos gasosos. A diferença de pressão entre a TG (pressão geralmente atmosférica) e o espectrômetro (sob o vácuo elevado, pressão menor que 10⁻⁵ mbar) faz com que a amostra seja sugada, como mostra a Figura 10 (RIBEIRO, 2012; VIANA, 2015;).

Figura 10: Esquema de Funcionamento TG-MS.

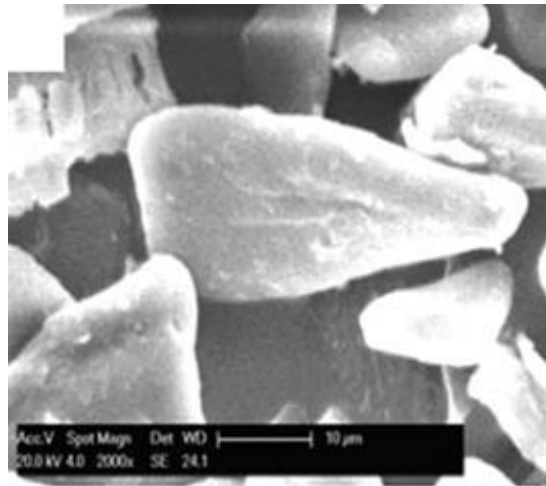


Fonte: Ribeiro (2012).

2.8. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Esta análise permite a identificação da estrutura, morfologia e medidas dos grânulos quando usada no estudo de amidos. Para estes estudos é usado o microscópio eletrônico de varredura que é um equipamento muito versátil e usado rotineiramente em análises micro estruturais de materiais sólidos, apesar da complexidade da técnica para gerar a imagem a interpretação é bastante simples. Em relação ao amido, o MEV consegue diferenciar tamanhos e formas dos grânulos. O tamanho dos grânulos varia de 2 a 100 µm e podem ter diferentes formas, que dependentes da espécie da planta analisada. (MUCCILLO, 2009). Segundo Jiang et al., (2012) o amido grânulo da *Dioscorea bulbifera* apresentou formas irregulares ou poligonais, com superfícies não lisas e tamanhos grandes variando entre 21,83- 35,00 µm, como mostra a Figura 11.

Figura 11: MEV Amido *D. bulbifera* Linn.



Fonte: Jiang et al. (2012).

O MEV é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise das características macroestruturais de materiais sólidos, sendo utilizado com frequência para observação das estruturas dos amidos. O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons para conhecer a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela cuja varredura está perfeitamente sincronizada ao feixe incidente. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. Quando o feixe interage com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

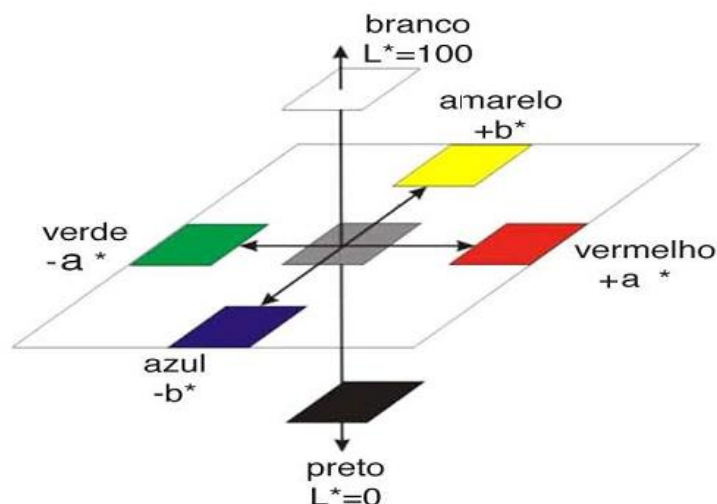
2.9. Colorimetria

A cor é um atributo tridimensional, constituída pelos parâmetros luminosidade, croma e tom. Colorímetros medem a luz refletida dos objetos em cada comprimento de onda ou em faixas específicas. Ele então quantifica os dados espectrais para determinar as coordenadas de cor do objeto no espaço de cor $L^*a^*b^*$ e apresenta a informação em termos numéricos. A luminosidade é o parâmetro pela qual se distingue uma cor clara de outra escura, o croma define a "força" ou "pureza" da cor, através deste parâmetro pode-se distinguir uma cor fraca de uma cor forte e o tom é associado ao nome da cor (CAPRILES; ARÊAS, 2005).

A diferença de cor fornece informações sobre o aumento e variação da coloração do material, mas não informa a cor do mesmo, avalia os parâmetros a^* que varia do vermelho ao

verde, b^* que varia de amarelo ao azul e L^* que corresponde a luminosidade variando de 0 a 100 (preto-branco) (CAPRILES; ARÊAS, 2005). Como representado na figura 12.

Figura 12: Parâmetros de cor a^* , b^* , L^* .



Fonte: adaptado de Colman, Demiate, Schnitzler, (2014).

2.10. Difratomia de Raios X – DRX método pó

Por meio desta técnica viabiliza-se conhecer a estrutura interna, a maioria dos materiais cristalinos. A difratometria de raios X permite identificação da origem botânica dos amidos revelando a presença e as características da estrutura cristalina dos grânulos de amido, através do empacotamento de amilose e amilopectina. A cristalinidade pode ser definida como a medida do grau de organização das moléculas de um polímero (BERNARDO et al., 2018; SINGH et al., 2003).

A análise por técnica de difração de raios X método pó permite distinguir os três tipos de cristalinidade para os grânulos que, dependendo de sua forma e estrutura cristalina, denominam-se A, B e C. Estes padrões de cristalinidade são influenciados pelo comprimento das cadeias de amilopectina, da densidade de empacotamento dentro dos grânulos, bem como da presença de água (BERNARDO et al., 2018). Um padrão de cristalinidade do tipo A é caracterizado por amidos de cereais (arroz, trigo e milho), enquanto que um padrão de cristalinidade do tipo B é mostrado nos tubérculos, e os amidos de raízes e sementes, tem cristalinidade do tipo C que é intermédio entre os tipos A e B. A difração originada de um cristal compreendendo posições e intensidades das linhas de difração é uma propriedade física fundamental da substância que permite a identificação, e análise de sua estrutura. A intensidade da dispersão depende de como os elétrons estão distribuídos em todo o volume atômico e pode

ser medida com um contador adequado (LIMA et al., 2012).

Segundo Zobel (1964) os grânulos de amido apresentam as seguintes características de cristalinidade quanto ao tipo: tipo A apresentam picos de intensidade nos ângulos de difração 2θ em $15,3^\circ$; $17,1^\circ$; $18,2^\circ$ e $23,5^\circ$. Tipo B apresentam picos de intensidade nos ângulos de difração 2θ em $5,6^\circ$, $14,4^\circ$; $17,2^\circ$; $22,2^\circ$ e 24° . Tipo C apresentam picos de intensidade nos ângulos de difração 2θ em $5,6^\circ$, $15,3^\circ$; $17,3^\circ$ e $23,5^\circ$

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é desenvolver um amido aditivado com polifenóis e antioxidantes provenientes de extratos de erva-mate. Desta forma serão incorporados extratos aquoso e hidroalcolólico de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) em amido de cará-moela (*Dioscorea bulbifera* Linn).

3.2. Objetivos Específicos

- Extrair e caracterizar o amido dos tubérculos de cará-moela;
- Extrair e quantificar compostos fenólicos e atividade antioxidante em extratos de erva-mate;
- Tratar o de amido de cará moela usando extratos de erva-mate;
- Estudar, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios x e colorimetria a morfologia e a característica do amido modificado e nativo;
- Avaliar os efeitos entre os diferentes tratamentos e grau de modificação frente às propriedades térmicas (estabilidade, gelatinização e entalpia), estruturais e do amido modificado e nativo, através de análises de Calorimetria Diferencial Exploratória-DSC, Viscoamilográfica – RVA.
- Avaliar termogravimetria acoplada ao sistema - Calorimetria Exploratória Diferencial - Espectrometria de Massas (TG-DSC-MS) o comportamento térmico e os principais componentes voláteis resultantes da termo-decomposição nos amidos nativo e modificados.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

4.1.1. Matéria Prima

As amostras de amido de cará-moela (*Dioscorea bulbifera* Linn) foram obtidas a partir de tubérculos cultivados na região da cidade de Ponta Grossa, coordenadas geográficas: 25°8' 23' 75" S de latitude e 49°53'48" O de longitude. A extração do amido do cará moela foi obtido segundo método descrito por (HORNUNG et al., 2016; LACERDA et al., 2014).

As folhas de erva-mate foram coletadas de mudas do cultivar BRS 408 propagada por mini estaquia na Embrapa Florestas em Colombo, Paraná, coordenadas geográficas: 25°8' 56' 75" S de latitude e 49°09'20'72" O de longitude, e elevação de 973 metros. Esta cultivar é denominada BRS 408 apresenta caule verde claro, ramos cilíndricos ou subcilíndricos. As folhas são alternas, subcoriáceas e mostram-se estreitas na base e ligeiramente obtusas no vértice. Suas bordas são providas de pequenos dentes, visíveis principalmente da metade do limbo para a extremidade.

Após limpeza e secagem em micro-ondas foram trituradas em um moinho analítico de batelada (KA modelo A11 basic). A extração foi realizada através de método descrito no item 4.2.2.

4.1.2. Materiais

Balança analítica (Bioprecisa –FA2104 N);

TG - 50 (Shimadzu);

DSC Q - 200 (TA Instruments);

XRD Ultima IV (Rigaku);

MEV Tescan, VEGA 3, Kohoutovice, República Tcheca).

Analizador termogravimétrico acoplado a espectrômetro de massas (STD - MS Q600 - TA Instruments)

Espectrofotômetro de refletância (MiniScan EZ 4500L Plus -Hunter Inc. USA).

Agitador Magnético com Aquecimento – (Quimis, modelo Q261)

Banho-maria com controle de temperatura (Nova Ética. modelo 314/6)

Centrifuga refrigerada de alta velocidade (Hitachi, CR21GII, Japão)

Waring Blender (Waring Lab. & Sci.-EUA modelo 700G)

Micro-ondas (Eletrolux, modelo MA30S).

Estufa digital com circulação de ar (Nova Ética)

Leitora de microplacas (Multi-Mode Reader H1 Hybrid, Synergy-BIOTEK, EUA)

RVA-4 (Newport Scientific, Jessup, MA, USA)

Thermocline for Windows e SASM-Agri (8.2).

Reagentes: Folin-Ciocalteu 2 N; DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazila) TROLOX (6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-ácido carboxílico) marca Sigma-Aldrich.

Ácido gálico marca Biotec.

Álcool etílico 95% e álcool metílico marca Biotec.

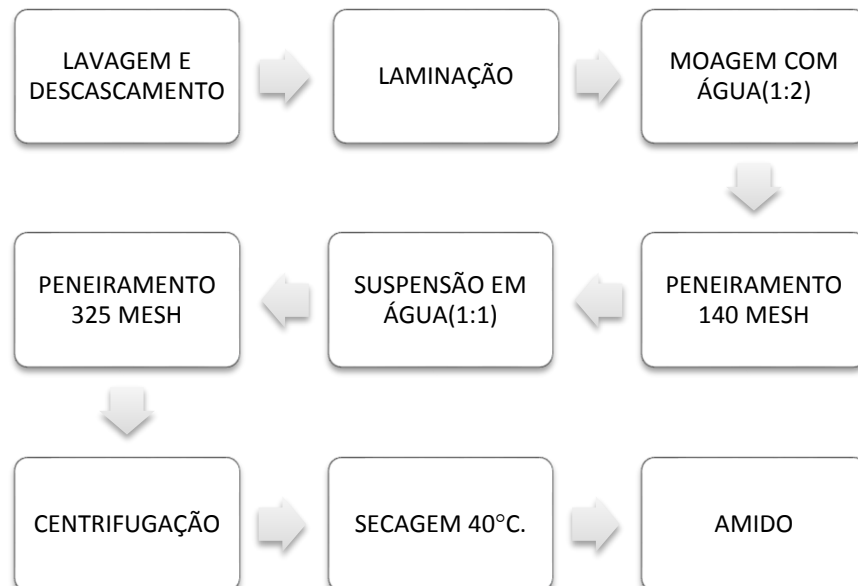
Carbonato de sódio grau analítico da marca da Biotec.

4.2. Métodos

4.2.1. Extração do Amido de Cará Moela

A extração foi executada de acordo com (HORNUNG et al., 2016; LACERDA et al., 2014; WOSIAKI et al., 2002). Como representado no fluxograma da figura 13.

Figura 13: Fluxograma de Obtenção de Amido *D. bulbifera* Linn (Cará-Moela)



Fonte: Adaptado de HORNUNG et al., 2016; LACERDA et al., 2014; WOSIAKI et al., 2002).

Os vegetais (cará moela) lavados, descascados e cortados foram triturados com água 1:2 até obter uma polpa bem homogênea utilizando o Waring Blender (Waring Lab. & Sci.-EUA)

700 g por 2 min. Peneiramento foi em peneiras de 140 mesh. O bagaço retido na peneira foi novamente extraído em liquidificar com água 1:1. Na suspensão obtida realizou-se um novo peneiramento com peneiras de 325 mesh. O material peneirado foi centrifugado a 4° C. por 10 min a 16211g (gravidade) em centrífuga refrigerada de alta velocidade (Hitachi, CR21GII, Japão). O amido resultante foi seco em estufa com circulação de ar a 40° C até massa constante e mantido em dessecador.

4.2.2. Estudo da melhor condição para obtenção de Extratos da Erva-mate.

As condições de extração consideradas ótimas variam em diferentes estudos. Desse modo, realizou-se um teste prévio, com objetivo de verificar quais parâmetros de tempo e temperatura, seriam usados para obtenção dos extratos, resultando em melhores valores de teor de compostos fenólicos e atividade antioxidante na erva-mate utilizada neste trabalho. Baseando-se em publicações relevantes, no que se refere a condições de tempos e temperaturas usados na obtenção de extratos vegetais. Foram testados 5 tratamentos aquosos e 2 hidroalcoólico. A solução hidroalcoólica de 50% foi selecionada baseando se pelo trabalho de Turkmen; Sari; Velioglu, (2006) que obtiveram bons resultados de atividade antioxidante usando este tratamento em chá mate e o mesmo ocorreu na extração de compostos fenólicos de bagaço de uvas. Os parâmetros e referências utilizados estão apresentados na tabela 5:

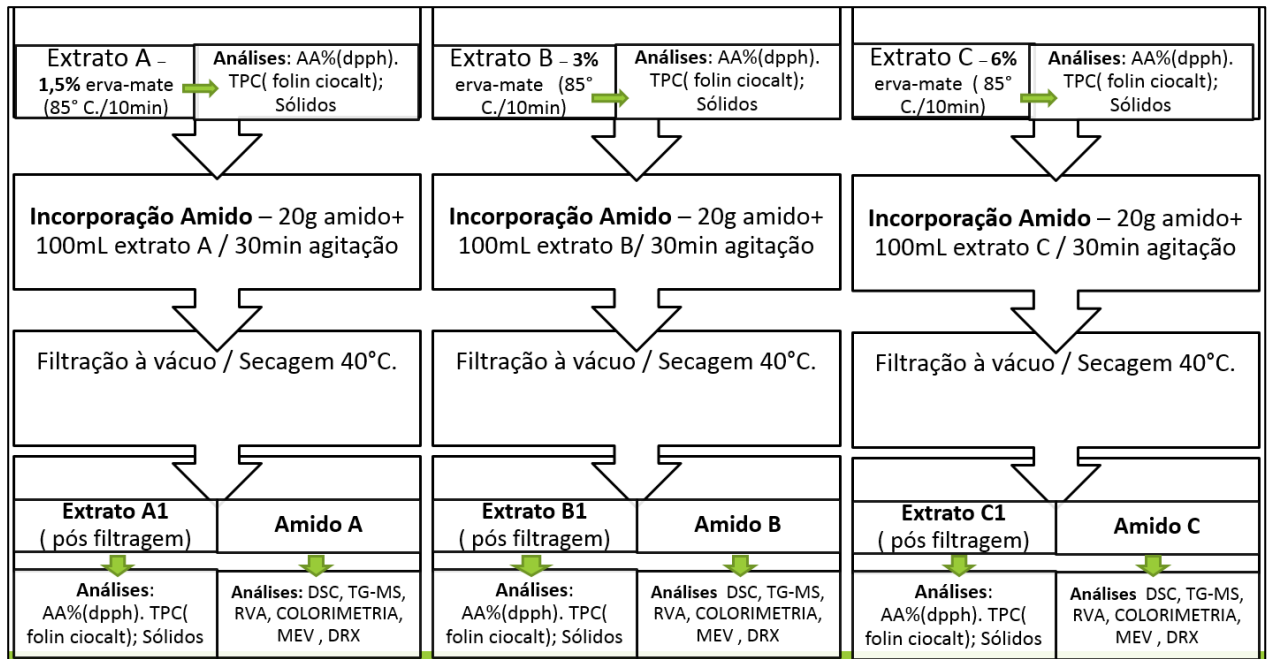
Tabela 5 - Levantamento de alguns métodos utilizados na literatura para elaboração dos extratos vegetais.

Tratamento	Temp. (°C)	Tempo (min)	Referência
A - (aquoso)	80	7,5 min	Zielinski et al., 2014;
B- (aquoso)	85	1,5 min	Prudêncio et al.;2012;
C- (aquoso)	85	10 min	Pagliosa et al.,2010
D- (aquoso)	100	40 min	Deladino et al.,2015; Deladino et al.,2008
E- (aquoso)	20-25	120 min	Damiani et al, 2014; Rodrigues et al., 2015
F- (hidroalcoólico)	20-25	120 min	Adaptado Damiani et al, 2014; Rodrigues et al., 2015.
G- (hidroalcoólico)	20-25	60 min	Bravo; Goya; Lecumberri,2007

Fonte: o autor

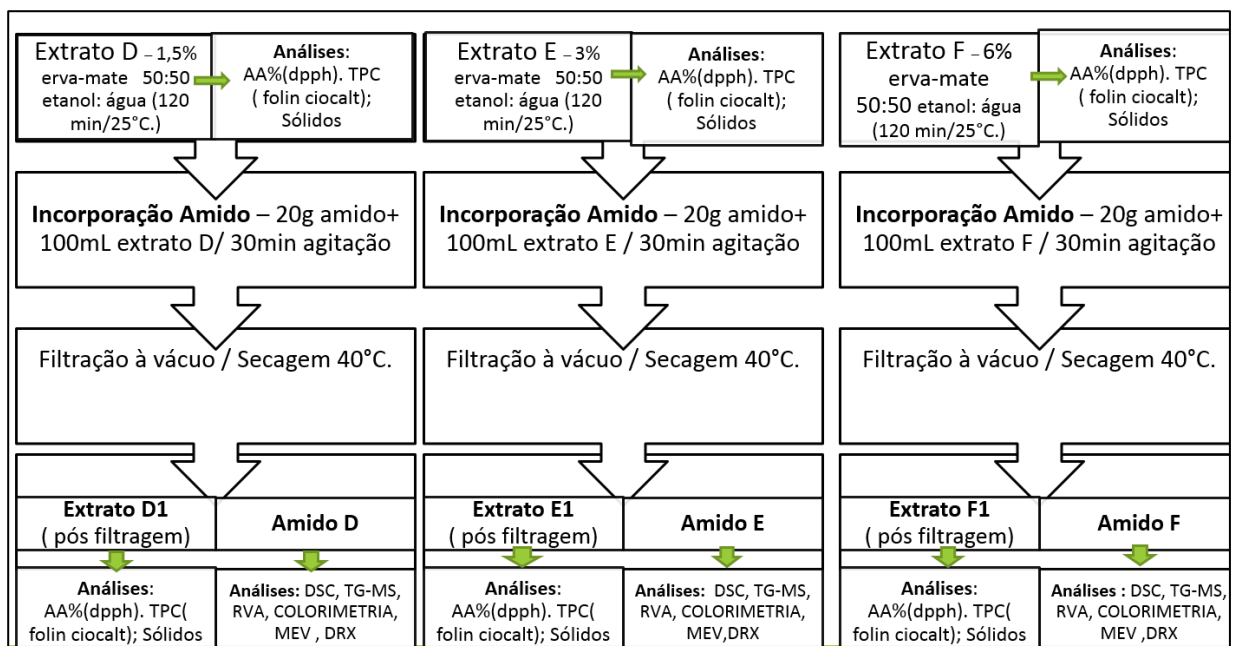
O fluxograma abaixo apresenta um esquema de como foi realizado os tratamentos que serão descritos na figura 14a e 14 b. logo na sequência:

Figura 14a: Fluxograma processo obtenção dos extratos de erva-mate e incorporação extrato aquoso/amido.



Fonte: o autor

Figura 14b: Fluxograma processo obtenção dos extratos de erva-mate e incorporação extrato hidroalcoólico/ amido.



Fonte: o autor

4.2.3. Preparo dos extratos de erva-mate

As folhas de erva mate foram coletadas de mudas do cultivar BRS 408 propagada por mini estaquia na Embrapa Florestas em Colombo, Paraná. Após lavagem e secagem em microondas em potência 1130 W por 3min., após virou se as folhas e mais 3min., as folhas foram trituradas em um moinho analítico de batelada (KA modelo A11 basic).

Figura 15: A (cultivar BRS 408); B (folhas secas em microondas); C (moinho analítico de batelada (KA modelo A11 basic); D(folhas erva-mate moídas)

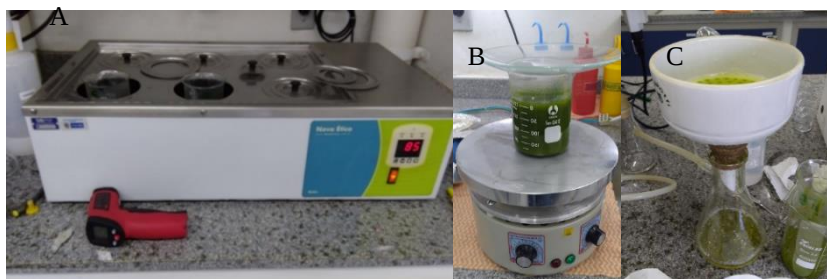


Fonte: o autor

Os extratos aquosos foram preparados utilizando 3 concentrações 1,5%, 3% e 6% e pesados nas quantidades de folhas necessárias para obter as concentrações acima, foram adicionadas de 200mL de água ultrapura a temperatura de 85 °C. Os tratamentos foram realizados em banho-maria com controle de temperatura (Nova Ética. Modelo 314/6), respeitando o tempo de permanência de 10 min. com agitação manual, na sequência os béqueres foram cobertos com vidro de relógio de maneira a evitar a evaporação.

Os tratamentos a frio, tanto o aquoso e os hidroalcoólicos, foram realizados em agitadores magnéticos (Quimis. Modelo Q261) permanecendo por 2 h. em 25-30 °C. Após, as amostras foram filtradas a vácuo em papel Whatman nº 1, através de funil Büchner, e o volume completado para 200 mL com a solução extratora em balões volumétricos identificados.

Figura 16: (A) Banho-maria com controle de temperatura (Nova Ética. Modelo 314/6) e (B) agitador magnético (Quimis Q261). (C) Filtragem a Vácuo.



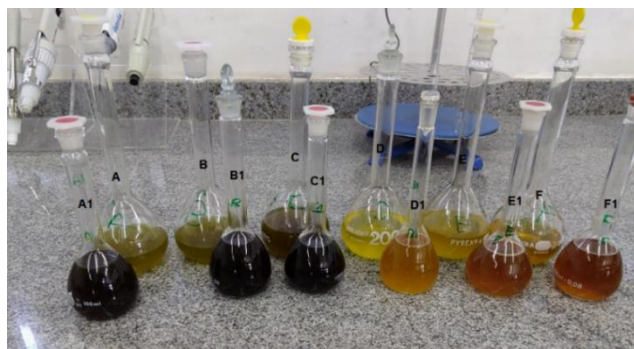
Fonte: o autor

Dos extratos resultantes de cada tratamentos e concentrações foram retirados uma alíquota para posteriores análises chamados de extratos iniciais e identificados como A (aquoso 1,5% erva-mate), B (aquoso 3% erva-mate), C (aquoso 6% erva-mate), D (hidroalcoólicos 1,5% erva-mate), E (hidroalcoólicos 3% erva-mate) e F (hidroalcoólico 6% erva-mate).

4.2.4. Tratamento do amido

Foram usados 100 mL do extrato aquoso de cada concentração, adicionado de 20 gramas de amido nativo de *D. bulbifera* Linn e misturados em agitador magnético por 30 min. resultado nas amostras de amido (A, B e C). O mesmo foi feito com o extrato hidroalcoólico, cada concentração do extrato preparado foi adicionada ao amido nativo por 30 min. em agitador magnético, dando origem as amostras de amido (D, E F). Após todas suspensões obtidas foram filtradas à vácuo e os amidos retidos no filtro, secos à 40° C até massa constante em estufa e acondicionadas em dessecador. Dando origem aos amidos (A, B, C, D, E, F) o amido nativo chamado de (amostra N).

Figura 17: Extratos aquosos iniciais (A, B, C); extratos aquosos pós incorporação (A1, B1, C1). Extratos iniciais hidroalcoólicos (D, E, F) e extratos pós incorporação (D1, E1, F1).



Fonte: o autor.

Dos extratos resultantes após à filtração, de cada tratamento realizado, foram retirados uma alíquota para posteriores análises chamados de extratos pós incorporação do amido e identificados como A1 (aquoso 1,5% erva-mate), B1 (aquoso 3% erva-mate), C1 (aquoso 6% erva-mate). D1 (hidroalcoólicos 1,5% erva-mate) E1 (hidroalcoólicos 3% erva-mate) e F1 (6% hidroalcoólico). Os extratos aquosos pós incorporação apresentaram coloração mais intensa frente ao extrato inicial.

4.2.5. Análise de Teor de Compostos Fenólicos Totais e % de Atividade Antioxidante:

4.2.5.1. Análise do Teor de Compostos Fenólicos (TPC).

Os TPC das amostras foram determinados por espectrofotometria de acordo com o método *Folin-Ciocalteu* descrito por Singleton, Joseph e Rossi (1965), com modificações para protocolo de microplacas por Granato e Nunes (2016). Utilizou-se 25 µL de cada amostra previamente e adequadamente diluídas em água ultrapura, realizada em triplicata, e adicionados 25 µL do reagente de Folin-Ciocalteu (diluído 3X) e 200 µL de água ultrapura. Após 5 min. adicionado 25 µL de carbonato de sódio (Na_2CO_3) 10% e deixada por 60 min. em ambiente escuro. A leitura foi realizada em Leitora de microplacas (Multi-Mode Reader H1 Hybrid, Synergy-BIOTEK, EUA) comprimento de onda de 760 nm (MARGRAF, et al., 2016)

O teor de fenólicos totais foi determinado por interpolação da absorbância das amostras contra uma curva de calibração, com $R^2 = 0,9922$, construída com padrões de ácido gálico (20 - 200 mg L^{-1}) expressos como mg de GAE (equivalentes de ácido gálico) por Litro de extrato.

4.2.5.2. Análise da Atividade Antioxidante (% AA):

A habilidade na eliminação dos radicais livres pelo método de DPPH foi quantificado em triplicata pelo método descrito por Brand-Williams et al. (1995), com modificações, utilizando método em microplacas (GRANATO, D; MARGRAF, T., 2016.) 40 µL das amostras diluídas foram adicionadas e 260 µL de uma solução metabólica de DPPH (100 µmol L^{-1}), mantidas na ausência de luz por 30 min. e medida a absorbância 517 nm usando leitora de microplacas (Multi-Mode Reader H1 Hybrid, Synergy-BIOTEK, EUA). Uma curva padrão foi plotada usando concentrações de Trolox (0-200 µmol L^{-1}), R^2 da curva foi de 0,9919. Para o branco foi usado (40 µL) de água adicionada de DPPH (260 µL). Os resultados foram expressos em µmol de equivalente de Trolox por litro de extrato de erva-mate (µmol TE L^{-1}) e a atividade

antioxidante (%) foi calculada usando a Equação 1 (GRANATO, D; MARGRAF, T., 2016).

$$AA (\%) = 1 - \left(\frac{A}{B}\right) \times 100$$

(1)

Onde: AA (%) é a atividade antioxidante medida, A é a absorção lida da amostra no espectrofotômetro em 517 nm e B é a absorção lida do branco em 517 nm.

4.2.6. Sólidos Totais dos extratos:

Foi realizado a preparação das cápsulas de porcelanas, deixando em mufla à $550 \pm 5^\circ$ C. por 1 h., após foram resfriadas em dessecador e pesadas (P0). Em seguida foi transferido uma alíquota homogênea de volume de 5 mL de cada extrato para cada cápsula, realizado em triplicata, e mantidas sob evaporação em banho-maria até atingir secagem completa. Na sequência as cápsulas com resíduo foram à estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ até atingir peso constante. Então as cápsulas esfriaram no dessecador e pesadas (P1). Os valores foram calculados pela equação 2:

$$ST(mg/L) = \frac{(P1 - P0) \cdot 1.000.000}{V_{amostra}(mL)}$$

(2)

4.2.7. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) avaliou a gelatinização e decomposição das amostras. A obtenção dos valores a serem observados pelas curvas foram obtidas em um equipamento DSC Q-200 (TA Instruments)

O equipamento DSC Q-200 (TA Instruments) calibrado com padrão de índio (99,99%). Cada amostra foi preparada para análise de DSC com adição de água, com proporção de 1:4 de amido para água, agitado e deixado em repouso por 1 h. Foi utilizado para esta análise, micro cadinhos lacrados, selados com tampas de alumínio.

Para obtenção da entalpia de gelatinização das amostras, a análise de DSC foi realizada com massa da amostra de aproximadamente 2,0 mg, em atmosfera de ar sintético a uma vazão de 50 mL min^{-1} , com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ com temperatura inicial de 30°C e final de 100°C .

4.2.8. Propriedade de Pasta (RVA)

As propriedades viscoamilográfias dos amidos foram avaliadas por RVA - Rapid Visco Analyser (modelo RVA-4, Newport Scientifi, Austrália), método Standard Analysis 2. Foi realizada a verificação da umidade das amostras previamente em balança de infravermelho (Sartorius MA35 M-AG, Alemanha) para posterior correção de massa do amido, utilizando-se aproximadamente 8% de amostra em base seca e adicionando água destilada até totalizar 28 g. As dispersões foram submetidas à uma rampa de aquecimento e resfriamento usando os seguintes parâmetros, foram aquecidas a temperatura de 50 °C em 2 min. e, posteriormente, a temperatura de 95 °C sendo mantidas durante 5 min. com aquecimento de 6° C min⁻¹. A seguir foram resfriadas para 50 °C e mantidas a temperatura de 50 °C por 2 min. Com tempo total de análise de 23 min. A velocidade de rotação usada foi a 160 rpm. Foram avaliadas a temperatura de início de formação de pasta, a viscosidade máxima, a viscosidade mínima, a quebra da viscosidade, a viscosidade final e a tendência a retrogradação. O software utilizado para obtenção dos dados foi o Thermocline for Windows (TCW).

4.3. Termogravimetria acoplada a Espectrometria de Massa. TG-DSC-MS

Neste experimento utilizou-se o equipamento analisador termogravimétrico STD Q600 (TA Instruments) acoplado espectrômetro de massa - Discovery MS (TA Instruments). O acoplamento foi alcançado através de um tubo capilar de quartzo aquecido (200 °C) ligando a saída do forno com a entrada de gás MS, através de um diafragma de pino. Assim, o gás foi inserido na câmara de ionização e amostras foram aquecidas de 30 °C a 600 °C a 10 °C min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio. A faixa de espectro de massa registrada foi de 1 a 300 m/z.

Embora a análise realizada neste trabalho tenha sido apenas qualitativa, os sinais e as intensidades das amostras as temperaturas características do pico podem ser comparadas nos diferentes sinais m/z.

Para esta análise cerca de 2,01±0,10 mg de amostra foram colocadas em cadinhos de alumina e utilizou como parâmetros de análise: atmosfera nitrogênio numa vazão de 50 mL.min⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ da temperatura ambiente até 600 °C e faixa de espectro de massa registrada foi de 1 a 300 m/z.

Os dados gerados foram tratados utilizando o programa OriginPro 8.5 da OriginLab Corporation. Após análises dos eventos encontrados foi realizado novamente a análise usando os mesmos parâmetros acima citados fazendo o “peak jump” e posterior análise dos fragmentos.

4.3.9. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram obtidas com utilização de um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo da marca (Tescan, VEGA 3, Kohoutovice, República Tcheca). Depois de metalizadas com plasma de ouro as amostras foram colocadas em uma fita de cobre e observadas no MEV aplicando-se tensão de aceleração de 15 kV e ampliação de 1000x. A leitura é registrada a partir de um detector de elétron que transmite a imagem detectada a um software instalado em computador que está acoplado ao equipamento.

4.3.10. Colorimetria

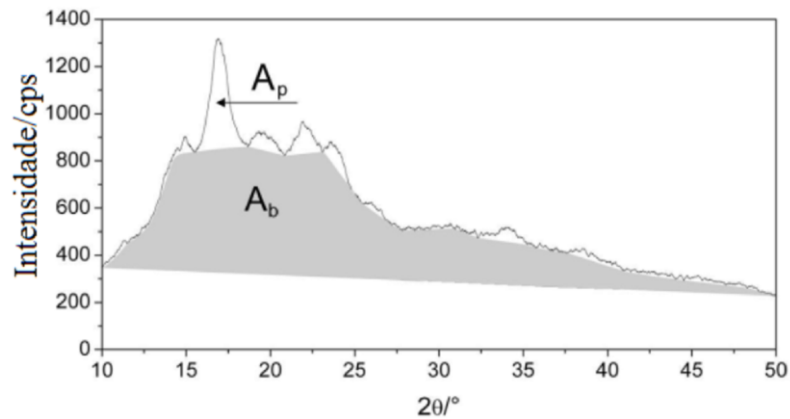
As cores das amostras foram determinadas utilizando o espectrofotômetro de refletância MiniScan EZ 4500L Plus (Hunter Inc.USA), que consiste na determinação de três parâmetros de cor, o L que representa a luminosidade e varia de 0 (preto) a 100 (branco), a* que varia de valor positivo (vermelho) e valor negativo (verde) e b* que varia de valor positivo (amarelo) e valor negativo (azul).

4.3.11. Difratometria de Raios X (método pó).

O equipamento utilizado foi o difratômetro do modelo Ultima 4 Rigaku, Japão, com intervalo angular de 3° a 50° (2 θ), com velocidade de escaneamento de 2° min⁻¹ e passo de 0,02°. Cada uma das amostras para a análise de difratometria de raios X foram colocadas em suporte de vidro próprio do equipamento e expostas a radiação Cu K α , (comprimento de onda de 1.542 Å) submetida a voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA.

O grau de cristalinidade relativa foi estimado, utilizando OriginPro 8.5 da OriginLab Corporation, seguindo metodologia descrita na literatura (BENINCA et al.; 2013a; COLMAN; DEMIATE ; SCHNITZLER, 2014). Os difratogramas foram tratados previamente com smoothing de 7 pontos para diminuir os ruídos instrumentais. A área entre a curva e o difratograma corresponde à área cristalina e a área inferior entre a curva e a base linear do difratograma corresponde à área amorfa. A cristalinidade relativa foi determinada pela razão entre a área cristalina e a área total obtidas dos difratogramas. Na Figura 18 são apresentados os parâmetros utilizados para o cálculo do grau de cristalinidade relativa.

Figura 18 : Parâmetros para cálculo de cristalinidade relativa,



Fonte: Colman (2013)

Na Figura 18 foram considerados A_p (área de pico) como parte cristalina e A_b como parte amorfa. Foi realizada a integração das áreas do pico de difração superior e total para que se pudesse obter o grau de cristalinidade relativa como mostra a Equação 3, onde o X_c se refere a cristalinidade relativa, A_p (área de pico) e A_b (parte amorfa).

$$X_c = \frac{A_p}{(A_p + A_b)} \cdot 100 \quad (3)$$

4.3.12. Análises Estatísticas

As análises foram realizadas em triplicata, aplicado desvio padrão e Teste de Tukey para determinação de possível diferença significativa entre os diferentes nos tratamentos realizados ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$) utilizando o *software Sasm-Agri* (Sistema para Análise e Separação de Médias em Experimentos Agrícolas, Versão 8.2).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Rendimento

Para o cálculo do rendimento do amido foi feita a relação entre o peso inicial do vegetal antes da trituração e o peso final do amido seco, sendo os resultados expressos em (%). Neste experimento, o rendimento da extração de amido do cará-moela foi de 9,06%, rendimento considerado baixo quando comparado ao de outras tuberosas como, por exemplo, a mandioca apresenta um rendimento de extração industrial entre 25 a 28% (CEREDA et al., 2001). Leonel et al. (2002), obteve um rendimento prático de 21,34% e Bernardo et al. (2018) obteve 29.85% para o amido de *D. Bulbifera*. Porém o rendimento obtido no presente estudo foi semelhante aos 9,6% obtido por Daiúto e Cereda (2003), utilizando extração natural com água. Amoo et al., (2014) obteve um rendimento também baixo, de 12,61%, para amido de *Dioscorea rotundata* variedade *Muchumudu* e também na variedade *D. hispida* obteve 11.42 % (AIRUL et al., 2014).

O processo de extração, em razão da presença de mucopolissacarídeo, dificulta obtenção do amido, esta chamada mucilagem, que é um polissacarídeo não amiláceos (PNA), aumenta a viscosidade e dificulta a passagem pelas peneiras, ocasionando o aumento do tempo de decantação, o que dificulta a recuperação do amido. (DAIÚTO E CEREDA, 2003; JIANG et al., 2012).

5.2. Estudo da melhor condição para obtenção de Extratos da Erva-mate.

Após repetidos as condições listadas na tabela 5, as extrações aquosas que obtiveram os maiores resultados de teor de fenólicos totais e atividade antioxidante, foram os tratamentos C e D, não apresentando diferença significativa entre estes dois tratamentos, entretanto o tratamento C (85 °C/10 min) foi o utilizado para preparação dos extratos para tratamento do amido pois oferece vantagens por utilizar menor tempo e temperatura de extração comparando ao D (100 °C/40 min). Nos extratos hidroalcoólicos a amostra F (25-30 °C/120 min) apresentou melhor resultado, e como consequência foi o escolhido para a obtenção do extrato hidroalcoólicos usado no tratamento do amido. Os resultados estão demonstrados na tabela 6.

Tabela 6: Condições dos tratamentos realizados, resultados de Teor de Fenólicos Totais e Atividade Antioxidante das extrações de erva-mate.

Tratamentos	Fenólicos Totais (mg EAG L ⁻¹)	Atividade antioxidante	
		DPPH (% AA)	DPPH (µm TE L ⁻¹)
Extratos aquosos			
A (80 °C/7,5min)	2113,43 ± 64,46 ^d	43,88 ± 3,19 ^{bc}	10606,13 ± 737,95 ^{cd}
B (85 °C/1,5min)	1670,81 ± 101,48 ^e	39,80 ± 1,21 ^c	9664,75 ± 279,94 ^d
C (85 °C/10min)	2423,13 ± 77,01 ^c	55,27 ± 1,21 ^a	13236,02 ± 339,42 ^a
D (100 °C/40min)	2387,78 ± 31,05 ^c	52,04 ± 0,97 ^a	12488,90 ± 224,17 ^a
E (25-30 °C/120min)	2123,33 ± 75,01 ^d	45,44 ± 0,97 ^b	10964,75 ± 358,62 ^{bc}
Extratos hidro alcoólicos 50%(etanol: água)			
F (25-30 °C/120min)	2997,17 ± 39,65 ^a	51,25 ± 1,35 ^a	12175,10 ± 313,79 ^{ab}
G 25-30 °C/60min)	2707,88 ± 13,71 ^b	41,46 ± 2,54 ^{bc}	9888,89 ± 593,01 ^{cd}

(*): Médias seguidas de letras diferentes nas colunas apresentam diferenças estatísticas entre si pelo teste de Tukey (p < 0.05). Resultados expressos como médias ± desvio padrão (n=3). mg GAE L⁻¹=Equivalente de ácido gálico; TEAC L⁻¹ (atividade antioxidante equivalente ao Trolox (6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromo-2 ácido carboxílico); DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazila); AA% expresso como % de inibição do radical DPPH.

5.3. Análise Teor de fenólicos totais e atividade antioxidante dos extratos de erva-mate;

Foram realizadas análises nos extratos antes da incorporação no amido nas concentrações 1,5%, 3% e 6% de erva-mate, em que foram denominados de extrato inicial, aquoso e hidroalcoólicos, e extrato após a incorporação no amido, chamados de extrato pós incorporação nas concentrações de 1,5%, 3% e 6% de erva-mate.

Os resultados obtidos para compostos fenólicos, porcentagem de atividade antioxidante e atividade antioxidante equivalente a curva Trolox nos extratos aquoso e hidroalcoólico de erva-mate estão apresentados na Tabela 7:

Tabela 7: Teor de compostos fenólicos, (%) atividade antioxidante e atividade antioxidante equivalente Trolox nos extratos aquoso e hidroalcoólico de erva-mate.

Tratamentos	Fenólicos Totais (mg EAG L ⁻¹)	Atividade antioxidante	
		DPPH (% AA)	DPPH (µM TE L ⁻¹)
Extratos aquosos			
A (1,5 % erva-mate)	1085,75 ± 12,31 ^h	32,94 ± 0,49 ^f	14057,13 ± 106,12 ^f
B (3% erva-mate)	2170,43 ± 49,77 ^e	43,56± 1,45 ^e	16362,39 ± 316,50 ^e
C (6 % erva-mate)	3435,16± 103,48 ^b	78,45 ± 1,21 ^{ab}	23938,82 ± 497,17 ^{ab}
A1 (1,5 % erva-mate pós incorporação)	808,60±40,59 ⁱ	12,04 ± 3,12 ^h	9516,89 ± 678,65 ^h
B1 (3% erva-mate pós incorporação)	1432,26 ±50,36 ^g	34,56 ± 1,59 ^f	14408,54 ± 345,17 ^f
C1 (6 % erva-mate pós incorporação)	2227,96 ±90,64 ^e	60,52 ± 0,49 ^c	20045,18 ± 106,12 ^c
Extratos hidroalcoólicos 50% (etanol: água)			
D (1,5 % erva-mate)	1300,81± 20,16 ^g	42,20 ± 1,47 ^e	16067,20 ± 319,30 ^e
E (3 % erva-mate)	2443,23 ± 74,38 ^d	57,28 ± 1,59 ^c	19342,35 ± 345,17 ^c
F (6% erva-mate)	3936,77 ± 49,10 ^a	81,68 ± 0,40 ^a	24641,64 ± 87,782 ^a
D1(1,5 % erva-mate pós incorporação)	1010,48 ± 25,18 ^h	26,02 ± 2,98 ^g	12553,08 ± 649,19 ^g
E1 (3% erva-mate pós incorporação)	1883,55 ± 81,30 ^f	50,23 ± 3,34 ^d	17810,20 ± 727,141 ^d
F1 (6% erva-mate pós incorporação)	3156,13 ± 75,32 ^c	72,88 ± 0,49 ^b	22729,96 ±106,12 ^b

(*) mg EAG L⁻¹=Equivalente de ácido gálico; TE L⁻¹ (atividade antioxidante equivalente ao Trolox (6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromo-2-ácido carboxílico); DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazila); AA% expresso como % de inibição do radical DPPH. (***) Médias seguidas de letras diferentes nas colunas apresentam diferenças estatísticas significativas entre si pelo teste de Tukey, (p < 0.05).

Os valores de compostos fenólicos variaram de 808,6 a 3435,16 (mg EAG L⁻¹) nos extratos aquosos. E nos extratos hidroalcoólicos tiveram variação de 1010,48 a 3936,77 (mg EAG L⁻¹). Os resultados para a inibição de DPPH variaram de 12,04 a 78,45% de redução para os extratos aquosos e para os extratos hidroalcoólicos de 26,02 a 81,68%, os resultados obtidos por DPPH equivalente trolox (µM TE L⁻¹) nos extratos aquosos variaram de 9516,89 a 23938,82 e 12553,08 a 24641,64 µmoL TE/L nos extratos hidroalcoólicos. Os valores nos extratos hidroalcoólicos foram mais altos que nos aquosos, outros estudos compararam extrações aquosas, hidroalcoólicas e alcoólicas e também obtiveram maiores extrações utilizando etanol

adicionado de água, ou seja, as hidroalcoólicas (Turkmen et al., 2006 ;Rusak et al., 2008). Este fato pode ser atribuído ao solvente hidroalcoólico apresentar caráter mais seletivo em grupos de metabolismo secundário com características mais polar desse modo, favorece a extração de alguns compostos como é o caso da quercetina e kaempferol, presentes na erva-mate. (GALVAN et al., 2012; KARABEGOVIĆ et al., 2014; OLIVEIRA et al., 2016; TURKMEN et al., 2006).

O aumento dos valores das análises foi proporcional ao aumento da concentração de erva-mate. E observou uma diminuição nos valores de teor de polifenóis e atividade antioxidante dos extratos após estes processos de incorporação ao amido, indicando possibilidade dos polifenóis dos extratos de erva-mate migraram para os amidos. O decréscimo nos teores de compostos fenólicos totais dos extratos iniciais em relação aos extratos após incorporação dos extratos aquosos foi no extrato A1 = 25,52%, B1 = 34,01% e C1 = 35,14%. E nos extratos hidroalcoólicos foi de D1 = 22,31% E1 = 22,90% e F1 = 19,82%, desse modo verificando que os extratos aquosos apresentaram maior migração dos compostos fenólicos. Aumentando proporcionalmente com o aumento da concentração (A1=25,52%, B1=34,01% C1=35,14%).

Vários fatores podem influenciar na capacidade antioxidante e teor de fenólicos totais dos materiais e nos extratos. Onde podem ser citados o tipo de solo usado no cultivo, a concentração e o tipo químico do radical livre da matriz, a metodologia *in vitro* utilizada para quantificação dos compostos, a diluição da amostra, o pH, a solubilidade, ou seja, a taxa de difusão do soluto no solvente, o tipo e concentração do solvente, os parâmetros de extração como tempo, temperatura, entre outros (BASSANI et al., 2014; PRUDÊNCIO et al., 2012; VENDITTI et al., 2010; ZIELINSKI et al., 2014).

Observa-se variação de valores de teor de fenólicos totais e atividade antioxidante quando compara-se diferentes publicações, no que se refere a quantificação de extratos de erva-mate, já que esta pode ser influenciada por diversos fatores, como os citados no parágrafo acima. Podemos observar no trabalho de Mazur (2016) que quantificou teor de polifenóis em extrato de erva-mate alcoólico em 2519 mg L⁻¹ com 5 % erva mate, valor que se aproxima dos encontrados no extrato E. Entretanto, Turkmen e colaboradores (2006) que igualmente estudaram extratos hidroalcoólicos (50%) obtiveram valores menores no teor de fenólicos totais (1211 mg L⁻¹) e atividade antioxidante (91.1 ± 0.42 %) para a *Ilex paraguariensis*.

Zielinski et al. (2014) avaliaram o teor de compostos fenólicos e atividade antioxidante em extratos aquosos de erva-mate com resultados de 672,87 ± 126,25 mg EAG g⁻¹ de extrato e 49,66 ± 9,59%. Rodrigues e colaboradores (2015) obtiveram valores maiores no teor de

fenólicos totais ($1639,87 \pm 106,31 \text{ mg L}^{-1}$) e atividade antioxidante ($77,13 \pm 0,38\%$) para a *Ilex paraguariensis*. Deladino et al. (2008, 2015) com extratos de erva mate preparados com 1%, 5% e 10% de folha determinaram as atividade antioxidante de respectivamente em 50%, 60% e 80%. Bastos et al. (2007) obtiveram capacidade antioxidante maior que 89% nos extratos de erva-mate analisados, e teor de polifenóis nos extratos etanólicos de 2830 a 3800 mg L^{-1} . Pereira (2015) avaliou a atividade antioxidante equivalente ao Trolox em 12870 ($\mu\text{mol L}^{-1}$) e Pagliosa et al. (2010) determinaram a atividade antioxidante equivalente ao trolox com resultado de 5020 ($\mu\text{mol L}^{-1}$) com resultados de fenólicos totais de 1402 mg EAG L^{-1} .

5.4. Sólidos Totais

Os valores de teor de sólidos totais variaram nos extratos aquosos de 3973,46 a 17933,33 (mg L^{-1}) e nos extratos hidroalcoólicos de 3733,3 a 17400,0 (mg L^{-1}) como mostra na tabela 8.

Tabela 8: Teor de sólidos totais nos extratos aquoso e hidroalcoólico de erva-mate.

Tratamentos	Sólidos Totais (mg L^{-1})
Extratos aquosos	
A (1,5 % erva-mate)	$3973,46 \pm 303,46\text{ab}$
B (3% (1,5 % erva-mate)	$9546,67 \pm 231,71 \text{ de}$
C (6 % (1,5 % erva-mate)	$16066,67 \pm 410,96 \text{ fg}$
A1 (1,5 % erva-mate pós incorporação)	$7933,33 \pm 618,24 \text{ cd}$
B1 (3% erva-mate pós incorporação)	$11400,00 \pm 326,6 \text{ e}$
C1 (6 % erva-mate pós incorporação)	$17933,33 \pm 798,77\text{g}$
Extratos hidroalcoólicos 50% (etanol: água)	
D (1,5 % erva-mate)	$3733,30 \pm 249,44^{\text{a}}$
E (3 % erva-mate)	$8933,30 \pm 94,28\text{d}$
F (6% erva-mate)	$15266,77 \pm 377,12\text{f}$
D1 (1,5 % erva-mate pós incorporação)	$6200,00 \pm 163,30 \text{ bc}$
E1 (3% erva-mate pós incorporação)	$9266,70 \pm 249,44 \text{ de}$
F1 (6% erva-mate pós incorporação)	$17400,00 \pm 565,68 \text{ fg}$

(*) Médias seguidas de letras diferentes nas colunas apresentam diferenças estatísticas significativas entre si pelo teste de Tukey, ($p < 0.05$).

Observou se uma tendência de aumento nos teores de sólidos com o aumento da concentração de erva-mate nos extratos. Assim como teve um acréscimo teor de sólidos após os extratos serem incorporados aos amidos A e D, podendo ser em consequência de passagem de partículas de amido pelo filtro. Bastos et al. (2006) estudou extratos de erva mate e obteve

valores de sólidos para extratos de erva-mate em 5990 (mg L⁻¹).

5.5. Colorimetria:

Não foi possível observar visualmente diferença na coloração nos amidos com incorporação de extrato de erva-mate e o nativo, nos quais foi possível identificar coloração amarelado.

Como apresentado na tabela 9, a coloração do amido nativo teve mais tendência ao L* branco que os demais modificados com os extratos.

Tabela 9: Resultados colorimetria amido nativo e após tratamento com erva-mate.

Amostras	Parâmetro de cor		
	L* branco	a* vermelho	b* amarela
N	76,22 ± 0,70 ^a	5,79±0,05 ^{bc}	25,36±0,27 ^{ab}
A	70,89 ± 0,19 ^c	5,70±0,05 ^{bc}	25,89± 0,19 ^a
B	69,10 ± 0,37 ^c	5,73±0,13 ^{bc}	24,63±0,19 ^b
C	68,78 ± 0,19 ^c	5,73±0,14 ^{bc}	25,39±0,27 ^{ab}
D	73,04 ± 0,63 ^b	5,63±0,02 ^{ab}	25,03±0,10 ^{ab}
E	73,19±0,33 ^b	5,69±0,09 ^c	25,09±0,63 ^{ab}
F	72,74±0,51 ^b	5,21±0,07 ^d	25,35±0,45 ^{ab}

Nota: N (amido nativo), A (amido com extrato aquoso 1,5 % erva-mate), B (amido com extrato aquoso 3% erva-mate), C (amido com extrato aquoso 6 % erva-mate), D (amido com extrato hidroalcoólico 1,5 % erva-mate), E (amido com extrato hidroalcoólico 3% erva-mate), F (amido com extrato hidroalcoólico 6% erva-mate). (*)Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Tukey (p>0,05).

Nos tratamentos aquosos observa-se valores menores do parâmetro L* se comparado aos tratamentos hidroalcoólicos com diferença estatísticas significativas entre os dois tratamentos. Os parâmetros de cromaticidade, a* e b*, apresentaram mudanças pequenas a partir da incorporação do antioxidante. O valor a*, tendência ao verde e vermelho, foi encontrado o menor valor 5,21±0,07 na amostra com extrato hidroalcoólico 6% de erva-mate tendendo mais a coloração verde, mas estes valores não indicam uma alteração na cor com adição dos extratos de erva-mate. No parâmetro b*, tendência ao amarelo, não observou diferença significativa entre os tratamentos aquosos, hidroalcoólicos e nativo, entretanto todas as amostras registraram valores positivos variando de +25,03 à + 25,39 confirmando a coloração amarelada observada visualmente pelos resultados para o parâmetro b*.

Outros estudos analisando amidos de inhames encontraram valores com tendência ao

amarelado. Hornung et al., 2016 identificaram coloração com valor positivo de +35,65 (amarelo) para amido de *D. piperifolia*, e valor para brilho de (L *) de + 72,36. Estudo realizado por Falade et al. (2015) em amidos de inhames registrou coloração variando de 83,49 a 77,11 para o parâmetro L*, e também valores positivos para o valor b* amarelo de 19,49 a 32,65. Esta coloração tendendo ao amarelo pode ser decorrente de carotenos presentes nestes vegetais causando a passagem de pigmentos aos amidos (BERNARDO et al.,2018; RODRIGUES et al.,2012).

5.6. Propriedades de pasta – RVA

Tabela 10 mostra os valores obtidos no RVA para as amostras de amido de *D. bulbífera* nativo e tratadas.

Tabela 10: Resultados RVA para amostras de amido de *D. bulbífera* nativo e modificadas.

Amostra	Temperatura de pasta (°C.)	Pico viscosidade (cP)	Tempo de pico/seg	Setback (cP)	Quebra (cP)	Viscosidade final (cP)
N	71,70±1,44 ^b	3273±0,7 ^e	432±0,70 ^e	1484±3,53 ^g	1282± 0,20 ^b	3476±3,54 ^g
A	72,12±0,54 ^{ab}	4077±1,41 ^a	516±5,80 ^a	2551±3,53 ^a	1010±4,24 ^d	5618±3,54 ^a
B	71,72±1,50 ^b	3920±1,41 ^b	486± 2,68 ^b	2468±4,95 ^b	798±4,24 ^g	5589±4,95 ^b
C	71,62±1,38 ^b	3479±2,82 ^d	483±5,51 ^b	2411±2,83 ^c	809±4,95 ^f	5081±2,83 ^c
D	71,92±1,02 ^{ab}	3266±4,95 ^e	468±5,79 ^c	2332±2,83 ^d	1043±4,94 ^c	4555±2,83 ^d
E	72,75±1,14 ^{ab}	3081±0,35 ^f	460±0,14 ^{cd}	2099±1,41 ^e	966±0,70 ^e	4216±1,41 ^e
F	73,12±0,60 ^a	3519±0,71 ^c	446±2,97 ^{de}	2028±2,83 ^f	1357±0,71 ^a	4190±2,83 ^f

Nota: N (amido nativo), A (amido com extrato aquoso 1,5 % erva-mate), B (amido com extrato aquoso 3% erva-mate), C (amido com extrato aquoso 6 % erva-mate), D (amido com extrato hidroalcoólico 1,5 % erva-mate), E (amido com extrato hidroalcoólico 3% erva-mate), F (amido com extrato hidroalcoólico 6% erva-mate). (*)Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Tukey (p>0,05).

Durante o ciclo de aquecimento até 95 °C ocorre intumescimento e gelatinização dos grânulos de amido, que atingem a viscosidade máxima nesta etapa.

Observou-se aumento de viscosidade de pico para as amostras tratadas, exceto amostra E que não teve diferença estatística significativa em relação ao amido nativo, esse comportamento de valores elevados nas amostras indica uma maior capacidade de retenção de água.

O amido de *D. bulbífera* sugere alta viscosidade de pico, viscosidade final e tendência a retrogradação (*setback*).

De acordo com Araujo de Vizcarrondo et al., (2004) e Mali et al. (2004), o amido de inhame, em função do seu teor médio de amilose, em torno de 30%, tem alta taxa de tendência a retrogradação, como observado nos valores, o conteúdo de amilose aumenta essa tendência a retrogradação (*setback*) devido à maior mobilidade e rearranjos das cadeias lineares (BERNARDO, et al. 2018).

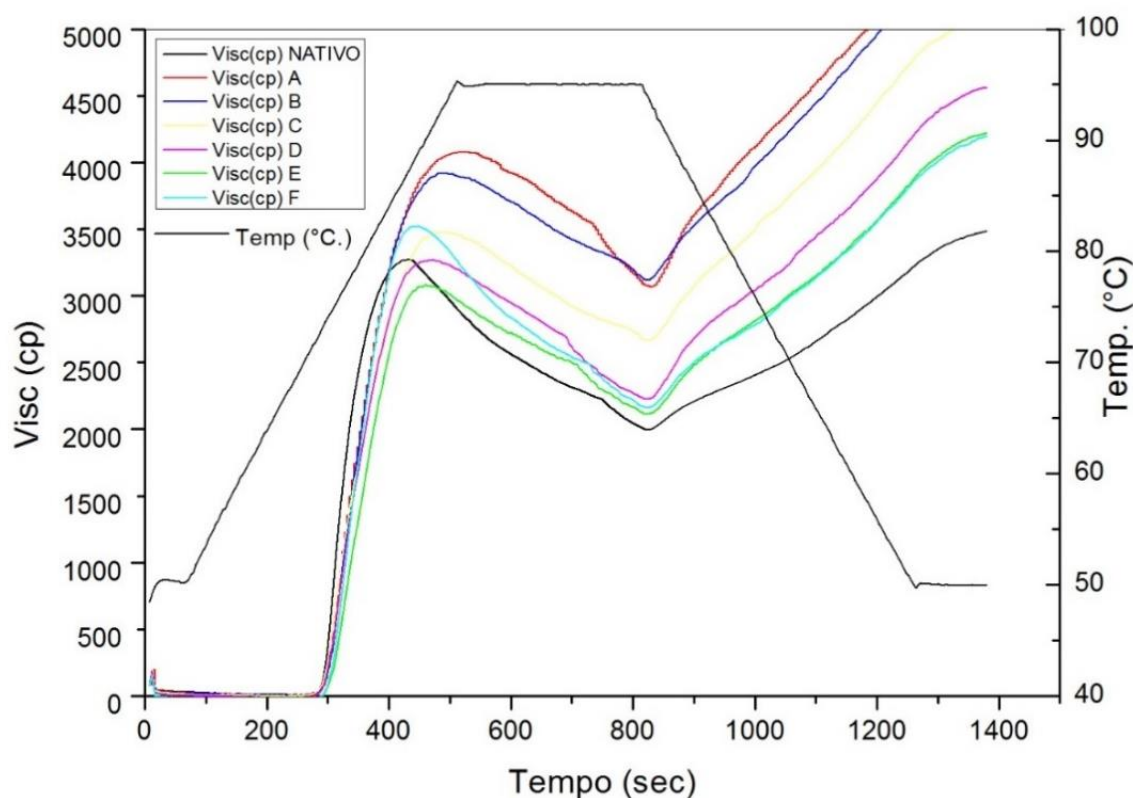
A tendência a retrogradação (*setback*) e viscosidade final demonstraram aumento após os tratamentos, principalmente nos tratamentos aquosos, com diferença estatística significativas entre todas as amostras. Menores valores de quebra foi verificado em quase todas as amostras, com exceção da amostra F que mostrou aumento comparadas ao nativo, sendo que as de menores valores manifestaram-se nos amidos modificados com extratos aquosos, principalmente nos amidos B e C.

O perfil de curva obtido para a viscosidade indica a estabilidade em altas temperaturas e em agitação mecânica (LEONEL et al., 2002). A temperatura de pasta variou de 72,20 °C. (amido C) à 73,25 °C. (amido E), havendo diferença significativa somente na amostra F em relação ao nativo.

Ukon et al. (2016) encontraram temperatura de pasta de 78 °C. para amido de *D. bulbífera*. A viscosidade final e a tendência a retrogradação foi significativamente maior para *D. bulbífera* quando estes autores compararam com outros amidos de inhames (966,3 cP). Bernardo et al. (2018) obtiveram leitura altas de viscosidade máxima variaram de 4908 a 8205 mPa.s, e viscosidade final de 4781 mPa.s, e temperatura de pasta foi 79,22 °C.

Na Figura 19, verificam-se as curvas de viscosidade dos amidos estudados.

Figura 19: Curvas RVA para amostras de amido de *D. bulbífera* nativo (N), A (amido com extrato aquoso 1,5 % erva-mate), B (amido com extrato aquoso 3% erva-mate), C (amido com extrato aquoso 6 % erva-mate), D (amido com extrato hidroalcoólico 1,5 % erva-mate), E (amido com extrato hidroalcoólico 3% erva-mate), F (amido com extrato hidroalcoólico 6% erva-mate).



É possível observar as diferenças dos picos de viscosidade que foram expostos na Tabela 10. O perfil de curva obtido para os amidos de *D. bulbífera* modificados com polifenóis e nativo sugere alta viscosidade de pico, viscosidade final e tendência a retrogradação (*setback*). Os compostos fenólicos contêm grupos hidroxila e carboxila e podem afetar as propriedades do amido ao competir pela água e assim influenciar nas propriedades (GUZAR et al, 2012).

Outros estudos que avaliaram a adição de extratos vegetais como Zhu et al. (2008) investigaram o efeito de compostos fenólicos nas propriedades de pasta e também observaram que aumentou o pico viscosidade (PV) do amido de trigo, mesmo efeito foi observado com extratos de cascas de romã adicionados no amido de trigo que aumentou a viscosidade de pico. Da mesma forma, extrato polifenólico de sorgo aumentou a tendência a retrogradação, a viscosidade de pico e final do amido de milho (BARROS et al.,2012). Em outro estudo,

catequina e ácido gálico foram adicionados e observou diminuição a viscosidade da pasta do amido de arroz e aumentou no de batata (ZHU, et al 2015).

A adição de extratos pode alterar o pH do sistema, quando muito alto ou baixo pode induzir irreversivelmente a sua degradação molecular e estas alterações podem ser correlacionadas a mudança das propriedades reológicas dos amidos. Viscosidade de pico e viscosidade final foram correlacionadas de forma positiva ao pH em suspensão amido e compostos fenólicos (ZHU et al., 2008, 2009).

Na publicação de Beta e Corke (2004) realizaram a adição de catequina em amido de milho e sorgo verificando que o pH influencia nas propriedades de pasta, a adição de catequina sob condições ácidas (pH 3) diminuiu a viscosidade final e a tendência a retrogradação do amido de milho, mas condições alcalinas (pH 11) aumentaram ligeiramente a viscosidade de quebra. Entretanto em outros estudos, extratos polifenólicos monoméricos e oligoméricos de sorgo aumentaram a tendência a retrogradação e a viscosidade final do amido de milho (BARROS et al., 2012).

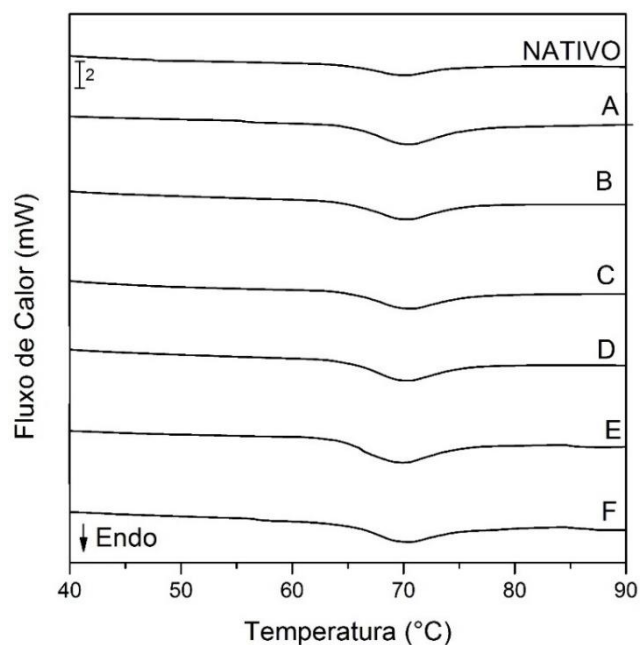
Esses diferentes efeitos podem ser dependentes à origem botânica do amido, composição química e estrutural dos compostos fenólicos como os tipos de grupo principal, comprimento da cadeia entre outras característica específica de cada composto fenólico, dependendo da origem do ácidos fenólicos apresentam diferentes números de grupos hidroxilas e em diferentes posições, o que pode explicar suas diferentes influências no pico de viscosidade., o método utilizado e as condições de análise, diferenças de pH e a múltiplos efeitos de várias características (GUZAR et al., 2012; WU et al., 2011; ZHU et al., 2015).

5.7. Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

O processo de gelatinização dos amidos e seus parâmetros estão apresentados através das curvas DSC. O processo de gelatinização dos amidos apresentou fenômenos endotérmicos em todas as amostras, como é característico. Estas curvas foram realizadas em suspensão aquosa na proporção de 1:4 amido e água, em cadinhos selados.

Figura 20 mostra que as curvas de gelatinização do amido iniciaram entre 64 a 65°C e concluíram-se de 75 a 77°C. Nota se que as curvas DSC tem padrões semelhantes, com pouco deslocamento dos eventos endotérmicos entre as amostras.

Figura 20: Curvas DSC - amido de *D. bulbífera* nativo (N) , A (amido com extrato aquoso 1,5 % erva-mate), B (amido com extrato aquoso 3% erva-mate), C (amido com extrato aquoso 6 % erva-mate), D (amido com extrato hidroalcoólico 1,5 % erva-mate), E (amido com extrato hidroalcoólico 3% erva-mate), F (amido com extrato hidroalcoólico 6% erva-mate).



Os valores dos parâmetros analisados (T_o , T_p , T_c , ΔH) estão na Tabela 11.

Tabela 11 – Resultados DSC para as amostras Nativa, A, B, C, D, E e F..

Amostra	T_o (°C)	T_p (°C)	T_c (°C)	ΔH_{gel} (J g ⁻¹)
Nativo	65,06±0,09 ^{bc}	69,89±0,03 ^c	76,92±0,55 ^{ab}	11,52±0,80 ^{bc}
A	65,04±0,06 ^{bc}	69,93±0,05 ^{bc}	75,43±0,61 ^b	11,87±0,40 ^{bc}
B	64,97±0,02 ^c	70,03±0,01 ^{bc}	76,68±0,29 ^{ab}	12,00±0,29 ^{bc}
C	65,39±0,03 ^a	70,28±0,02 ^a	77,09±0,45 ^{ab}	10,21±0,27 ^d
D	65,13±0,04 ^b	70,10±0,03 ^b	77,5±0,21 ^a	12,48±0,35 ^b
E	64,93±0,02 ^c	69,47±0,07 ^d	77,01±0,71 ^{ab}	13,86±0,06 ^a
F	65,27±0,04 ^a	70,02±0,01 ^{bc}	77,77±0,66 ^a	11,13±0,44 ^{cd}

(*) To “onset” temperatura inicial, T_p temperatura de pico, T_c temperatura de conclusão, ΔH_{gel} entalpia de gelatinização. Medidas seguidas da mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0.05$). Nota: Amido de *D. bulbífera* nativo (N), A (amido com extrato aquoso 1,5 % erva-mate), B (amido com extrato aquoso 3% erva-mate), C (amido com extrato aquoso 6 % erva-mate), D (amido com extrato hidroalcoólico 1,5 % erva-mate), E (amido com extrato hidroalcoólico 3% erva-mate), F (amido com extrato hidroalcoólico 6% erva-mate).

As temperaturas iniciais de gelatinização, dos amidos com incorporação de 6% de extrato aquoso (amostra C) e 6% hidroalcoólicos (amostra F) de extratos de erva-mate foram levemente superiores em relação ao amido nativo e demais amostras, porém com diferença estatística significativa. Todas as amostras apresentaram valores de Temperaturas de pico e de conclusão próximas.

Entretanto o T_p da amostra C foi mais elevado que as demais amostras, apresentando diferença estatística significativa. A entalpia de gelatinização também não se alterou significativamente com a adição dos extratos de erva-mate em relação ao amido nativo na maioria das amostras, com exceção da amostra E, com 3% de extrato hidroalcoólico, que teve um aumento significativo na entalpia ($13,86 \pm 0,06 \text{ J g}^{-1}$).

A entalpia de gelatinização do amido de *D. bulbífera* foi estudado por Bernardo et al., (2018) obtendo valor de $13,82 \text{ J g}^{-1}$, porém a metodologia utilizada foi com proporção de 1:2 de amido para água. A temperatura de início foi de $69,94^\circ\text{C}$, temperatura de pico $74,77^\circ\text{C}$, e temperatura final de $96,5^\circ\text{C}$, valores mais elevados do que encontrados neste trabalho. Entretanto Ukon et al. (2016) obteve entalpia de gelatinização de $11,9 \text{ J g}^{-1}$ valor semelhante ao encontrado, mas com valores superiores de T_o , T_p , T_c . Os resultados diversos podem ser atribuídos a diferenças nos amidos como fatores ambientais e de cultivo (UKON et al., 2016).

Zhu et al. (2009) avaliaram a influência da presença de compostos fitoquímicos a partir de extratos de diferentes plantas, nas propriedades térmicas, de pasta e de gelatinização do amido de trigo e verificaram que os parâmetros determinados por DSC não sofreram alterações devido à presença destes compostos.

Analisando outros trabalhos da literatura, a utilização de extratos vegetais e compostos fenólicos purificados adicionados ao amido, podem afetar de maneira diversas suas propriedades, dependendo entre outros fatores, das características estruturais de cada amido, da composição de extratos de plantas que pode influenciar fortemente o resultado da gelatinização e também depende na concentração e tipo dos polifenóis (ZHU, et al., 2015)

Segundo Xiao et al. (2012) quando adicionado extrato de chá preto nos amidos de trigo e arroz observou-se um aumento na entalpia de gelatinização porém as mesmas condições afetaram pouco o amido de batata. Isto pode ser atribuído ao fato que geralmente amidos de tubérculos apresentam maior porcentagem de amilopectina que amidos provenientes de cereais, podendo ser uma das razões que influenciam nas diferentes interações com os extratos em compostos biotivos. Pois este mecanismo de interações pode acontecer através de ligações de hidrogênio com os grupos hidroxilas, que são grupos abundantes principalmente na superfície externa das hélices da amilose, que tem maior porcentagem nos amidos de cereais (CHAI et al.,

2013; DHITAL et al., 2011).

Deladino e demais colaboradores (2015) estudaram amidos de milho nativo e modificado a alta pressão adicionados de erva-mate, e observaram que temperatura de gelatinização para o amido de milho modificado teve um pequeno deslocamento, enquanto que a entalpia teve uma diminuição em torno de 6% para o amido nativo adicionado de erva-mate e 44% no caso do amido modificado a alta pressão e posterior incorporação do extrato.

5.8. Termogravimetria acoplada a Espectrometria de Massa. TG-DSC-MS

Os valores das perdas de massa das amostras, as temperaturas em que aconteceram as perdas, e eventos de DSC estão expostos na Tabela 12. As perdas de massas e temperaturas nos dois eventos ocorridos, não apresentaram diferenças relevantes entre amostras e também em relação ao amido nativo. O primeiro evento ocorreu entre as temperaturas de 30-73 °C. O segundo evento entre as temperaturas de 270 a 588 °C. A segunda perda de massa corresponde a decomposição e a terceira perda a oxidação de compostos orgânicos (HORNUNG et al., 2016; LACERDA et al., 2008). Em atmosfera inerte não propicia reação com O₂, isso explica as duas perdas ocorridas nas amostras, estas perdas foram bastante acentuadas, indicando a presença de grande quantidade de compostos com propriedades térmicas semelhantes, visto que quando o amido é aquecido acima de 300 °C ocorre despolimerização das cadeias. (DI-MEDEIROS et al., 2014; MAZUR, 2016). A estabilidade apresentou um leve aumento nas amostras tratadas com extratos aquosos e uma pequena diminuição nos amidos modificados com extratos hidroalcoólicos em relação ao nativo.

Os valores DSC mostraram-se todos endotérmicos como característicos destes eventos. Os eventos DSC apareceram a partir da segunda etapa variando os valores entre 277 a 319 °C. Os eventos de maiores intensidades ocorreram entre as temperaturas de 316-319 °C. Nesta etapa as amostras obtiveram 2 eventos, exceto a amostra B com três eventos. Entre as temperaturas 340 a 347 °C as amostras apresentaram um evento, exceto nas amostras E e F que não apresentaram. Os resultados de TG-DSC-MS, são apresentados na tabela 12

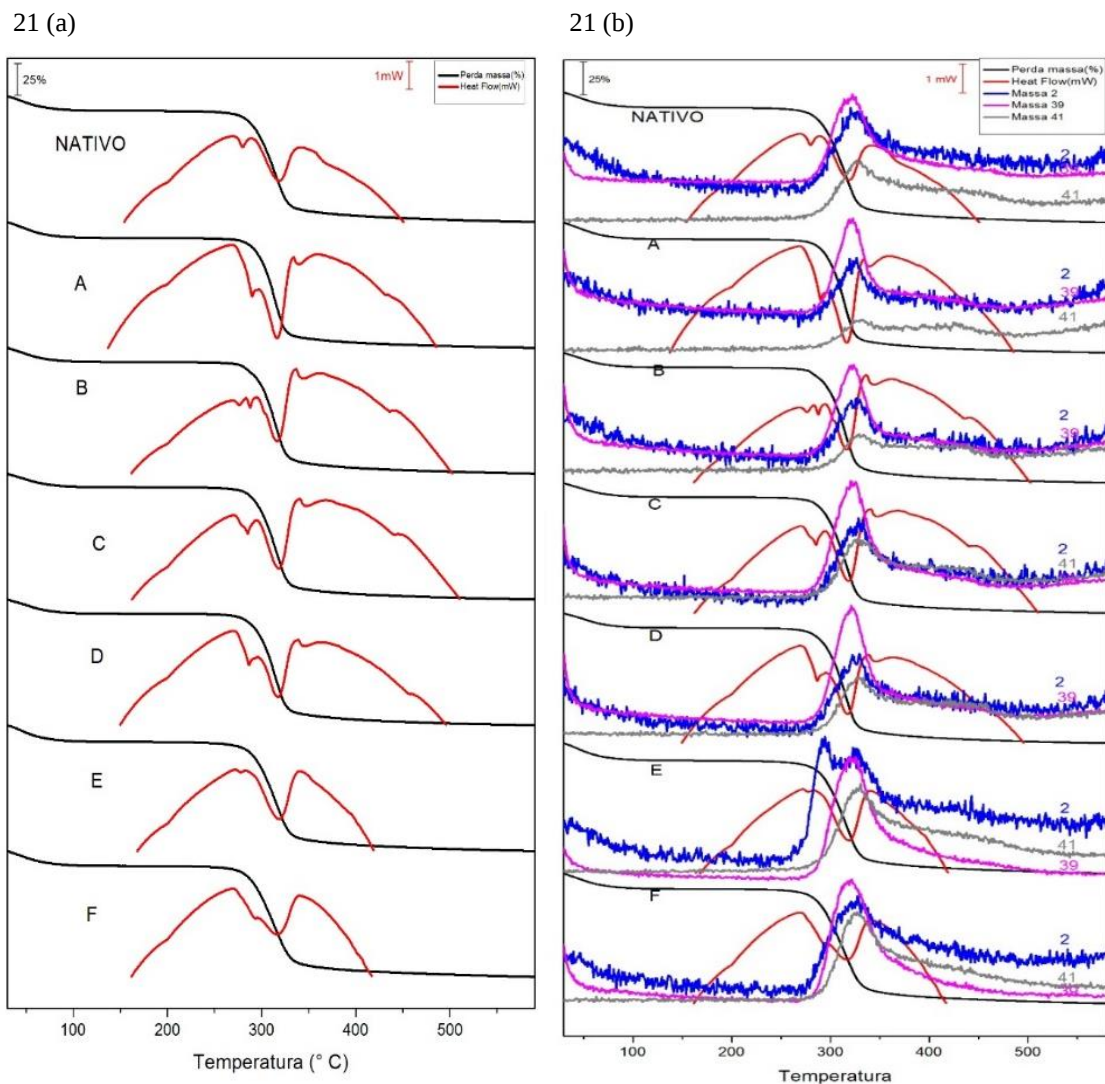
Tabela 12: Resultados das Curvas TG-DSC amostras N amido de *D. bulbífera* N (nativo/ massa=2,010 mg) A (amido com extrato aquoso 1,5 % erva-mate / m 2,037mg), B (amido com extrato aquoso 3% erva-mate / massa:1,949mg), C (amido com extrato aquoso 6 % erva-mate/ massa:2,080mg), D (amido com extrato hidroalcoólico 1,5 % erva-mate / massa: 2,156mg), E (amido com extrato hidroalcoólico 3% erva-mate / massa:1,990mg), F (amido com extrato hidroalcoólico 6% erva-mate/ massa: 2,162mg).

AMOSTRA	STEP	$\Delta m/\%$	$\Delta T/^{\circ}C$.	DSC Tp/ $^{\circ}C$.
Nativo	1 a	8,20	33-73	
	Estabilidade		73-275	
	2 a	84,36	275-583	279(endo) e 319 (endo)
A	1 a	10,20	32-73	
	Estabilidade		73-283	
	2 a	83,26	283-588	290(endo) e 317 (endo) 340 (end o)
B	1 a	8,89	31-73	
	Estabilidade		73-280	
	2 a	85,09	280-587	277 (endo); 287 (endo) 316(endo);345 (endo)
C	1 ^a	8,11	30-68	
	Estabilidade		68-277	
	2 a	86,52	277-588	285(endo) e 317 (endo) 347 (endo)
D	1 a	8,86	31-72	
	Estabilidade		72-276	
	2 a	85,85	276-587	285(endo) e 316(endo) 346(endo)
E	1 a	10,61	30-72	
	Estabilidade		72-274	
	2 a	83,30	274-589	277(endo) e 318(endo)
F	1 a	9,43	31-72	
	Estabilidade		72-270	
	2 a	84,91	270-587	293(endo) e 317(endo)

(*) Δm perda de massa, (%), ΔT variação de temperatura, Tp temperatura de pico.

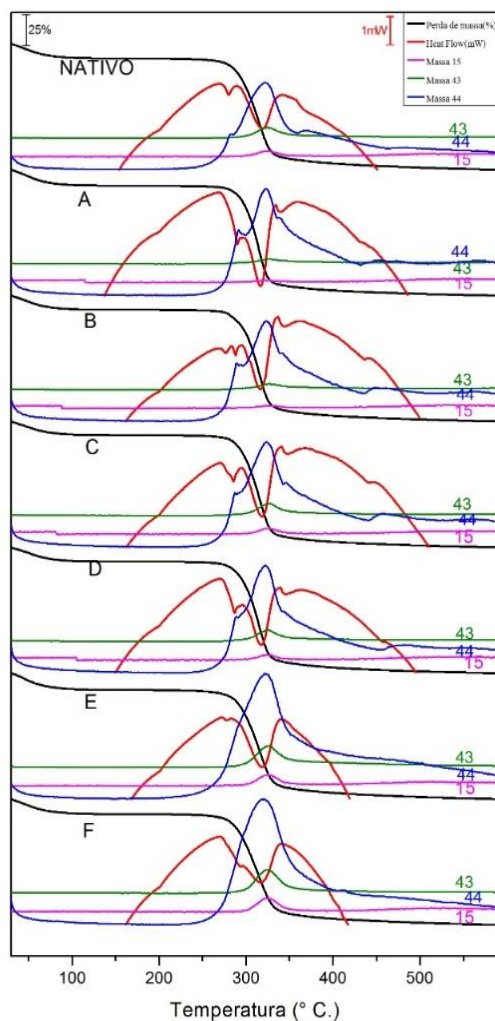
Na figura 21 são observadas as perdas de massa na análise termogravimétrica (TG) das amostras. Estas ocorreram em duas etapas. A primeira etapa da perda de massa ocorre pela vaporização de compostos voláteis. A segunda perda de massa é devida à decomposição da amostra (HORNUNG et al., 2016; LACERDA et al., 2008). Nesta figura também são apresentados os eventos DSC, e os eventos de espectros de massa obtidos por análises dos gases formados pela decomposição das amostras.

Figura 21: Gráficos TG-DSC-MS amostras de amido de *D. bulbífera* nativo nativo (N), A (amido com extrato aquoso 1,5 % erva-mate), B (amido com extrato aquoso 3% erva-mate), C (amido com extrato aquoso 6 % erva-mate), D (amido com extrato hidroalcoólico 1,5 % erva-mate), E (amido com extrato hidroalcoólico 3% erva-mate), F (amido com extrato hidroalcoólico 6% erva-mate). 21(a) TG-DSC; 21(b) TG-MS massas 2-39-41. 21(c) TG-MS massas 15-43-44. 21 (d) TG-MS massas 45,46,54,55,58.

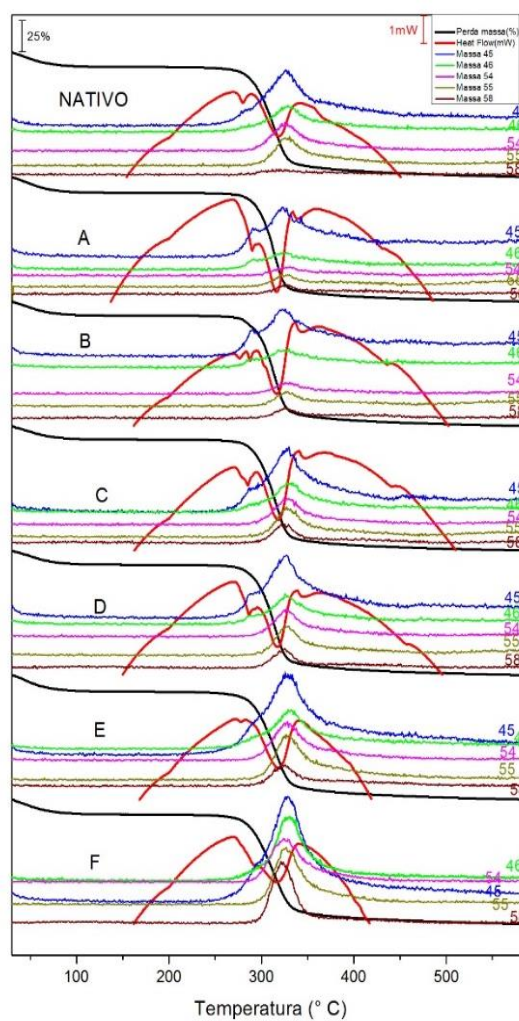


Nota: Os graficos de massa não estão em escala.

21 (c)



21(d)



Nota: Os graficos de massa não estão em escala.

Os sinais de massa-carga (m/z) detectado por espectrometria de massa dos eventos da evolução dos gases gerados obtidas pela termodecomposição dos amidos, e considerados de interesse foram os seguintes: 2, 15, 39, 41, 43, 44, 45, 46, 54, 55, 58 Daltons.

Devido à complexidade da composição do amido e dos compostos fenólicos, é difícil afirmar os compostos relacionados a cada m/z^+ observado. Porém sabe-se que o amido é formado basicamente por cadeias das macromoléculas amilose e amilopectina, a amilose é um polímero linear composto por D-glicoses unidas em α -(1-4) e a amilopectina um polímero ramificado composto por D-glicoses unidas em α -(1-4) e α -(1-6). (LAJOLO & MENEZES, 2006). E os compostos fenólicos são formados por um grupo hidroxilo ligado diretamente a um grupo hidrocarboneto aromático (DELADINO et al, 2008; ZHU et al, 2015).

Neste estudo foi analisado o caráter geral dos compostos, e não um sinal específico já

que alguns sinais podem possuir a mesma massa de moléculas, ou suas frações. O primeiro sinal analisado como observa-se na figura 21 (b) foi a m/z 2, que corresponde basicamente ao Hidrogênio (H_2). Nesta massa ocorreu dois eventos na amostra E, com o primeiro ocorrendo com temperatura de pico de 294 °C e o segundo com temperatura de pico de 325 °C e nas demais amostras ocorreram um evento, os eventos de maior intensidade ocorreram nos amidos modificados com extratos hidroalcoólicos. Nesta figura também foi detectada a massa 15, que pode ser relacionada ao fragmento CH_3 . Este evento apresentou menor intensidade nas amostras A e B. O sinal massa m/z 39 que pode ser relacionada ao composto CHN_2 e C_3H_3 , e foi detectado com menor intensidade no amido nativo em relação aos demais amidos modificados. Na figura 21(c) o sinal massa m/z 43 pode estar relacionado ao HN_3 , $CHNO$, CH_3N_2 , C_2H_3O , C_2H_5N , C_3H_7 . Os eventos tiveram pouca intensidade, apresentando-se levemente mais intensos nas amostras E e F. O sinal de massa m/z 44 provavelmente se refere ao CO_2 , mas sinais podem possuir a mesma massa de moléculas esperadas, desse modo também podem ser NO_2 , CH_3N_2 , CH_4N_2 , C_2H_4O , C_2H_6N , C_3H_7 . Apresentaram eventos intensos, sendo maiores nas amostras tratadas que no amido nativo, principalmente nas amostras E e F. Apareceram em dois eventos nas amostras A, B, C e D, com o primeiro evento com temperatura de pico variando entre 288 a 291 °C e o segundo entre 321 a 322 °C. Rudnik et al.(2006), encontrou a massa/sinal correspondente ao CO_2 como o evento mais intenso quando realizado a análise de (DTA/TG/MS) para caracterizar diferentes derivados de amido, como os ésteres de amido e éteres, com grau de substituição na faixa de 0 a 0,18 no amido de batata, milho e trigo.

Na figura 21(d), a m/z 45 os eventos mais intensos detectados foram nas amostras E e F. As amostras A, B, C e D, apresentaram dois eventos com o primeiro evento com temperatura de pico variando entre 287 a 290 °C e o segundo entre 323 a 329 °C. Esta massa pode ser atribuída aos seguintes compostos: $CHNO$, CH_5N_2 , C_2H_5O , C_2H_7N . A m/z 46 os eventos mais intensos detectados foram nas amostras E e F, com intensidade maior na amostra F. Essa m/z pode ser referente aos compostos: NO_2 , CH_2O_2 , CH_4NO , CH_6N_2 , C_2H_6O .

O sinal de massa m/z 54 e 55 apresentaram eventos mais intensos nas amostras E e F que foram as tratadas com extratos hidroalcoólicos com concentração de 3 e 6% respectivamente. A m/z 54 pode ser referente aos compostos $C_2H_2N_2$, C_3H_2O , C_3H_4N , C_4H_6 E m/z 55: $C_2H_3N_2$, C_3H_3O , C_3H_5N , C_4H_7 .

Foi detectado por fim o sinal da massa m/z 58 que pode corresponder aos seguintes compostos: CH_2N_2O , CH_4N , $C_2H_2O_2$, C_2H_4NO , $C_2H_6N_2$, C_3H_6O , C_3H_8N , C_4H_{10} . Neste sinal o evento não foi detectado no amido nativo, somente nas amostras tratadas, com menor intensidade na amostra A e com uma intensidade maior na amostra F tratada com 6% de extrato

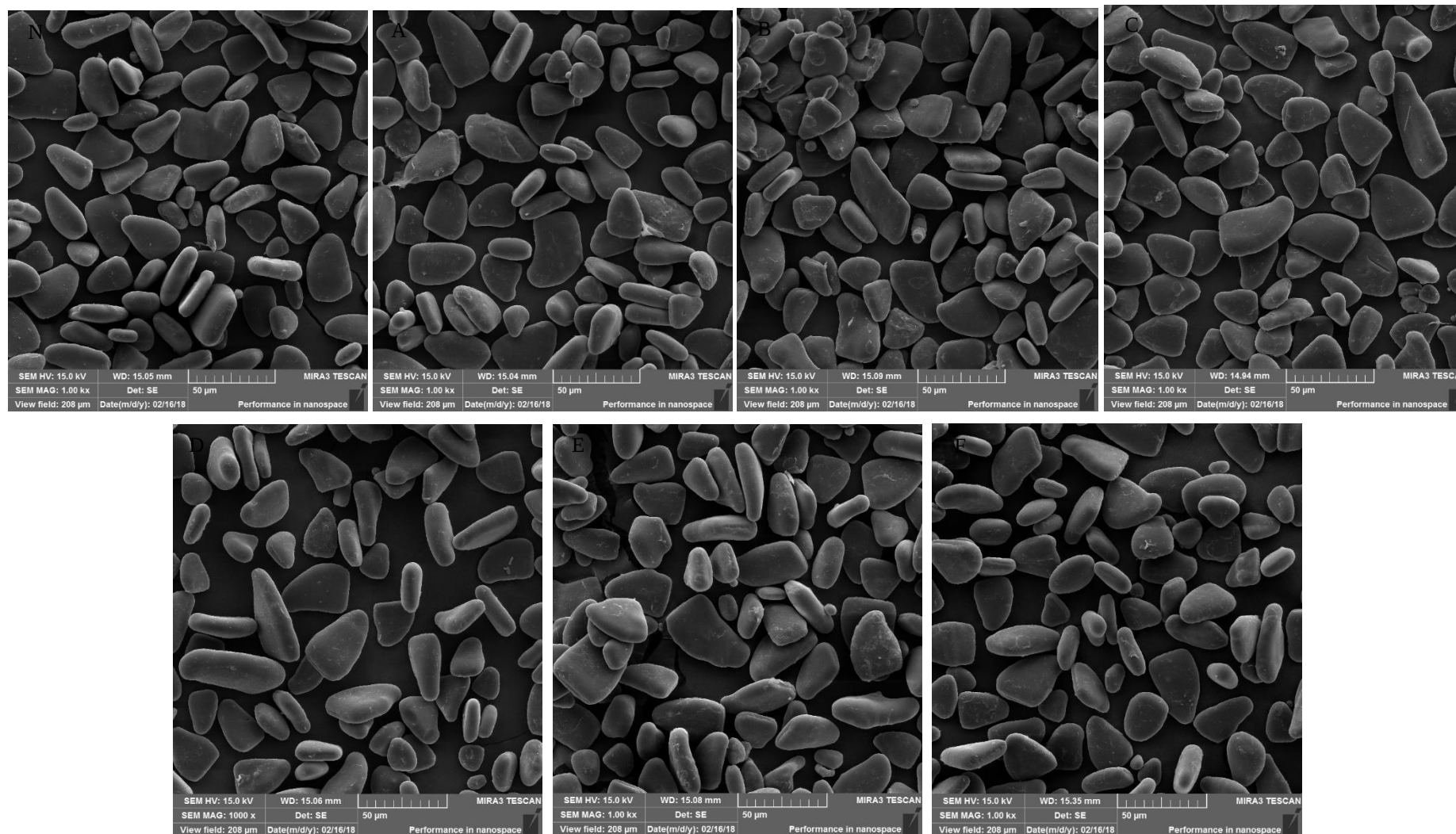
hidroalcoólico de erva-mate, que teve o evento 7 vezes mais intenso, como observa-se na figura 21(d).

Na maioria dos sinais de massas os eventos ocorreram de forma mais intensas nos amidos modificados com extratos de erva-mate que no amido nativo e no sinal m/z 58 nem foi observado no amido nativo. Evidenciando que houve incorporação dos compostos fenólicos com modificação no perfil dos gases gerados durante a termo decomposição.

5.9. Microscopia Eletrônica de Varredura-MEV.

Nas imagens obtidas pelas micrografias (MEV) foram visualizados que os grânulos dos amidos apresentaram formas irregulares, triangulares ou poligonais, com superfícies não lisas e tamanhos grandes como mostra a Figura 22.

Figura 22: Imagens MEV (ampliação 1000x) amostras de amido N (Amido de *D. bulbífera* nativo), A (amido com extrato aquoso 1,5 % erva-mate), B (amido com extrato aquoso 3% erva-mate), C (amido com extrato aquoso 6 % erva-mate), D (amido com extrato hidroalcoólico 1,5 % erva-mate), E (amido com extrato hidroalcoólico 3% erva-mate), F (amido com extrato hidroalcoólico 6% erva-mate).

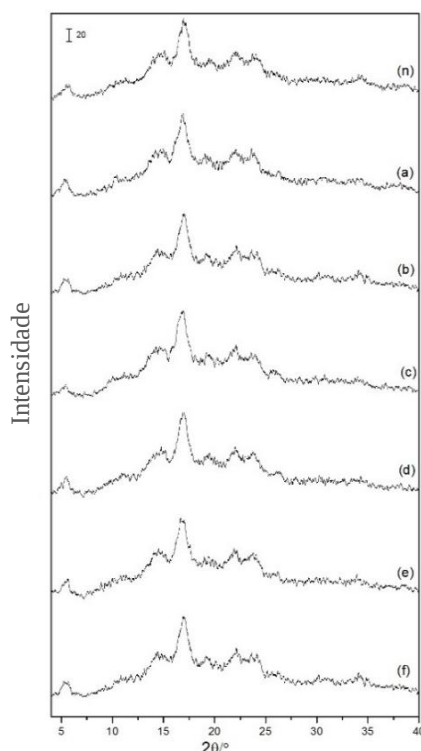


Os grânulos de amido desta mesma espécie foram caracterizados por Bernardo et al., (2018), Ukun et al. (2016) e Jiang et al., (2012) que observaram tamanhos dos grânulos do amido de *Dioscorea bulbifera* variando entre 21,83- 40,00 μm com formas irregulares e angulares. Através das micro-imagens obtidas no MEV, apresentadas na Figura 22, foi possível observar a morfologia dos grânulos e calcular o diâmetro médio que foram respectivamente: (N) $32,93 \pm 4,27\mu\text{m}$, (A) $37,24 \pm 6,69 \mu\text{m}$, (B) $37,75 \pm 10,05 \mu\text{m}$, (C) $33,90 \pm 11,27 \mu\text{m}$, (D) $36,15 \pm 19,73 \mu\text{m}$, (E) $37,11 \pm 7,74 \mu\text{m}$ (F) $33,98 \pm 5,72 \mu\text{m}$. Não houve alteração entre os tamanhos dos amidos modificados com os extratos em diferentes concentrações e o nativo. Corroborando com estudo de Mazur (2016) envolvendo incorporação de extratos de erva-mate em amidos.

5.10. Difratomia de Raio X método pó.

Os difratogramas de raios X para as amostras tratadas com extratos de erva-mate e no nativo, estudadas apresentaram perfis semelhantes, como apresentada na figura 23:

Figura 23: Difratomia de raios X: N (Amido de *D. bulbifera* nativo) ,A (amido com extrato aquoso 1,5 % erva-mate), B (amido com extrato aquoso 3% erva-mate), C (amido com extrato aquoso 6 % erva-mate), D (amido com extrato hidroalcoólico 1,5 % erva-mate), E (amido com extrato hidroalcoólico 3% erva-mate), F (amido com extrato hidroalcoólico 6% erva-mate).



Nos perfis observados nos difratogramas de raios X para as amostras nativa e modificadas com extratos de erva-mate, os ângulos principais dos picos não mudaram consideravelmente, com os padrões próximos do nativo, os valores dos picos encontrados são apresentados na tabela 13 e são característicos do amido tipo “C”. Outros autores observaram que o amido de cará moela, *Dioscorea bulbifera* L, tem a cristalinidade do tipo C, assim como outras espécies deste gênero como a *D. opposita* Thunb, *D. alata* Linn. e *D. septemloba* Thunb *Dioscorea* sp., *D. piperifolia*; (HORNUNG et al., 2016; JIANG et al., 2012). O padrão de tipo C, é uma mistura dos tipos A e B, com picos em 5,5; 15, 17, 22 e 23° em 2 θ . (LACERDA et al, 2008). Na tabela 13 são apresentados os resultados de grau de cristalinidade relativa e os picos dos difratogramas.

Tabela 13: Resultados Difractometria de raios X (DRX): N (amido de *D. bulbifera* nativo , A (amido com extrato aquoso 1,5 % erva-mate), B (amido com extrato aquoso 3% erva-mate), C (amido com extrato aquoso 6 % erva-mate), D (amido com extrato hidroalcoólico 1,5 % erva-mate), E (amido com extrato hidroalcoólico 3% erva-mate), F (amido com extrato hidroalcoólico 6% erva-mate).

Amostra	DRX	PICOS (°) 2 θ				
	Grau de cristalinidade relativa					
(n)	29,88 $\pm$ 0,20 ^a	5,50	15,09	16,92	22,08	23,69
(a)	29,46 $\pm$ 0,03 ^a	5,26	14,94	16,90	22,02	23,66
(b)	28,56 $\pm$ 0,95 ^a	5,22	14,4	16,94	22,12	23,55
(c)	29,43 $\pm$ 0,64 ^a	5,44	14,62	16,88	22,08	23,66
(d)	29,05 $\pm$ 0,68 ^a	5,54	14,76	16,98	22,04	23,77
(e)	28,55 $\pm$ 0,48 ^a	5,64	14,50	16,70	21,90	23,69
(f)	28,91 $\pm$ 0,15 ^a	5,22	14,46	16,92	22,12	23,64

(*) Grau de cristalinidade calculado e porcentagem, Picos determinados 2 θ .(**) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de *Tukey* (p>0,05).

A cristalinidade relativa depende do tamanho das cadeias de amilopectina, densidade, embalagem e quantidade de água presente no grânulo (BERNARDO et al., 2018).

A cristalinidade relativa variou de 28,55 a 29,88%, sem diferenças estatística significativa (Tabela 13). Outros autores encontram valores de cristalinidade próximos ao encontrados neste trabalho para o amido de *D. bulbifera*, como de 32.06% (JIANG et al, 2012) e 26.6% (BERNARDO et al, 2018).

6. CONCLUSÃO

A incorporação de compostos bioativos em amidos é uma modificação eficaz para agregar valor nutricional e tecnológico ao amido, já que os compostos fenólicos presentes em plantas, como na erva-mate, são reconhecidamente importantes, agindo como antioxidantes no organismo, trazendo muitos benefícios à saúde, além de disso pode contribuir também como conservantes naturais de alimento, esse fato proporciona ao amido modificado potenciais oportunidades de uso para fabricação de alimentos nutracêuticos, fitoterápicos e cosméticos.

O tratamento realizado neste trabalho mostrou se eficiente para adicionar os compostos bioativos da erva-mate nos amidos de *D. Bulbifera* utilizado, este fato pode ser observado através das análises realizadas. Foi observado uma diminuição nos valores das análises de Compostos Fenólicos Totais e da porcentagem de Atividade Antioxidante nos extratos obtidos após a incorporação no amido em relação aos extratos iniciais, demonstrando que estes compostos biotivos foram retidos nos amidos.

As micro-imagens (MEV) possibilitaram o estudo da estrutura e a superfície dos grânulos de amido e tamanho, que não teve alteração com o tratamento. Na análise de colorimetria o parâmetro L*, referente a cor branca, foi maior no amido nativo que nas amostras após tratamento que devido a adição dos compostos provenientes dos extratos de erva-mate foram alterados neste parâmetro. Os difratogramas de raios X mostraram picos de intensidade que correspondem ao amido de tipo “C”, corroborando com estudos de outros autores para esta espécie de inhamé. A cristalinidade relativa teve média de 29,10% sem diferença significativa entre as amostras tratadas e o amido nativo.

As temperaturas iniciais de gelatinização obtida por DSC dos amidos com incorporação de 6% de extrato aquoso e em todas as amostras incorporadas com extrato hidroalcoólicos de extratos de erva-mate, foram levemente superiores em relação ao amido nativo. Porém a temperatura de pico, temperatura de conclusão e entalpia de gelatinização foram semelhantes.

Nas análises de RVA verificou um aumento na tendência a retrogradação (setback), viscosidade final após tratamento. Maiores viscosidades de pico para as amostras tratadas, exceto amostra E, menor em relação ao amido nativo a quebra teve redução nas amostras tratadas exceto a amostra F.

Na análise dos amidos por TG-DSC-MS, foi possível gerar gráficos com as curvas TG com duas perdas de massas, mas sem alteração entre o as amostras. As curvas DSCs obtidas apresentaram eventos endotérmicos de maiores intensidades entre as temperaturas de 316-319° C. Os eventos principais mostraram se mais intensos de forma geral, nas amostras tratadas

comparado ao nativo. Dos eventos ocorridos pelos gases gerados do termo decomposição dos amidos e detectados por espectrometria de massa (MS), considerados de interesse foram as seguintes unidades de massa atômicas: 2, 15, 39, 41, 43, 44, 45, 46, 54, 55, 58. Na maioria dos sinais de massas detectados, os eventos ocorreram de forma mais intensas nos amidos modificados com extratos, principalmente os hidroalcoólicos de erva-mate que no amido nativo e no sinal m/z 58 não foi detectado no nativo. Mostrando que a adição dos extratos modificou o perfil e a composição das amostras, pela incorporação e associação dos compostos da erva-mate à estes amidos de *D. Bulbíferas Linn.*

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, L. - **Estudos do poder antioxidante em infusões de ervas utilizadas como chás**. Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS. 2013.
- ACOSTA-ESTRADA, B. A.; GUTIÉRREZ-URIBE, J. A.; SERNA-SALDÍVAR, S. O. Bound phenolics in foods, a review. **Food Chemistry**, v. 152, p. 46-55, 2014.
- ALBERTI, A; ZIELINSKI, A.A.F; ZARDO, D.M; DEMIATE I.M; NOGUEIRA, A; MAFRA, L.I. Optimization of the extraction of phenolic compounds from apples using response surface methodology. **Food Chemistry**, v. 149, p.151-158, 2014.
- Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Gerência-Geral Alimentos, Resolução CNNPA nº 12, de 1978, Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 24 jul.1978. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/12_78.pdf.
- AIRUL, A.; YUSOF, M. S. M.; JAMIL, M. S.; ABDULLAH, A.; YUSOFF, S. F. M.; ARIP, M. N. M.; LAZIM, A. M. Physicochemical characterization of starch extracted from Malaysian wild yam (*Dioscorea hispida* Dennst.). **Emirates Journal Food Agriculture**, n.26 (8), p.652–658, 2014.
- AMOO, A. R. N; DUFIE W.M. F.; IBOK O. Physicochemical and pasting properties of starch extracted from four yam varieties. **Journal of Food and Nutrition Sciences**. n. 2, p. 262-269, 2014.
- ARCHELA, E.; DALL'ANTONIA, L. H. Determinação de Compostos Fenólicos em Vinho: Uma revisão. Semina: **Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 34, n. 2, p. 193-210, 2013.
- ARAUJO DE VIZCARRONDO, C.; RINCÓN, A. M.; PADILLA, F. L. Characterization of *Dioscorea bulbifera* native starch. **Arch. Latino-americanos de nutrição**. Venezuela. n.54, p.241-245, 2004.
- AZEVEDO, J. N.; DUARTE, R. L. R. Cultivo do cará. Teresina (PI), **Embrapa/CPAMN**. 1998. p. 19 (Circular Técnica, 18).
- BASSANI, D. C.; NUNES, D. S.; GRANATO, D. Optimization of phenolics and flavonoids extraction conditions and antioxidant activity of roasted yerba-mate leaves (*Ilex paraguariensis* A. St.-Hil., Aquifoliaceae) using response surface methodology. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 86, n. 2, p. 923–933, 2013.
- BASTOS, D. H.; SALDANHA, L.A.; CATHARINO R.R; SAWAYA.A.C.H.F; CUNHA I.B.S; CARVALHO P.O. EBERLIN M.N.. Phenolic Antioxidants Identified by ESI-MS from Yerba Maté (*Ilex paraguariensis*) and Green Tea (*Camelia sinensis*) Extracts. **Molecules**, v. 12, p. 423–432, 2007.

BENINCA, C.; DEMIATE, I. M.; LACERDA, L. G.; CARVALHO FILHO, M. A. D. S., IONASHIRO, M.; SCHNITZLER, E. Thermal behavior of corn starch granules modified by acid treatment at 30 and 50°C. **Eclética Química**, v. 33, n. 3, p. 13-18, 2008.

BENINCA, C.; COMAN, T. A. D.; LACERDA, L. G.; CARVALHO FILHO, M. A. D. S.; BANNACH, G.; SCHNITZLER, E. The thermal, rheological and structural properties of cassava starch granules modified with hydrochloric acid at different temperatures. **Thermochimica Acta**, n. 552, p. 65-69, 2013.

BERNARDO, C. O.; ASCHERI, J. L. R.; CHÁVEZ, D. W. H.; CARVALHO, C. W. P. Ultrasound assisted extraction of yam (*Dioscorea bulbifera*) starch: effect on morphology and functional properties. **Starch-Stärke**. P. 1-10, 2018.

BETA, T., & CORKE, H. Effect of ferulic acid and catechin on sorghum and maize starch pasting properties. **Cereal Chemistry**. n.81, p.418-422, 2004.

BICUDO, S. C. W.; DEMIATE, I. M.; BANNACH, G., LACERDA, L. G., CARVALHO FILHO, M. A. D. S.; IONASHIRO, M.; SCHNITZLER, E. Thermoanalytical study and characterization of native starches of Paraná pine seeds (*Araucaria angustifolia*, Bert O. Ktze) and European chestnut seeds (*Castanea sativa*, Mill). **Eclética Química**, v. 34. n. 1, p. 7-12, 2009.

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

.

BRAVO, L.; GOYA, L.; LECUMBERRI, E. LC/MS characterization of phenolic constituents of mate (*Ilex paraguariensis*, St. Hil.) and its antioxidant activity compared to commonly consumed beverages. **Food Research International**, v.40, n.3, p 303-405, 2007.

BRODY, A. L. What's active in Active Packaging. **Food Technology**, v. 55, n. 9, p. 101-108 2001.

BULÉON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALL, S. Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 23, p. 85–112, 1998.

CAPRILES, V. D.; ARÊAS, J. A. G. Desenvolvimento de salgadinhos com teores reduzidos de gorduras saturadas e ácidos graxos trans. **Ciência e Tecnologia em Alimentos**, v. 25, n. 2, p. 363-369, 2005.

CEREDA, M. P. et al. Propriedades gerais do amido. Fundação Cargill, 221. **Série: Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino-Americanas 2**, São Paulo v. 1, p.540, 2001.

CEREDA, M. P. Potencial de taro e inhame como matéria-prima. **SIMPÓSIO NACIONAL SOBRE AS CULTURAS DO INHAME E DO TARO**, v. 2 p. 123-148. Anais. João Pessoa: EMEPA-PB, 2002.

CEREDA, M.P; VILPOUX O.F. Tecnologia, Usos e Potencialidades de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas. Fundação Cargill. **Série: Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas**, 3. São Paulo, p. 711, 2003

CHAI, Y., WANG, M., ZHANG, G. Interaction between amylose and tea polyphenols modulates the postprandial glycemic response to high-amylose maize starch. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v.61, p.8608 e 8615, 2013.

COLPO, A.C; ROSAB, H.; LIMA, M. E; PAZZINIC, C. E. F.; CAMARGOB, V. C.; BASSANTEA, F. E. M; PUNTELA, R., ÁVILAC, D. S.; MENDEZB, A.; FOLMERA, V. Yerba mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill.)-based beverages: How successive extraction influences the extract composition and its capacity to chelate iron and scavenge free radicals. **Food Chemistry**, v.209, n.15, p.185–195, 2016.

COLMAN, T. A. D. Caracterização térmica, reológica e estrutural de amidos de mandioca nativo, ácido-modificado e oxidado expostos a radiação de microondas. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) Departamento de Pró-reitor de Pesquisa e Pós-Graduação, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2013.

COLMAN, T. A. D.; DEMIATE, I. M.; SCHNITZLER, E. The effect of microwave radiation on some thermal, rheological and structural properties of cassava starch. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 115, p. 2245-2252, 2014.

CORRES, M.A.; ZUBITUR, M.; CORTAZAR, M.; MÚGICA, A. Thermal and thermo-oxidative degradation of polyhydroxy ether of bisphenol-A studied by TGA/FTIR and TGA/MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. n.92, p.407–416, 2011.

DAMIANI, E.; BACCHETTI, T.; PADELLA, L.; TIANO, L.; CARLONI, P. Antioxidant activity of different white teas: Comparison of hot and cold tea infusions. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 33, p 50-66, 2014.

DANTAS, T.A.G; ADEMAR, P. DE OLIVEIRA, A.P; LOURIVAL, F.; CAVALCANTE, L.F; DANTAS, D.F.S; BANDEIRA N.V.B; STÊNIO, A. G. Produção do inhame em solo adubado com fontes e doses de matéria orgânica. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**. v.17, n.10, p.1061–1065, 2013.

DAIÚTO, E. R.; CEREDA, M. P. Extração da fécula de Inhame (*Dioscorea sp*). In: CEREDA, M.P.; VILPOUX, O.; TAKAHASHI, M. **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, v. 3, p. 176-190, 2003.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA- Aplicações e Preparação de Amostras**. EDIPUCS, 2007. P. 60. Disponível em: <http://www.pucrs.br/edipucrs/online/microscopia.pdf>. Acesso em: 16 jan. 2017.

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

DELADINO, L. ANBINDER P.S.; NAVARRO A.S.; MARTINO M.N. Encapsulation of natural antioxidants extracted from *Ilex paraguariensis*. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, p.126–134, 2008.

DELADINO, L.; TEIXEIRA, A. S.; NAVARRO, A. S.; ALVAREZ, I.; MOLINA-GARCÍA, A. D.; MARTINO, M. Corn starch system as carrier for yerba mate (*Ilex paraguariensis*) antioxidants. **Food and Bioprocess Processing**, n 94, p 463-472, 2015.

DI-MEDEIROS, M. C. B. et al. Rheological and biochemical properties of Solanum Lycocarpum starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 104, p. 66-72, 2014.

DHITAL, S.; SHRESTHA, A.K; HASJIM, J.; GIDLEY, M.J .Physicochemical and structural properties of maize and potato starches as a function of granule size. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.59, p.10151-10161, 2011.

DUFOUR, D.; HURTADO, J. J.; RUALES, J.; MESTRES, C. Functional properties of starches from tropical roots and tubers: starch behaviours under different agro-industrial stress conditions. **International Society of Tuber and Roots Crop**, Tsukuba, 2002, 21–24.

ELIASSON, A.C. **Starch in food – Structure, function and applications**. New York: Boca Raton, CRC, 2004. 605p.

EMBRAPA, 2016. Software auxilia produtores de erva-mate a fazer planejamento econômico. Disponível <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/18513660/software-auxilia-produtores-de-erva-mate-a-fazer-planejamento-economico>

FENEMMA, O. R.; **Food Chemistry**. 3. ed. New York: Marcel Dekker, 1996.p. 1069.

FERREIRA A.B. **Sistemas de cultivo do cará dioscorea spp. por pequenos agricultores da baixada cuiabana – MT**. Dissertação (Mestrado em Agronomia) Faculdade de Ciências Agrônomicas da UNESP, Botucatu, São Paulo. 2011. Disponível em: < <http://repositorio.unesp.br/handle/11449/93493>>. Acesso em: 15 nov. 2016.

FRIEDMAN H.L., Mass spectrometric thermal analysis: a review. **Thermochimica Acta**. n.1, p. 199-227, 1970.

GERKE, I. B. B. **Extrato aquoso de erva mate (*Ilex paraguariensis* st. Hill) clarificado: extração em batelada e processamento por membranas**. Dissertação (Mestrado Engenharia de Alimentos). Universidade Federal do Paraná, UFPR. Curitiba. 2016. Disponível em: <<http://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/42888>>. Acesso em: 20 nov. 2016.

GRANATO, D.; MARGRAF T. Padronização das Metodologias ABST, DPPH, e FRAP para capacidade Antioxidante *In Vitro* Utilizando Microvolumes em GRANATO, D.; NUNES, D. S. **Análises químicas, propriedades funcionais e controle de qualidade de alimentos e bebidas: uma abordagem teórico-prática**. 1ed. Rio de Janeiro. ELSEVIER BRASIL. 2016 .v. 1, p. 233-234.

GUZAR, I; RAGAE, S.; SEETHARAMAN, K. Mechanism of hydrolysis of native and cooked starches from different botanical sources in the presence of tea extracts. **Journal of Food Science**, n.77, p.1192-1196, 2012.

HECK, C. I.; MEJIA, E. G. DE. Yerba mate tea (*Ilex paraguariensis*): A comprehensive review on chemistry, health implications, and technological considerations. **Journal of Food Science**, v. 72, n. 9, p. 138-151, 2007.

HORNUNG, P. S.; CORDOBA, L. P. ; LAZZAROTTO, S. R. S. ; SCHNITZLER, E.; LAZZAROTTO, M. ; RIBANI, R. H. . Brazilian dioscoreaceas starches: thermal, structural and rheological properties compared to commercial starches. **Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 2016, p. 1-9, 2016.

HU, G.; CHEN, J.; GAO, J. Preparation and characteristics of oxidized potato starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 2, p. 291-298. 2009.

IBGE. Produção agrícola municipal. Disponível em:
<<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/tabela/listabl.asp?c=106&z=p&o=29>>. Acesso em: 25 janeiro 2018^a.

IONASHIRO, M.; CAIRES, F. J.; GOMES, D. J. C. Giolito: Fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial. 2. ed. São Paulo: Giz, 2014. p. 192 .

Informativo do Fundomate, Porto Alegre: FUNDOMATE, n. 22. janeiro, 2017.

ISOLABELLA, S.; COGOI, L.; LÓPEZ, P.; ANESINI, C.; FERRARO, G.; FILIP, R. Study of the bioactive compounds variation during yerba mate (*Ilex paraguariensis*) processing **Food Chemistry**, v. 122(3), p. 695-699, 2010.

JARAMILLO, C. M.; GONZÁLEZ, S., P.; GOYANES, S.; BERNAL, C.; FAMÁ, L. Biofilms based on cassava starch containing extract of yerba mate as antioxidant and plasticizer. **Starch-Stärke**, v. 67, n. 9-10, p. 780-789, 2015.

JARAMILLO, C. M.; GUTIÉRREZ, T. J.; GOYANES, S.; BERNAL, C.; FAMÁ, L. Biodegradability and plasticizing effect of yerba mate extract on cassava starch edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 150-159, 2016.

JENSEN, S.; ZANOELO, E. F. Kinetics of aqueous extraction of mate (*Ilex paraguariensis*) leaves. **Journal of Food Process Engineering**, v. 36, n. 2, p. 220-227, 2012.

JIANG, Q.; GAO, W.; LI, X., XIA, Y.; WANG, H.; WU, S.; XIA Y.; XIAO, P. Comparison of starches separated from different *Dioscorea bulbifera* Linn. cultivars. **Starch-Stärke**, v. 64, n. 7, p. 531-537, 2012

JIANG, Q.; GAO, W.; LI, X., XIA, Y.; WANG, H.; WU, S.; XIAO, P. Characterization s of starches isolated from five different *Dioscorea* L. species. **Food Hydrocolloids**. v. 29, p 35-41, 2012.

KARIN, A. ABD.; NORZIAH, M. H.; SEOW, C. C. Methods for the study of starch retrogradation. **Food Chemistry**, v. 71, p. 9-36, 2000.

KARAKAYA, S. Bioavailability of Phenolic Compounds. Critical Reviews in **Food Science and Nutrition**; n.44, v. 6, p.453, 2004.

KAISERSBERGER, E.; POST, E. Applications for skimmer coupling systems, combining simultaneous thermal analysers with mass spectrometers. **Thermochim Acta**. n. 324, p. 197–201, 1998.

LACERDA, L. G.; CARVALHO FILHO, M. A. S. da; DEMIATE, I.; BANNACH, G.; IONASHIRO, M.; SCHNITZLER, E. Thermal behaviour of corn starch granules under action of fungal α -amylase. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 93, p. 445-449, 2008.

LACERDA L. G; COLMAN T A. D; BAUB T.; CARVALHO M. A. S; DEMIATE I. M; VASCONCELOS E. C; SCHNITZLER E. Thermal, structural and rheological properties of starch from avocado seeds (*Persea americana*, Miller) modified with standard hypochlorite sodium solutions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 115, n. 2, p. 1893-1899, 2014.

LAJOLO, F.M.; MENEZES, E.W. **Carboidratos em Alimentos Regionales Iberoamericanos**. São Paulo: Universidade de São Paulo. p. 648, 2006.

LEONEL, M.; CARMO, E. L.; LEONEL S.; FRANCO, C. M. L.; CAMPANHA, R. B. Extração e caracterização do amido de diferentes genótipos de bananeira. **Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 3, p. 599-605, 2011.

LEONEL, M. Analysis of the shape and size of starch grains from different botanical species. **Ciência e Tecnologia em Alimentos**, Campinas, 27(3), p. 579-588, 2007.

LEONEL, M.; MISCHAN, M.M.; PINHO, S.Z.; IATAURO, R.A.; DUARTE-FILHO, J. Efeitos de parâmetros de extrusão nas propriedades físicas de produtos expandidos de inhame. **Ciência e Tecnologia dos Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 2, p. 459-464, Abr/Jun, 2006.

LEONEL, M.; SARMENTO, S.B.S.; CEREDA, M.P. Processamento da araruta (*Maranta arundinacea*) para extração e caracterização da fração amilácea. **Ciência e Tecnologia dos Alimentos**, 5:151- 155, 2002.

LIMA, B. N. B.; CABRAL, T. B.; NETO P. C.; TAVARES, M. I. B. Estudo do amido de farinhas comerciais comestíveis. **Polímeros**, v. 22, n. 5, p. 486-490, 2012.

LÓPEZ-CÓRDOBA, A.; DELADINO, L.; MARTINO, M. Release of yerba mate antioxidants from corn starch-alginate capsules as affected by structure. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 150-157, 2014.

LIU, Q. Understanding starches and their role in foods. **Food Carbohydrates: Chemistry, physical properties and applications**, v. 30, p. 309-355, 2005.

MANINGAT, C. C.; SEIB, P. A.; BASSI, S. D.; WOO, K. S.; LASATER, G. D. Wheat Starch: Production, Properties, Modification and Uses. In: BEMILLER, J. e WHISTLER, R. (ed) **Starch: Chemistry and Technology**, p. 441-510, 2009.

MACHADO, B. A. S.; NUNES, I. L.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. Desenvolvimento e avaliação da eficácia de filmes biodegradáveis de amido de mandioca com nanocelulose como reforço e com extrato de erva-mate como aditivo antioxidante. **Ciência Rural** v. 42, n.11, p. 2085-2091, 2012.

MARGRAF, T.; KARNOPP, A. R.; ROSSO, N. D.; GRANATO, D. Determinação de compostos fenólicos totais: comparação entre os métodos do azul da Prússia e de Folin-Ciocalteu. Em: Granato, D; Nunes, D. S. (Org.). **Análises químicas, propriedades funcionais e controle de qualidade de alimentos e bebidas: uma abordagem teórico-prática**. 1ed. São Paulo: Elsevier Brasil. 2016. v. 1, p. 229-246.

MARKETSANDMARKETS. **Nutraceutical Ingredients Market by Type (Pre & Probiotic, Protein, Mineral, Vitamin, Carotenoid, Fiber, and Phytochemical), Application (Food, Dietary Supplement, and Animal Nutrition), Form, Health Benefit, and Region - Global Forecast to 2022**. Disponível em <<http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/nutraceutical-ingredient-market-1319.html>>. Acesso em dezembro 2017.

MAZUR, L. Espectroscopia para determinação de compostos fenólicos e avaliação de amido de milho comum e ceroso após incorporação de extratos de erva-mate. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2016.

MASCARENHAS, M. H. T.; RESENDE, L. M. A. Situação atual e prospecção das culturas do inhame (*Dioscorea alata*) e do taro (*Colocasia esculenta*) no Sudeste do Brasil. **IV Simpósio Nacional sobre as culturas do inhame e do taro João Pessoa**, p. 33-51, 2002.

MESQUITA, A. S. Inhame e taro: Cenários dos mercados internacional, brasileiro e baiano. *Bahia Agrícola*, v.5, p.54-64, 2002.

MUCCILLO, R. C. S. T. **Caracterização e Avaliação de Amido Nativo e Modificado de Pinhão mediante provas funcionais e térmicas**. 2009. 156 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2009. Disponível: < <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/10183>>. Acesso: 11 out. 2016.

PAGLIOSA, C. M.; VIEIRA, M. A.; PODESTÁ, R.; MARASCHIN, M.; ZENI, A. L. B., AMANTE, E. R.; AMBONI, R. D. D. M. C. Methylxanthines, phenolic composition, and antioxidant activity of bark from residues from mate tree harvesting (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.). **Food Chemistry**, v. 122, p. 173-178, 2010.

PEDRALLI, G.; CARMO, C. A. S.; CEREDA, M.; PUIATTI, M. Uso de nomes populares para as espécies de Araceae e Dioscoreaceae no Brasil. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 20, n. 4, p. 530-532, 2002.

PEREIRA, D.H. **Isolamento e caracterização de proteínas foliares da *Ilex paraguariensis* St. Hil. (erva-mate)**. 2015. Dissertação (Mestrado em Nutrição e Alimentos. Universidade do Vale do Rio dos Sinos. São Leopoldo. 2015.

PÉREZ, S.; BALDWIN, P. M.; GALLANT, D. J. Structural features of starch granules I. In: BEMILLER, J.; WHISTLER, R. (Ed.). **Starch: Chemistry and Technology**. 3. ed. Burlington: Academic Press, 2009. chap. 5, p. 149-192

PRUDÊNCIO, A. P. A.; PRUDÊNCIO, E. S.; AMBONI, R. D. M. C.; MURAKAMI, A. N. N.; MARASCHIN, M.; PETRUS, J. C. C.; OGLIARI, P. J.; LEITE, R. S. Phenolic composition and antioxidant activity of the aqueous extract of bark from residues from mate tree (*Ilex paraguariensis* St. Hil.) bark harvesting concentrated by nanofiltration. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, n. 3, p. 399–405, 2012.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de Alimentos**. São Paulo: Edgar Blücher. p.196, 2004.

RIBEIRO, M. P.; SILVA, E. F. B.; ARAUJO, A. S. Análise de amostras de petróleo por termogravimetria. **Eletrônica de Petróleo e Gás**, v. 1, p. 24-29, 2012.

RODRIGUES, L. L.; SOUSA, M. M. D.; SILVA, J. N.; SILVA, M. D. J. M.; LIMA, A. L. Caracterização físico-química e detecção de metabólitos secundários do cará moela (*Dioscorea bulbifera*). **Anais do VII Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação**. Palmas- To, 2012.

RODRIGUES, V.; DA SILVA, M. V.; DOS SANTOS, A. R.; ZIELINSKI, A. A. F.; HAMINIUK, C. W. I. Evaluation of hot and cold extraction of bioactive compounds in teas. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 50, p.2038-2045, 2015.

RUDNIK, E.; MATUSCHEKB, G.; MILANOV, N.; KETTRUP, A. Thermal stability and degradation of starch derivatives. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 85, n.2, 267–270, 2006.

RUDNIK, E.; MATUSCHEKB, G.; MILANOV, N.; KETTRUP, A. Thermal properties of starch succinates. **Thermochimica Acta**, n.427, p. 163-166, 2006.

ROCKENBACH, I. I.; GONZAGA, L. V.; RIZELIO, M. V.; GONÇALVES, E.A.; SCHMIDT, E.S.; GENOVESE, I.M.; FETTET, R. Phenolic compounds content and antioxidant activity in pomace from selected red grapes (*Vitis vinifera* L. and *Vitis labrusca* L.) widely produced in Brazil. **Food Chemistry**, v. 127, p. 174-179, 2011b.

SCHEUER, P. M.; FRANCISCO, A.; MIRANDA, M. Z.; LIMBERG, V. M. Trigo: características e utilização na panificação. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 13, n. 2, p. 211-222, 2011.

SILVA, M. D. Diversidade genética de cará-do-ar (*Dioscorea bulbifera* L.) originários de roças de agricultura tradicional por meio de marcadores microssatélites. 2013. 94 f. Dissertação (Mestrado em Ciência) – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013.

SINGH, N.; SINGH, J.; KAUR, L.; SODHI, N. S.; GILL, B. S. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food Chemistry**, n. 81, p. 219–231, 2003.

STREIBEL, T.; GEIBLER, R. E. M.; SARAJI-BOZORGZAD, M.; SKLORZ, M.; E. KAISERSBERGER, E.; T. DENNER, T.; ZIMMERMANN, R. Evolved gas analysis (EGA) in TG and DSC with single photon ionisation mass spectrometry (SPI-MS): molecular organic signatures from pyrolysis of soft and hard wood, coal, crude oil and ABS polymer. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, n. 96, p.795–804, 2009.

.

SZEKELY, G.; NEBULONI, M.; ZERILLI, L.F. Thermal analysis-mass spectrometry and its applications. **Thermochimica Acta**, n.196, p. 511-532, 1992.

SWEEDMAN, M. C.; TIZZOTTI, M. J.; SCHÄFER, C.; GILBERT, R. G. Structure and physicochemical properties of octenyl succinic anhydride modified starches: A review. **Revista Carbohydrate Polymers**, Australia, v. 92, p. 905– 920, 2013.

THARANATHAN, R.N. Food-derived carbohydrates – Structural complexity and functional diversity. **Biotechnology**, v.22, p.65-84, 2002.

TESTER R.F.; KARKALAS S.J; Qi, X. a review Starch-composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**. Glasgow; n. 39, p.151-165, 2003.

TURKMEN, N.; SARI, F.; VELIOGLU, Y. S. Effects of extraction solvents on concentration and antioxidant activity of black and black mate tea polyphenols determined by ferrous tartrate and Folin-Ciocalteu methods. **Food Chemistry**, 2006.

UKOM A.N; PHILIPPA C. O.; EMETOLE J. M. Physicochemical and functional properties of starch from under-utilized yam (*Dioscorea spp*) and cocoyam (*Xanthosoma maffa* (Scoth) tubers of Southeast Nigeria. **Starch/Stärke**. n. 68, p. 410–415,2001.

VALDUGA, E.; FREITAS, R. J. S.; REISSMANN, C. B.; NAKASHIMA, T. Caracterização química da folha de *Ilex paraguariensis* St. Hil. (Erva-mate) e de outras espécies utilizadas na adulteração do mate. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 15, n. 1, p. 25–36, 1997.

VENDITTI, E.; BACCHETTI, T.; TIANO, L.; CARLONI, P.; GRECI, L.; DAMIANI, E. Hot vs. cold water steeping of different teas: do they affect antioxidant activity? **Food Chemistry**. v. 119, p.1597-1604, 2010.

VIANA, M. M.; RANGEL, B. F.; JÚNIOR, A. N.; MELCHERT, M. B. M.,; DWECK, J. Semi-pilot scale sewage sludge pyrolysis and characterization of obtained fractions by thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. p. 981-991, 2015.

WHISTLER, R.L.; BEMILLER, J. N. Starch. In: **Carbohydrate Chemistry for Food Scientists**, Saint Paul: AACC, Eagan Press, p. 117-151, 1997.

WOSIACKI, G.; CEREDA, M. P.; NAMIUCHI, N. N.; DE OLIVEIRA CÉSAR, E. O.; ANTÔNIO, P. A. B. Caracterização da atividade diastásica da farinha de cará-da-rama (*Discoroea bulbifera*). **Publicatio UEPG Ciência exatas e da terra Ciência Agrárias e Engenharias**, n. 8, p. 51-63, 2002.

WOSIACKI, G.; DUPUY, N.; HUVENNE, I. P.; CEREDA, M. Relationship between baking behavior of modified cassava starches and starch chemical structure determined by FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 42, n. 2, p. 149-158, 2000.

WU, Y.; Chen, Z.; LI, X.; LI, M. Effect of tea polyphenols on the retrogradation of rice starch. **Food Research International**, v. 42, n. 2, p. 221-225, 2009.

XIAO, H., LIN, Q., LIU, G. Q., WU, Y., WU, W., & FU, X. (2013). Inhibitory effects of green tea polyphenols on the retrogradation of starches from different botanical sources. **Food and Bioprocess Technology**. v.6, p. 2177 e 2181, 2013.

XIAO, H.; LIN, Q.; LIU, G. Q.; WU, Y.; TIAN, W.; WU, W.; FU, X. Effect of green tea polyphenols on the gelatinization and retrogradation of rice starches with different amylose contents. **Journal of Medicinal Plants Research**. v.5, p.4298 e 4303, 2011.

XIAO, H.; LIN, Q.; LIU, G. Q.; YU, F. Evaluation of black tea polyphenol extract against the retrogradation of starches from various plant sources. **Molecules**. v.17, p.8147 e 8158, 2012.

XIE, W; PAN, P. Thermal characterization of materials using evolved gas analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, n. 65, p. 669–685, 2001.

WANG, S; COPELAND, L. Molecular disassembly of starch granules during gelatinization and its effect on starch digestibility: a review. **Food & Function**, v. 4, p. 1564-1569, 2013.

YANG, S; DU, W. ; SHI, P. ; SHANGGUAN, J. ; LIU, S.; ZHOU, C. ; CHEN, P. ; ZHANG, Q. ; FAN, H. Mechanistic and kinetic analysis of Na.sub.2SO.sub.4-modified laterite decomposition by thermogravimetry coupled with mass spectrometry. **PLoS ONE**. n.11(6), 2016.

ZHU, F. Interactions between starch and phenolic compound a review. **Trends in Food Science & Technology**. n. 43, p. 129-143, 2015.

ZHU, F; CAI, Y. Z; SUN, M; CORKE, H. Effect of phytochemical extract on the Pasting and thermal and gelling properties of wheat starch. **Food Chemistry**. n. 60, p. 609-615, 2009.

ZHU, F; CAI, Y. Z; SUN, M; CORKE, H. Effect of Phenolic Compounds on the Pasting and Textural Properties of Wheat Starch. **Starch/Stärke**. n. 60, p. 609–616, 2008.

ZIELINSKI, A. A. F.; GRANATO, D.; ALBERTI, A.; NOGUEIRA, A.; DEMIATE, I. M.; HAMINIUK, C. W. I. Modelling the extraction of phenolic compounds and in vitro antioxidant activity of mixtures of green, white and black teas (*Camellia sinensis* L. Kuntze **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, p. 6966-6977, 2015.

ZIELINSKI, A. A. F.; HAMINIUK, C. W. I.; ALBERTI, A.; NOGUEIRA, A.; DEMIATE, I. M.; GRANATO, D. A comparative study of the phenolic compounds and the *in vitro* antioxidant activity of different Brazilian teas using multivariate statistical techniques. **Food Research International**, v. 60, p. 246-254, 2014.

ZOBEL, H.F. **X-ray analysis of starch granules** In: Whistler, R.L. (Ed.). *Methods in carbohydrates chemistry*. New York: Academic Press, 1964. v. 4, chap. 29, p. 109- 143.

ZŁOTEK, U.; SZYMANOWSKA, U.; KARAS, M.; ŚWIECA, M. Antioxidative and antiinflammatory potential of phenolics from purple basil (*Ocimum basilicum* L.) leaves induced by jasmonic, arachidonic and β -aminobutyric acid elicitation. **International. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v.51, p 163–170, 2016.

ZORTÉA MEB, DEMIATE IM, PRAXEDES MA, WOSIACKI G. Avaliação da viscosidade aparente de pastas de amidos nos viscosímetros Brookfield RVDV-II+PRO e rápido visco-analisador RVA-4. **Revista Brasileira Tecnologia Agroindustrial**. N.5, p. 326–335, 2011.