

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

LUCAS HENRIQUE WAIGA

**EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA, MORFOLÓGICA E DE
PASTA DO AMIDO DE GENGIBRE NATIVO E MODIFICADO
QUIMICAMENTE**

PONTA GROSSA
2018

LUCAS HENRIQUE WAIGA

EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA,
MORFOLÓGICA E DE PASTA DO AMIDO DE GENGIBRE
NATIVO E MODIFICADO QUIMICAMENTE

Dissertação apresentada como um dos requisitos para a obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

Orientador: Prof. Dr. Egon Schnitzler

PONTA GROSSA

2018

Ficha catalográfica elaborada pela Seção Tratamento da Informação–BICEN/UEPG

W138 Waiga, Lucas
Extração e caracterização térmica, morfológica e de pasta do
amido de gengibre nativo e modificado quimicamente/ Lucas Waiga.
Ponta Grossa, 2018.
115 f., il.

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

Orientador: Prof. Dr. Egon Schnitzler

1. Amido de gengibre. 2. Modificação ácida. 3. Ácido-
Álcool. I. Schnitzler, Egon. II. Universidade Estadual de Ponta
Grossa - Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos. III.
T.

CDD : 664.2

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

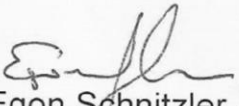
TERMO DE APROVAÇÃO

LUCAS HENRIQUE WAIGA

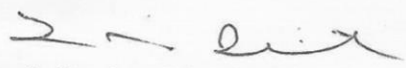
EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA, MORFOLÓGICA E DE PASTA DO AMIDO DE GENGIBRE NATIVO E MODIFICADO QUIMICAMENTE.

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

Orientador:


Prof. Dr. Egon Schnitzler – UEPG /PR


Prof. Dr. Tiago André Denck Colman – UFGD


Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate – UEPG /PR

Ponta Grossa, 04 de agosto de 2018.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, ordenados pelo acaso, minhas colegas, melhor, amigas, de laboratório e turma, Laís, Débora, Luísa e Cristina, tanto pelos cafés quanto pelos proveitosos momentos de companheirismo.

Aos alunos e aos companheiros de laboratório, Roger, Camila e Kika. Pelos ensinamentos, não só científicos, agradeço os professores Ivo e Luiz Gustavo. Em especial, àquele que escolheu me orientar nesta árdua caminhada, professor Egon.

Agradeço minha cúmplice, Heloisa, pela paciência e apoio incondicional.

Aos meus familiares e demais amigos que tornaram a conclusão desta etapa uma possibilidade.

Ao Complexo de Laboratórios Multiusuários e equipe pelas análises realizadas.

À Denise, sempre disposta a ajudar e esclarecer dúvidas.

À CAPES, pelo auxílio financeiro.

“We don’t make mistakes,
just happy little accidents.”
– Bob Ross

RESUMO

O rizoma de gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe), uma planta largamente utilizada na medicina alternativa e indústria alimentícia, podendo ser considerado uma fonte diferenciada de amido, este apresentando propriedades características, como uma temperatura de gelatinização elevada e formação de um gel firme e viscoso. O objetivo deste estudo foi investigar as propriedades térmicas, morfológicas, estruturais e de pasta do amido de gengibre nativo e modificado com diferentes concentrações de HCl ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $2,0 \text{ mol L}^{-1}$) em solvente aquoso ou metanólico, em tempos de modificação diferentes (2 h e 4 h). Observou-se uma elevada estabilidade térmica, de $276,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$, e temperatura dos parâmetros de gelatinização, com picos entre 80 e $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e ΔH_{gel} de $10,21 \pm 0,21 \text{ J g}^{-1}$, no amido nativo, com ΔH_{gel} sendo reduzido após modificação (até $2,68 \pm 0,09 \text{ J g}^{-1}$); uma redução do teor de amilose após modificação, indicando um ataque direcionado a parte amorfa do material; pelas análises de difração por raios X pelo método de pó (DRX), observação de padrão de cristalinidade tipo A em todas as amostras e aumento da cristalinidade relativa com a hidrólise, de $23,20 \pm 0,45\%$ até $27,39 \pm 0,62\%$; com auxílio da viscoamilografia, um elevado valor de tendência a retrogradação do amido nativo, porém, ausência de formação de pasta nos amidos modificados; nas imagens de microscopia, diminuição do diâmetro dos grânulos com modificação e formação de poros no caso de metanol como solvente. As mudanças observadas sugerem, assim, a possível aplicação do material como substituinte de lipídeos em emulsões ou como espessantes em produtos que requerem temperatura elevada em seu processamento.

Palavras-Chave: Amido de Gengibre, Modificação Ácida, Ácido-Álcool.

ABSTRACT

The rhizomes of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe), a largely used plant in alternative medicine and food industry, can be considered an alternative source of starch, which presents particular properties, such as high gelatinization temperature and formation of a thick and viscous gel. The objective of this study was to investigate the thermal, morphological, structural and paste properties of ginger's starch, in its native and modified state, by different HCl concentration (1.0 mol L^{-1} and 2.0 mol L^{-1}) in aqueous or methanolic solvent, in different reaction times (2 h and 4 h). It was observed a high thermal stability, of $276.0 \text{ }^{\circ}\text{C}$, and gelatinization parameters, with peaks between 80 and $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ and ΔH_{gel} of $10.21 \pm 0.21 \text{ J g}^{-1}$, on the native starch, with ΔH_{gel} being reduced after modification (up until $2.68 \pm 0.09 \text{ J g}^{-1}$); a reduction on the amylose value after modification was detected, suggesting a target attack on the amorphous portion of the material; with the X-ray diffraction by powder method (XRD), it was observed a type A diffraction pattern in all cases and an increase in relative crystallinity after hydrolysis, from $23.20 \pm 0.45\%$ up to $27.39 \pm 0.62\%$; with the aid of the viscoamylogram, a high setback value was reported on the native sample, however, after modification, absence of paste formation; in the images of microscopy, smaller granules after modification and the formation of pores in the methanol samples were found. These changes suggest the possible application of the material as a lipid replacer in emulsions or as thickener in products that require high temperature in its processing.

Keywords: *Ginger Starch, Acid Modification, Acid-Alcohol solution.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Principais componentes bioativos do gengibre.....	16
Figura 2 –	Países com a maior produção de gengibre no ano de 2013.....	18
Figura 3 –	Perfil nacional de Exportação (A), Importação (B) e Exportação dos principais estados brasileiros de gengibre.....	19
Figura 4 –	Representação das estruturas e ligações de uma molécula de amilose (a) e de amilopectina (b).....	21
Figura 5 –	Diferentes classificações das cadeias de amilopectina.....	22
Figura 6 –	Elementos estruturais do amido (I) e esquema de corte transversal de um grânulo, exibindo os anéis de crescimento (II).....	28
Figura 7 –	Esquema de retrogradação de grânulos de amido (I), processo de gelatinização (IIa e IIb) e a posterior reorganização molecular (IIIa e IIIb).....	30
Figura 8 –	Mecanismo da hidrólise em meio ácido de um polímero amiláceo hipotético.....	35
Figura 9 –	Esquema de funcionamento de um sistema de DSC hipotético.....	41
Figura 10 –	Exemplificações de curvas de DTA/DSC.....	43
Figura 11 –	Estrutura hiper-molecular de amidos hipotéticos com padrões de cristalinidade tipo A e B.....	46
Figura 12 –	Representação das possíveis transições de polimorfos cristalinos de um amido hipotético.....	48
Figura 13 –	Viscoamilograma de um amido hipotético, exemplificando as principais propriedades avaliadas.....	50
Figura 14 –	Grânulos de amido de gengibre nativo visualizados por MEV-EC, ampliação de 2.000x.....	53
Figura 15 –	Esquema de extração do amido de gengibre a ser utilizado em laboratório.....	57

Figura 16 – Esquema de modificação das amostras de amido de gengibre.....	58
Figura 17 – Curvas TG das amostras de amido de gengibre modificadas com solução aquosa (A) e solução metanólica (B).....	72
Figura 18 – Representação gráfica da DTG das amostras de amido de gengibre nativo e modificadas por solução aquosa de HCl.....	73
Figura 19 – Representação gráficas das curvas de DTG das amostras de amido de gengibre nativo e das amostras modificadas por solução metanólica de HCl.....	74
Figura 20 – Curvas de DSC das amostras de amido de gengibre nativo e modificadas por solução de HCl em água.....	78
Figura 21 – Curvas de DSC das amostras de amido de gengibre nativo e modificadas por solução de HCl em metanol.....	79
Figura 22 – Difratograma de raios X das amostras de amido de gengibre nativo e modificadas em solução de ácido clorídrico em água.....	83
Figura 23 – Difratograma de raios X das amostras de amido de gengibre nativo e modificadas em solução de ácido clorídrico em metanol.....	84
Figura 24 – Representação gráfica da análise de RVA da amostra de amido de gengibre nativo.....	87
Figura 25 – Imagens de MEV-EC da amostra de amido de gengibre nativo, em diferentes ampliações (N1 – 2.000x, N2 – 3.000x).....	89
Figura 26 – Imagens de MEV-EC das amostras de amido modificados em solução ácida aquosa, com diferentes ampliações (1 – 2.000x, 2 – 3.000x), das amostras: A – WLG I, B – WLG II, C – WHG I, D – WHG II.....	90
Figura 27 – Imagens de MEV-EC das amostras de amido modificado com solução ácida metanólica, com diferentes ampliações (1 – 2.000x, 2 – 3.000x), das amostras: E – MLG I, F – MLG II, G – MHG I, H – MHG II.....	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Valor de produção mundial dos principais tipos de amido e de suas materias-primas.....	24
Tabela 2 –	Principais propriedades do amido de gengibre descritas na literatura.....	26
Tabela 3 –	Codificação das amostras modificadas.....	59
Tabela 4 –	Parâmetros utilizados na determinação potenciométrica do teor de amilose em amido.....	61
Tabela 5 –	Resultados da análise proximal da amostra de amido de gengibre orgânico.....	66
Tabela 6 –	Valores de recuperação das amostras de amido após modificação.....	68
Tabela 7 –	Resultados de TG dos amidos de gengibre nativo e modificados.....	71
Tabela 8 –	Resultados de DSC, DRX e de teor de amilose dos amidos de gengibre nativo e modificados.....	77
Tabela 9 –	Resultados de RVA da amostra de gengibre nativo.....	86
Tabela 10 –	Resultados de comprimento e espessura dos amidos de gengibre nativo e modificados.....	93

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 –	Variação de temperatura no sistema de DSC.....	44
Equação 2 –	Fluxo de calor no sistema de DSC.....	44
Equação 3 –	Rendimento de recuperação do amido modificado.....	59
Equação 4 –	Correção de massa amostral para a análise de amilose.....	60
Equação 5 –	Cálculo da cristalinidade relativa das curvas de DRX.....	63

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	OBJETIVOS.....	14
2.1	OBJETIVO GERAL.....	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
3.1	GENGIBRE.....	15
3.1.1	Composição.....	15
3.1.2	Comercialização/Produção.....	17
3.2	AMIDO.....	20
3.2.1	Amido de Gengibre.....	25
3.3	ESTRUTURA DO AMIDO.....	26
3.4	PROPRIEDADES DO AMIDO.....	29
3.4.1	Gelatinização.....	29
3.4.2	Retrogradação.....	30
3.5	MODIFICAÇÃO.....	31
3.5.1	Modificação Física.....	31
3.5.2	Modificação Química.....	33
3.5.2a	Hidrólise Ácida.....	33
3.5.2b	Alcoólise.....	36
3.5.2c	Outras.....	37
3.6	ANÁLISE TÉRMICA.....	38
3.6.1	Termogravimetria (TG)	38
3.6.2	Termogravimetria Diferencial (DTG)	40
3.6.3	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	40

3.7	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	45
3.8	ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DE PASTA POR <i>RAPID</i> <i>VISCO ANALYSER</i>	49
3.9	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	51
4	MATERIAL E MÉTODOS	55
4.1	MATERIAL.....	55
4.1.1	Matéria-Prima.....	55
4.1.2	Reagentes.....	55
4.1.3	Equipamentos.....	56
4.2	MÉTODOS.....	56
4.2.1	Obtenção da Amostra.....	56
4.2.2	Modificação do Amido.....	58
4.2.2.1	Rendimento de Recuperação.....	59
4.2.3	Caracterização Físico-Química.....	60
4.2.4	Análise Instrumental.....	62
4.2.4.1	TG/DTG.....	62
4.2.4.2	DSC.....	62
4.2.4.3	DRX.....	63
4.2.4.4	RVA.....	63
4.2.4.5	MEV-EG.....	64
4.2.5	Análise Estatística.....	64
5	RESULTADOS	66
5.1	EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO AMIDO DE GENGIBRE.....	66
5.2	MODIFICAÇÃO ÁCIDA DO AMIDO DE GENGIBRE.....	68
5.3	ANÁLISE TÉRMICA.....	69

5.3.1	Termogravimetria.....	69
5.3.2	Calorimetria Exploratória Diferencial.....	76
5.4	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	82
5.5	PROPRIEDADES DE PASTA POR RVA.....	86
5.6	MORFOLOGIA E TAMANHO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	88
5.7	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	94
6	CONCLUSÃO.....	97
7	REFERÊNCIAS.....	99

1. INTRODUÇÃO

Amido é um dos mais importantes biopolímeros encontrados naturalmente. Sua abundância, disponibilidade, variedade e baixo custo o tornam um insumo industrial de grande importância. Para sua plena utilização, são realizadas modificações a fim de melhorar certas propriedades, como solubilidade e temperatura de gelatinização (Gozzo, 2008). Dentre as modificações utilizadas, a hidrólise ácida é empregada a fim de obter amidos solúveis e com propriedades distintas. Para melhorar o desempenho da reação, a utilização de álcoois como solvente tem sido muito estudado (Cavallini e Franco, 2010).

Tendo em mente a necessidade de amidos com uma gama de características distintas para os mais variados fins, o estudo de fontes alternativas é de interesse. Amidos provenientes de fontes não convencionais (como raízes, tubérculos, rizomas e frutas) não apresentam uma comercialização considerável, devido à falta de estudo e, principalmente, pureza e rendimento (Sukhija, Singh e Riar, 2016).

O gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) é uma planta herbácea de larga utilização na indústria farmacêutica por sua propriedade bactericida, possuindo também uma vasta utilização na indústria alimentícia e de bebidas, por seu sabor diferenciado (Sivasothy *et al.*, 2011). O principal carboidrato do gengibre é o amido, constituindo cerca de 40 a 60% do mesmo, em base seca. O amido de gengibre é resistente a tratamentos térmicos, apresenta um índice de inchamento pequeno e forma um gel firme e viscoso após resfriamento. Estas características o tornam de interesse para utilização em processos com elevada temperatura ou como agente estabilizante em produtos que devem ser esterilizados (Tetchi *et al.*, 2007)

Com essas perspectivas, o intuito deste trabalho é o estudo das propriedades térmicas, morfológicas, estruturais e de pasta do amido de gengibre, tanto em sua forma nativa quanto modificada quimicamente com HCl em solvente aquoso e solvente metanólico, a fim de elucidar suas propriedades e auxiliar na busca de uma aplicação para o material.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Extrair o amido de gengibre, modificá-lo em solução ácida, com solvente aquoso ou metanólico, e caracterizá-lo termicamente, morfologicamente e as propriedades de pasta.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Extrair amido de gengibre a partir de amostras vegetais;
- Avaliar o rendimento da extração;
- Preservar as características de amido de gengibre nativo por metodologia de extração sem modificação;
- Realizar modificações no amido de gengibre pela adição de solução aquosa e alcoólica de ácido clorídrico, em diferentes concentrações e tempo de modificação;
- Caracterizar físico-quimicamente o amido (umidade, teor de cinzas, proteínas, lipídios, amilose e fibras);
- Verificar o comportamento térmico dos amidos (nativo e modificado) por DSC (Calorimetria exploratória diferencial), TG (Termogravimetria)/DTG(Termogravimetria Derivada);
- Analisar as propriedades de pasta do amido nativo e modificado.
- Determinar a morfologia dos amidos a partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difratometria de raios X pelo método do pó (DRX);
- Comparar as propriedades dos amidos obtidos pelas diferentes modificações ácidas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 GENGIBRE

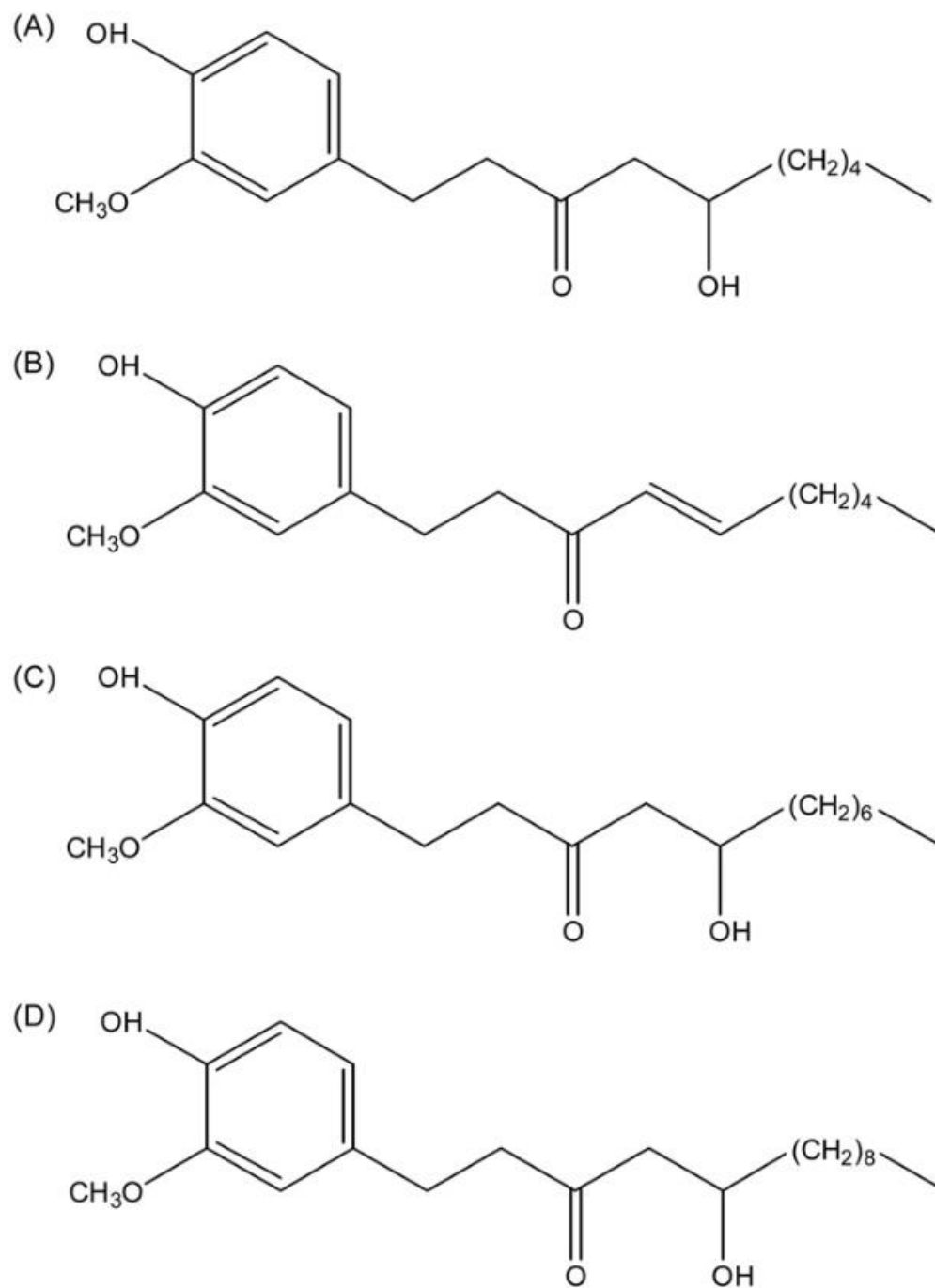
O gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe), família *Zingiberaceae* de origem do sudeste asiático, é uma planta largamente comercializada, especialmente na Índia e na China, devido suas propriedades de interesse, tanto na indústria farmacêutica quanto alimentícia (Torres, 2012). A primeira menção desta planta na história ocidental se dá pelo botânico inglês William Roscoe, em 1807. A nomenclatura destinada ao gênero, *Zingiber*, deriva-se de um termo em sânscrito que significa “em forma de chifre”, referenciando às protuberâncias na superfície do rizoma (Steven, 2002). O gengibre é largamente utilizado como um remédio natural na medicina tradicional chinesa contra uma plethora de sintomas adversos, como inflamações, reumatismos, artrites, desconforto muscular, doenças do sistema nervoso, gengivite e desconfortos gastrointestinais (Wang *et al.*, 2011).

3.1.1 Composição

De acordo com Kokate, Purophit e Gokhale (2007), a composição média do rizoma do gengibre, em base seca, se dá por: óleos essenciais (1-4%), amido (40-60%), lipídeos (5%), material inorgânico (6%), material residual (10%) e material resinoso (5-8%). O rizoma, em seu estado natural, apresenta cerca de 15% em peso de amido (Sukhija, Singh e Riar, 2016). Os mais importantes componentes bioativos do gengibre são as oleoresinas, gingeróis e shogaols, sendo os principais: 6-gingerol, 8-gingerol e 10-gingerol e 6-shogaol, apresentados na Figura 1. (Schwertner e Rios, 2008).

Poltronieri *et al.* (2014) retratam a utilização do 6-gingerol como tratamento e auxílio na prevenção para diversos tipos de câncer, apresentando resultados promissores.

Figura 1 – Principais componentes bioativos do gengibre.



(A) 6-gingerol, (B) 6-shogaol, (C) 8-gingerol e (D) 10-gingerol.

Fonte: Schwertner e Rios (2007).

A partir de diversos estudos *in vivo* e *in vitro*, Prasad e Tyagi (2015) ressaltam a eficácia do gengibre e seus componentes ativos no combate e no auxílio na prevenção de diversos tipos de câncer gastrointestinais, como câncer gástrico, pancreático, de fígado, colorretal e colangiocarcinoma.

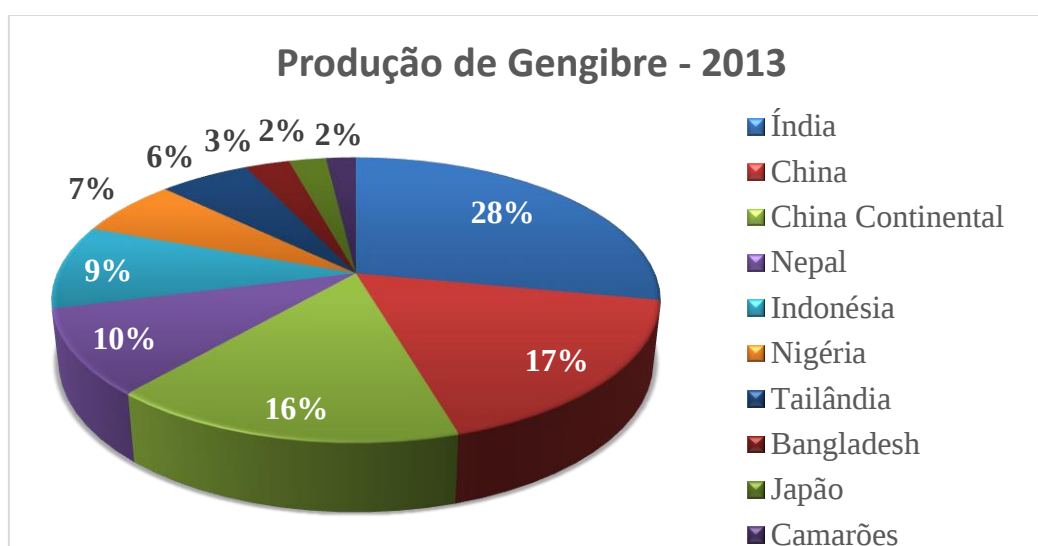
Dentre os óleos essenciais, o zingibereno é um dos principais, constituindo cerca de 30% da categoria. Ele apresenta várias propriedades de interesse, como efeito antioxidante, anticarcinogênico, antiulcear e antibactericida (El-Ghorad, Nauman, Anjum, 2010). A distribuição do perfil destes óleos essenciais e oleoresinas estão associadas ao tempo de cultivo do gengibre, condições climáticas e índices pluviométricos durante o cultivo (Kiran *et al.*, 2013). Shirin e Jamuna (2010) correlacionam métodos de extração das oleoresinas com a atividade antioxidante do extrato, concluindo que em uma extração com solução 80% de metanol o poder antioxidante é bastante elevado, sugerindo o uso de extratos alcoólicos de gengibre como suplementos. Togar *et al.* (2015) em suas pesquisas, reportam o efeito neuroprotetivo do zingibereno, concluindo na possibilidade da utilização do composto para evitar danos oxidativos de desordens neurodegenerativas.

3.1.2 Comercialização/Produção

O produto é comercializado, em sua maioria, no estado fresco, destinado, principalmente, para exportação. Dependendo de sua utilização, o gengibre também é comercializado internacionalmente na forma de óleo essencial ou oleoresina, sendo estas formas de interesse para o aproveitamento dos compostos aromáticos voláteis, os quais, na forma de rizoma, são inadequados para a exportação (Taveira-Magalhães *et al.*, 1997). Mundialmente, é destinado para a produção de gengibre cerca de 320 mil hectares, resultando em uma produção média de 800.775 toneladas ao ano. A Índia e a China são os maiores produtores, conforme ilustrado na Figura 2 (FAOSTAT, 2016), totalizando 1,18 milhões de toneladas somente no ano de 2013. Cerca de 100 toneladas de oleoresina são exportadas todo ano pela Índia, segundo Matthew (2004, *apud* Madeneni *et al.*, 2011).

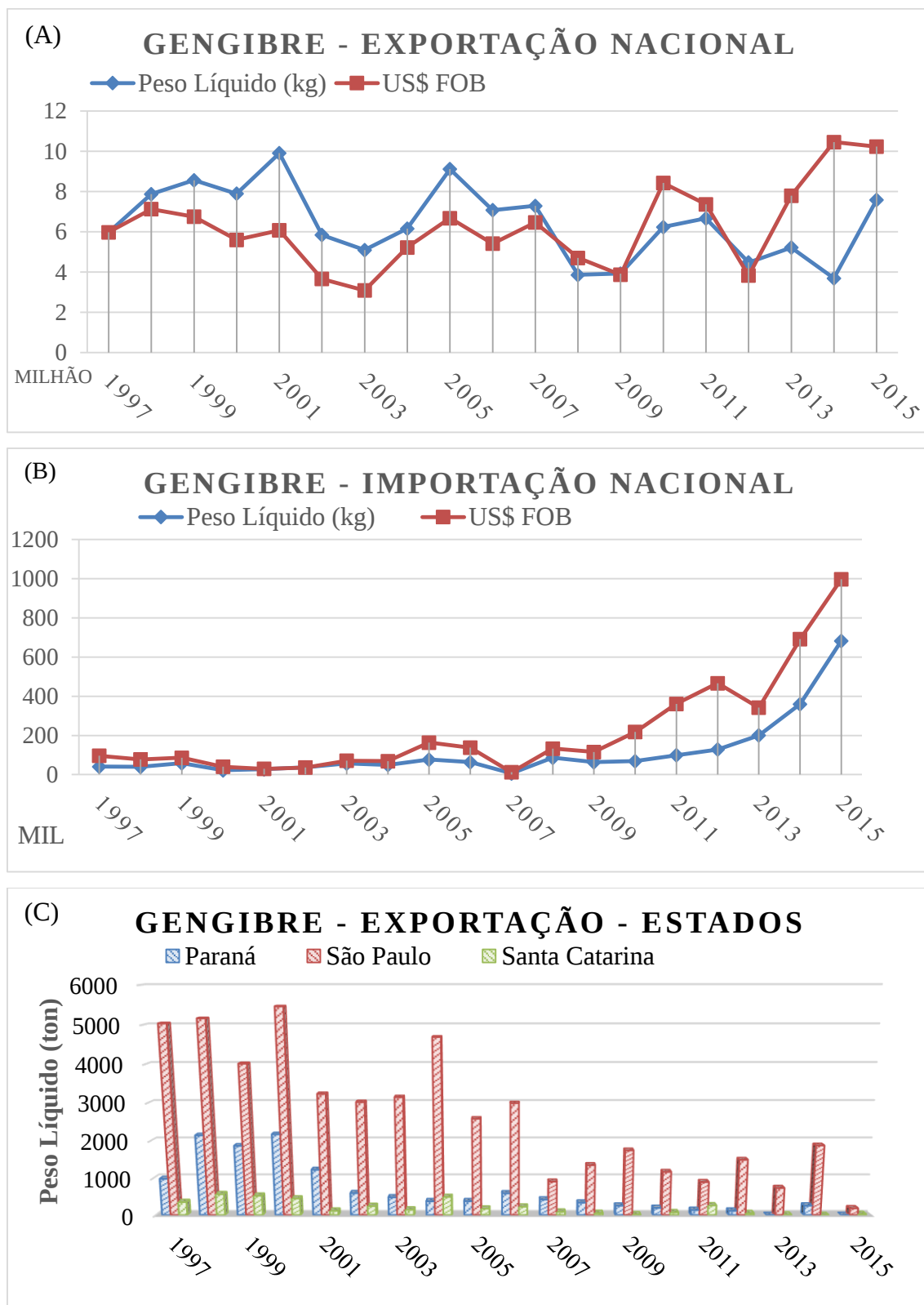
O Brasil possui uma produção de cerca de 8 mil toneladas ao ano destinadas a exportação do produto, conforme ilustrado da Figura 3(A). No caso da exportação, Figura 3(B), observa-se uma crescente demanda pelo produto. Os estados brasileiros que mais produzem gengibre são, respectivamente, São Paulo, Santa Catarina e Paraná, com o primeiro apresentando uma produção para exportação de 1,5 mil toneladas no ano de 2013. A Figura 3(C) mostra o perfil de exportações do gengibre ao decorrer do tempo destes três principais estados. Evidencia-se uma redução constante nos valores de exportação do produto.

Figura 2 – Países com a maior produção de gengibre no ano de 2013.



Fonte: FAOSTAT, acesso em 26 de jun. de 2016.

Figura 3 – Perfil nacional de Exportação (A), Importação (B) e Exportação dos principais estados brasileiros de gengibre no período de 1997 até 2015.



Fonte: BRASIL, 2016.

No Paraná, o cultivo do gengibre se tornou efetivamente comercial nos anos 90, após a introdução de espécies de rizoma gigantes por agricultores japoneses (Taveira Magalhães *et al.*, 1997). Os municípios que mais produzem gengibre em sua forma de rizoma são Morretes, com uma produção de 540 toneladas no ano de 2015 e Tamarana, com 660 toneladas (Paraná, 2015).

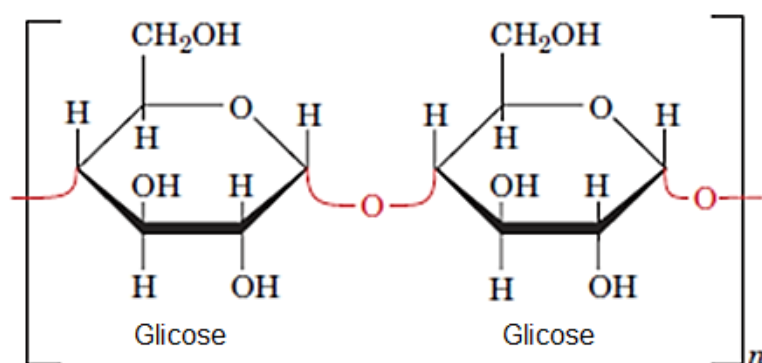
Tendo em mente a produtividade do gengibre, a utilização do amido proveniente de seus rizomas é de interesse a fim de aproveitar uma parcela não muito explorada da produção, considerando que seu óleo essencial é o principal bem de consumo.

3.2 AMIDO

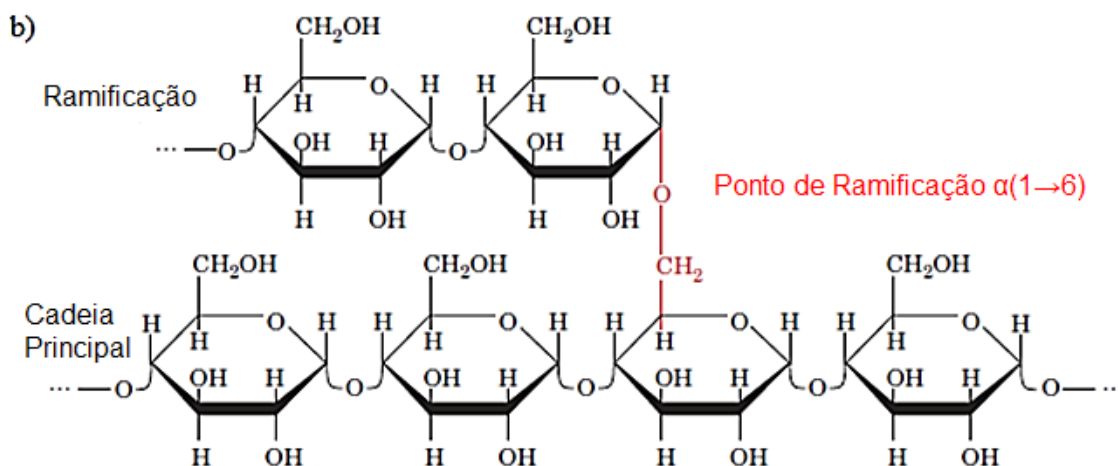
Carboidratos são as biomoléculas mais abundantes na Terra. Cerca de 100 bilhões de metros cúbicos de CO₂ e H₂O são convertidos em celulose a cada ano. A oxidação de carboidratos é a principal fonte de energia dos seres que não realizam fotossíntese, incluindo humanos (Nelson e Cox, 2011). Um dos mais importantes biopolímeros encontrados na natureza é o amido, sendo a principal reserva energética para plantas verdes. Sua procedência beira o ubíquo, encontrado em sementes, raízes, tubérculos, caules, folhas e frutas (Ai e Jane, 2015).

A macromolécula de amido é constituída por dois polissacarídeos: amilose e amilopectina. Ambos, polímeros de glicose com diferentes conformações. A maioria dos amidos possuem aproximadamente 75% de amilopectina, com uma conformação semicristalina, e 25% de amilose, em estado amorfo (Takeda, Shirasaka, Hizukuri, 1984). Segundo Wang, Copeland e Wang (2015), a amilose é um polímero de cadeias, em sua maioria, linear composto por unidades monoméricas de glicose ligadas entre si por uma ligação α -D (1 $\rightarrow$ 4), enquanto a amilopectina é constituída por unidades de D-glicose conectadas tanto por ligações α -D (1 $\rightarrow$ 4) quanto α -D (1 $\rightarrow$ 6), possuindo uma estrutura mais ramificada, conforme ilustrado pela Figura 4.

Figura 4 – Representação das estruturas e ligações de uma molécula de amilose (a) e de amilopectina (b).



a)

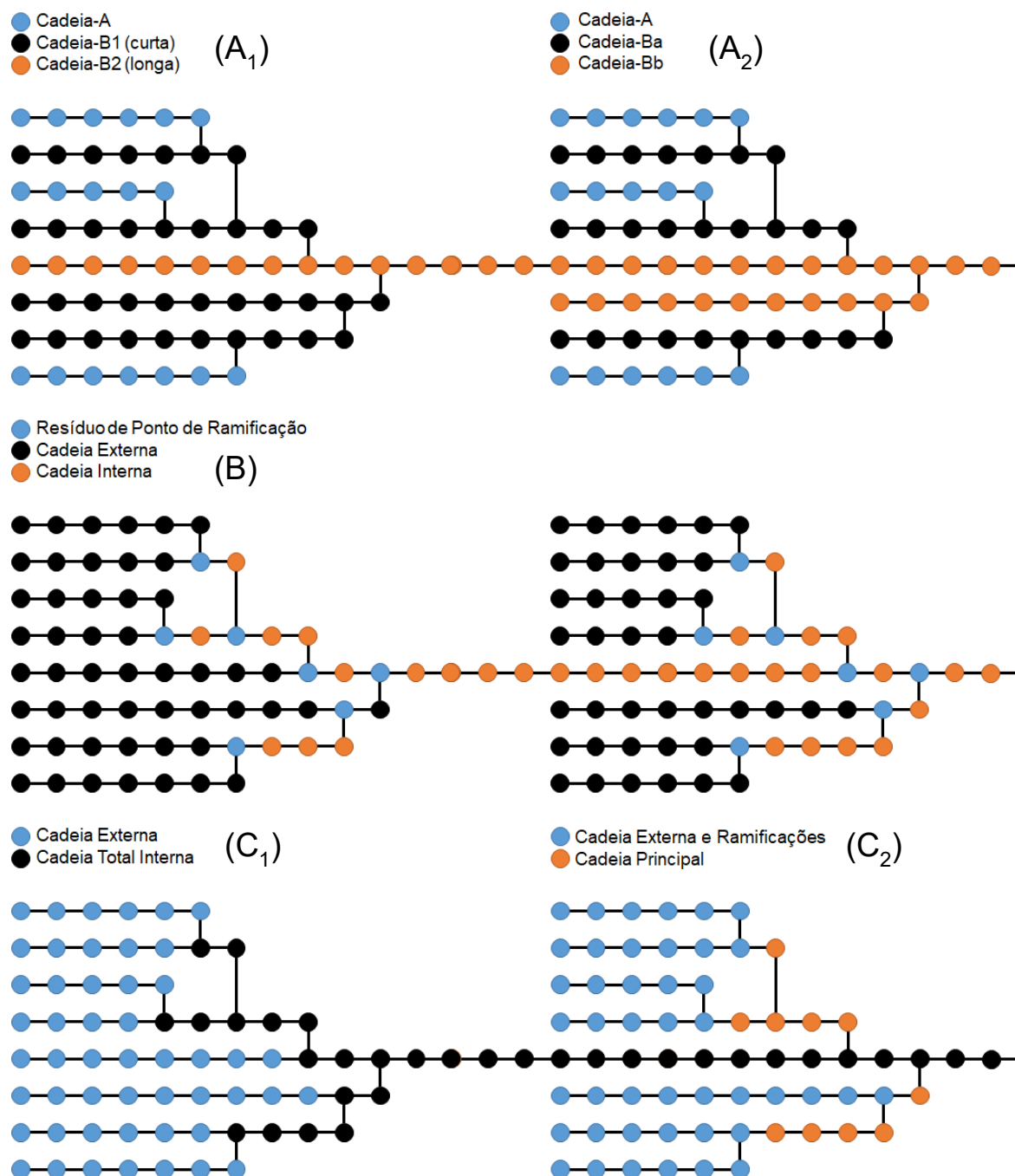


Fonte: Voet e Voet, 2011.

Considera-se a amilopectina o principal componente do amido, sendo o mesmo responsável pela sua cristalinidade e fundamental no estudo químico do amido. Estruturalmente, dependendo das ligações entre seus monômeros constituintes, cadeias de amilopectina podem ser classificadas de diversas formas, levando em conta a posição de suas ramificações. A nomenclatura clássica, descrita por Peat *et al.* (1952), leva em conta o grau de substituição da cadeia: as do tipo A são cadeias não substituídas, os “galhos” externos da cadeia polimérica; cadeias tipo B possuem substituição, considerada as cadeias intermediárias, e do tipo C são as principais da molécula, sendo a cadeia de onde

as outras derivam, contendo o final redutor do polímero. A Figura 5 demonstra outras formas de classificação das cadeias de amilopectina.

Figura 5 – Diferentes classificações das cadeias de amilopectina.



Fonte: Eliasson, 2004, modificado.

Na figura 5, (A₁) e (A₂) correspondem a uma classificação onde a divisão é feita pelo tamanho das cadeias em unidades de D-glicose, comumente chamado de grau de polimerização (DP), sendo estas longas ou pequenas. (B) corresponde a uma divisão entre cadeias internas e externas, levando em conta os monômeros onde ocorrem as ramificações. (C₁) e (C₂) levam em conta a posição da cadeia, se interna ou externa, sendo que a última, além destas, leva em conta a cadeia principal da molécula (Peat *et al.*, 1952; Eliasson, 2004).

Alguns amidos derivados de cultivares mutantes, como milho ceroso, além de amilose e amilopectina, possuem componentes intermediários, consistindo em moléculas de tamanho similar à amilose mas com um elevado número de ramificações, como a amilopectina (Debet e Gidley, 2006).

As fontes mais comuns de amido para a alimentação são de milho, batata, trigo, mandioca e arroz. Devido a mudanças de hábitos do consumidor, fontes alternativas de amido que não necessitem de aditivos para possuírem certas características, tal como sua claridade de pasta, são de interesse (Tetchi *et al.*, 2007). Pelos dados descritos na Tabela 1, é possível observar o domínio do amido de milho e da elevada quantidade de matéria-prima (7,4%) destinada a sua produção (Waterschoot *et al.*, 2015).

Tabela 1 – Valor de produção mundial dos principais tipos de amido e de suas matérias-primas.

	Milho	Mandioca	Trigo	Batata	Arroz
Produção de Amido estimada - 2015 (10 ⁶ ton/ano)	64,6	10,2	6,0	3,4	<0,05
Produção da matéria-prima – 2011 (10 ⁶ ton/ano)	880	250	704	374	723
Principais Países	EUA, Japão, China, Coreia do Sul	Tailândia, Indonésia, Brasil, China	França, Alemanha, EUA, China	Holanda, Alemanha, França, China	Bélgica, Tailândia, Itália

Fonte: Waterschoot *et al.* 2015, adaptado.

Segundo Talele (2015), a larga utilização do amido se resume em disponibilidade, baixo custo, alto valor calórico, propriedades físico-químicas inerentes de interesse e a facilidade de sua modificação em outros derivados. Esta macromolécula possui características químicas e físicas diferenciadas devido às muitas formas estruturais que a mesma apresenta, possuindo assim uma variedade de textura e qualidade sensorial e contribuindo para modificar estas mesmas quando utilizado em conjunto em outros alimentos (Mendes, Bora e Ribeiro, 2012).

Do ponto de vista industrial, o amido pode atuar como espessante, estabilizante coloidal, geleificante, agente de volume, retentor de umidade e agente de viscosidade (Arocas, Sanz e Fiszman, 2009). Para a plena utilização de amidos na indústria, é necessário conhecer o comportamento de sua gelatinização e as mudanças estruturais causadas pela interação do amido com

os outros ingredientes da formulação, como açúcares, proteínas, ácidos graxos, etc. (Gozzo, 2008).

3.2.1 Amido de Gengibre

O amido de gengibre apresenta características diferenciadas, descritos na Tabela 2. A temperatura e entalpia de gelatinização são elevadas (em média 85°C e 15 J g⁻¹, respectivamente), tamanho de 10 até 30 µm, padrão de difração tipo A (ou C, de acordo com Braga, Moreschi e Meireles, 2006).

A viabilidade econômica do gengibre, como discutida anteriormente, não é muito grande, se comparada com as principais fontes de amido. Uma forma de viabilizar a utilização do amido de gengibre é a sua extração a partir de um coproduto, o bagaço de gengibre. Conforme Matthew (2004, *apud* Madeneni *et al.*, 2011), cerca de 1329 toneladas de bagaço de gengibre são produzidas todo ano pela indústria de óleos resina. Braga, Moreschi e Meireles (2006) comparam o amido de gengibre nativo com o amido de gengibre do material em que o óleo essencial foi extraído, por meio de fluido supercrítico, concluindo que não há substancial diferença morfológica entre os amidos, apresentando apenas uma pequena diferença estrutural, observada por difração de raios X. De acordo com os autores, é viável o aproveitamento do coproduto na obtenção de um material com emprego tecnológico.

Tabela 2 – Principais propriedades do amido de gengibre descritas na literatura.

Autor	Origem Botânica	AM (%)	Tamanho (µm)	T _{Gel} (°C)	ΔH _{Gel} (J g ⁻¹)	RC (%) e CP
Amani, Tetchi e Coulibaly (2004)	Costa do Marfim (África Ocidental)	28,3*	38,56	83,2~	14,65	-
Braga, Moreschi e Meireles (2006)	São José do Rio Preto (São Paulo, Brasil)	34,0	10-33	66,3 – 96,0	19	C
Madeneni <i>et al.</i> (2011)	Maiçor (Carnataca, Índia)	25,5	22,5 ± 3,5	88,0 ± 0,34**	-	-
Sukhija, Singh e Riar (2016)	Ludhiana (Punjab, Índia) / Hissar (Haryana, Índia)	12,5	22,6 ± 0,24	88,1 – 91,9	13,8	32,61 ± 0,54 ; A
Tetchi <i>et al.</i> (2007)	Abidjan (Costa do Marfim)	26,6 ± 2,0	18,7 ± 0,4	82,2 - 87,3 (pico)	16,6	-
Vieira e Sarmiento (2008)	Piracicaba, (São Paulo, Brasil)	24,5	-	93,9**	-	33,0 ; A

Teor de amilose (AM) realizado por Blue Value; tamanho por MEV; temperatura de gelatinização (T_{Gel}) e entalpia de gelatinização (ΔH_{Gel}) por DSC; cristalinidade relativa (RC) e padrão de cristalinidade (CP) por DRX. * Realizado por DSC, ** Realizado por RVA.

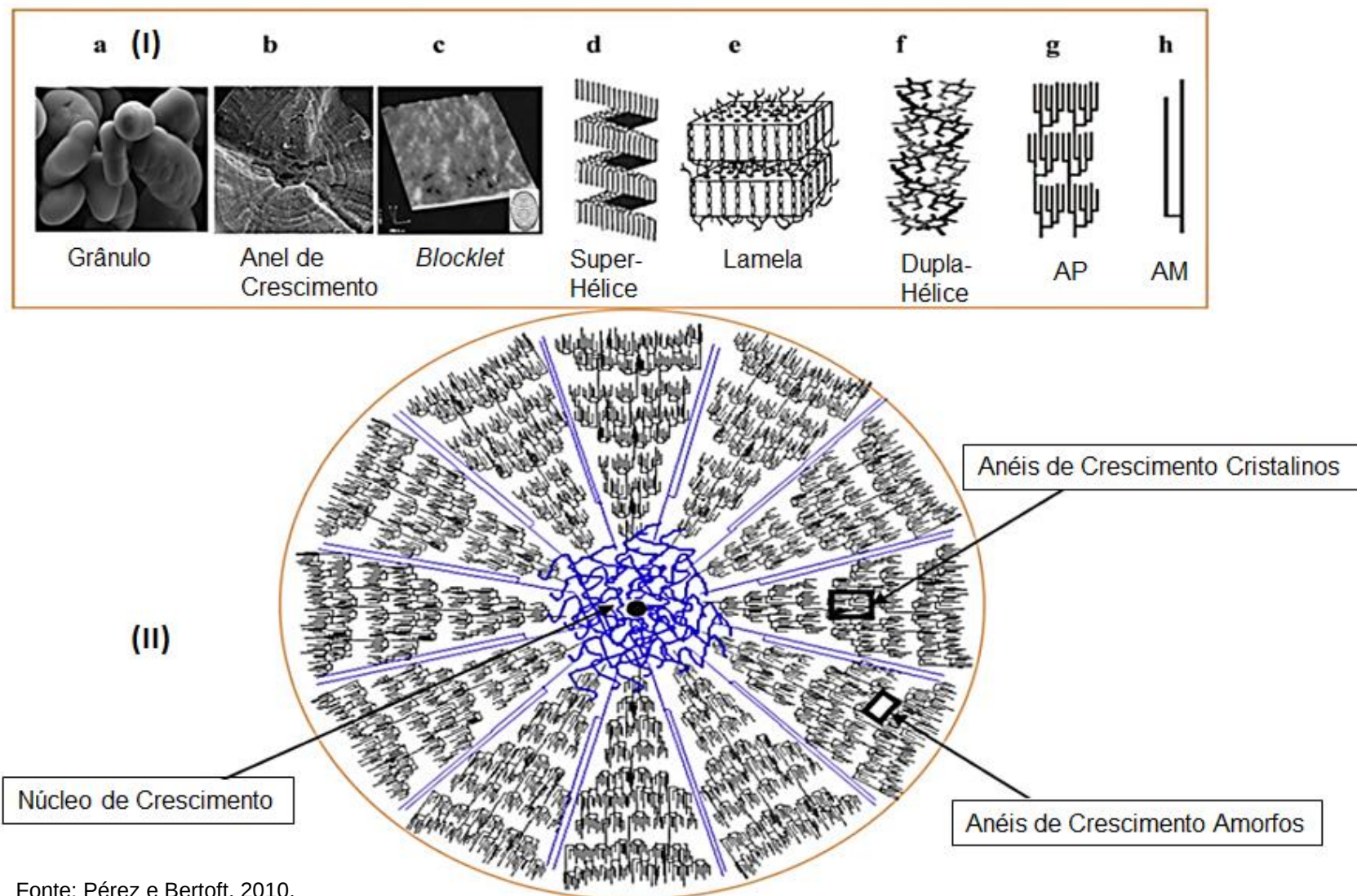
3.3 ESTRUTURA DO AMIDO

As dimensões físicas dos grânulos de amido, como tamanho, forma e estrutura, variam de acordo com a fonte botânica, com o estágio de desenvolvimento da planta e forma de tuberização. Os diâmetros dos grânulos geralmente variam de 1 a 100 µm, e os formatos podem ser regulares ou irregulares (Núñez-Santiago, Bello-Pérez e Tecante, 2004).

Em sua forma nativa, o amido apresenta uma estrutura com uma ordem hierárquica complexa, contemplando um núcleo denso e amorfo cercado por anéis de crescimento concêntricos alternados entre uns com estrutura semicristalina e outros amorfos, conforme ilustrado na Figura 6-II. Wang e Copeland (2012), utilizando análises de microscopia eletrônica, relatam que a composição deste núcleo é de cadeias de amilose e amilopectina desordenadas na extremidade redutora. Os mesmos autores correlacionam, também, o tamanho deste núcleo com a quantidade de amilose do amido. De acordo com alguns autores (Wang e Copeland, 2012 e 2015a; Baldwin *et al.*, 1998, Gallant *et al.*, 1997, Pérez *et al.*, 2009), o amido pode ser dividido em níveis de elementos estruturais, variando da escala nanométrica até micrométrica, ilustrados na Figura 6-I.

A maior subdivisão de elementos estruturais pode ser considerada o grânulo do amido. Em seguida, os anéis de crescimento, apresentando um tamanho variado de acordo com a proximidade ao núcleo: os anéis semicristalinos variam de 450 a 550 nm, quando próximos ao núcleo, e de 80 a 160 nm nas regiões periféricas. Os anéis de crescimento amorfos apresentam uma regularidade maior, variando de 60 até 80 nm (WANG e COPELAND, 2015a). Em um nível inferior têm-se os *blockets*, variando de 20 até 500 nm de acordo, também, com a posição em relação ao núcleo do grânulo (BALDWIN *et al.*, 1998). Outro elemento estrutural de menor tamanho são as super-hélices, possuindo um tamanho de aproximadamente 18 nm, seguido das lamelas cristalinas e amorfas, com periodicidade de 9 nm (Oostergetek e van Bruggen, 1993). Inferior a estas estruturas, encontram-se as unidades glicosil, com um tamanho de 0,3 até 0,5 nm (Biliaderis, 2009).

Figura 6 – Elementos estruturais do amido (I) e esquema de corte transversal de um grânulo, exibindo os anéis de crescimento (II).



Fonte: Pérez e Bertoft, 2010.

3.4 PROPRIEDADES DO AMIDO

3.4.1 Gelatinização

A gelatinização do amido é definida como o processo de transição dos grânulos, com uma estrutura organizada e com semicristalinidade, para um estado amorfo, conseqüentemente, perdendo a birrefringência dos mesmos (cruz de Malta) (Ai e Jane, 2015). O processo ocorre, normalmente, quando o material, juntamente com água em excesso, é submetido a aquecimento, ou quando em presença de algum agente plastificante (glicerol, etileno glicol, 1,4-butanodiol) (Nashed, Rutgers, Sopade, 2003). A principal forma de observação desse fenômeno é com o auxílio da calorimetria exploratória diferencial, que será discutida posteriormente.

Após a gelatinização, o amido prontamente absorve água e adquire um aspecto viscoso, formando uma pasta. Dependendo das propriedades e características do amido, este, após resfriamento, pode formar um gel, caracterizado por uma estrutura rígida (Ai e Jane, 2015).

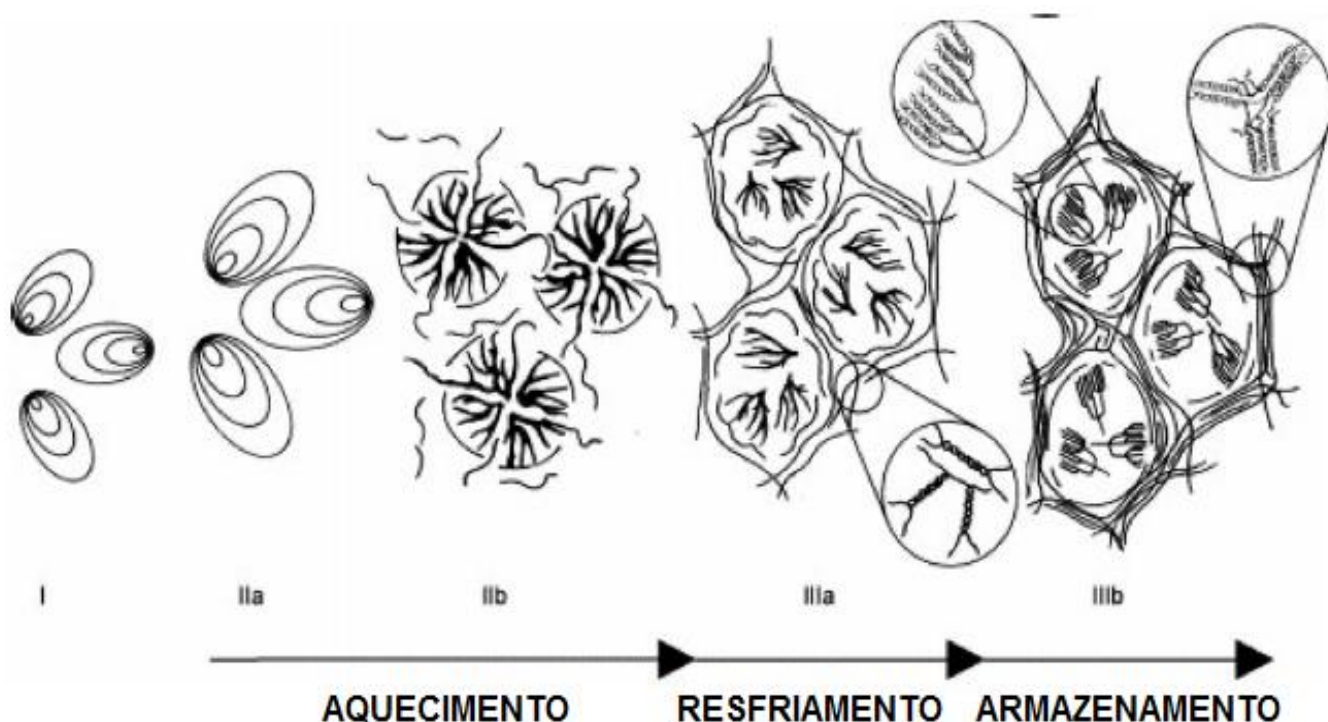
Gelatinização é um dos principais parâmetros na determinação das propriedades reológicas do amido, definidas como o comportamento de deformação e fluxo do mesmo ante aplicação de estresse físico (Ai e Jane, 2015).

Em seu estado nativo, muitas vezes, o amido é um composto químico pouco solúvel em água, devido seu volume e ausência de cargas eletromagnéticas. Dependendo da fonte botânica, proporções de amilose:amilopectina e emaranhamento entre estas cadeias, o amido pode sofrer lixiviação, quando em solução aquosa. O resultado é a solubilização de parcelas do amido, formando *grânulos fantasmas*, ou seja, grânulos com cavidades internas (Lin *et al.*, 2015).

3.4.2 Retrogradação

É um fenômeno definido como a reorganização das cadeias de amilose e amilopectina do amido posterior a um tratamento de gelatinização quando o mesmo é resfriado (Wang *et al.*, 2015). Um esquema de retrogradação está ilustrado na Figura 7.

Figura 7 – Esquema de retrogradação: de grânulos de amido (I), processo de gelatinização (IIa e IIb) e a posterior reorganização molecular (IIIa e IIIb).



Fonte: Goesart *et al.*, 2005.

Para a utilização do amido como um insumo industrial, a retrogradação é uma propriedade que pode determinar em qual produto este pode ser utilizado. Em algumas situações, o processo não é desejado e indica, no caso dos pães e outros alimentos ricos em amido, o envelhecimento do produto (Wang e Copeland, 2013). No caso de cereais matinais e arroz parboilizado, a retrogradação é desejada, já que esse processo causará mudanças nas características estruturais, mecânicas e sensoriais (Karim *et al.*, 2000).

Um benefício associado a retrogradação é a formação de amidos com uma menor taxa de degradação enzimática, causando assim, no consumo, uma

liberação mais lenta de glicose para a corrente sanguínea (Copeland *et al.*, 2009).

3.5 MODIFICAÇÃO

O amido sem modificação, também chamado de amido nativo, apresenta algumas restrições para sua utilização industrial. A faixa de temperatura de gelatinização, solubilidade, propriedades de pasta e outras, são condicionais limitantes (Liu *et al.*, 2014). Modificações, então, são realizadas para aprimorar a matéria-prima e viabilizar seu uso para os mais diversos fins, seja na indústria de alimentos, como aditivo, na indústria farmacêutica, como incipiente, até na indústria química ou de materiais, em que o amido é utilizado como substrato na confecção de biopolímeros (Falade e Ayetigbo, 2015).

As modificações são classificadas de acordo com o agente modificante utilizado, sejam agentes físicos (calor, umidade, pressão), químicos (ácidos, álcoois, éteres, ésteres) ou enzimáticos.

3.5.1 Modificação Física

As modificação físicas são as quais utilizam fenômenos físicos para alterar a estrutura dos amidos e, conseqüentemente, transformar suas propriedades. Fenômenos, estes, tais como a utilização de calor e energia mecânica por diferentes processos. (Moraes, Alves e Franco, 2013).

Modificações físicas são, majoritariamente, preferíveis à modificações químicas, pois os amidos resultantes são considerados seguros e prontos para consumo além de, usualmente, apresentarem um custo menor já que estas evitam subseqüentes processos de purificação do produto (Park *et al.*, 2009; Roa *et al.*, 2014).

Uma das principais formas de modificação física é a utilização de calor e temperatura controlada, respeitando a temperatura de gelatinização de cada tipo de amido. Dentre estes processos, tem-se *Heat and Moisture Treatment* (HMT),

em que o amido é submetido a altas temperaturas, usualmente superiores a sua temperatura de gelatinização, mas com um teor de umidade abaixo do necessário para que ocorra este processo. O resultado é uma modificação das propriedades do amido sem alterar sua composição química (Arns *et al.*, 2015).

Outra situação é a utilização de excesso de umidade e temperaturas inferiores a de gelatinização do amido em questão. Este processo, chamado *Annealing* (ANN), ou anelamento, tem como objetivo proporcionar um aumento da organização da estrutura cristalina do amido, comumente observado pelos picos de gelatinização mais estreitos (Tester e Debon, 2000).

A modificação de amido por ultrassom é uma situação em que é utilizada força mecânica para tal fim. Nesta situação, uma suspensão de amido é modificado por duas principais forças físicas, associadas ao fenômeno de cavitação das bolhas na suspensão, a força de cisalhamento da solução e os micro-jatos causados pelo rompimento das bolhas (Zhu, 2015). Zuo *et al.* (2012) observaram que dependendo do solvente utilizado, da superfície do amido a ser modificado e a força do ultrassom, existe uma predominância de qual dos efeitos efetivará uma maior influência no amido. Em situações de pouco poder de ultrassom, a pressão não é suficiente para levar as bolhas de cavitação próximas ao grânulo de amido, resultando em uma predominância da força de cisalhamento. Já em situações de elevado poder de ultrassom, a distância entre bolha e amido é menor, resultando assim em uma predominância de modificação por micro-jatos.

Uma modificação física incomum é a utilização de CO₂ supercrítico (scCO₂) como agente modificante. Por se tratar de um gás praticamente sem custo, não-inflamável e geralmente considerado seguro quando utilizado em alimentos, além de ser uma modificação que não utiliza altas temperaturas ou substâncias químicas, a utilização de scCO₂ possui potencial para estudo (Muljana *et al.*, 2009). A utilização de scCO₂ garante uma menor temperatura de gelatinização ao amido, mas requer mais estudos ou uma junção de outro método de modificação para que as propriedades do amido modificado alcancem as de interesse. Outra problemática é a utilização de pressões elevadas e frascos pressurizados, sendo um dos fatores que torna esta modificação, em muitos

casos, inviável. Zaidul *et al.* (2014) utilizaram scCO₂ e misturas binárias de amido com o intuito de reduzir a temperatura de gelatinização. Após o tratamento, esta temperatura foi reduzida de 10 a 18°C e obtendo um processo de gelatinização completa com a utilização de CO₂ a 60°C e 20 MPa, constatando a possibilidade de sua utilização em tratamentos com temperatura moderada.

3.5.2 Modificação Química

A modificação química do amido nativo trata da utilização de substâncias para alterar as ligações ou grupos funcionais de sua estrutura. Dentre as modificações químicas, encontram-se as esterificações, eterificações, oxidações, cationizações e hidrólise.

a) Hidrólise ácida:

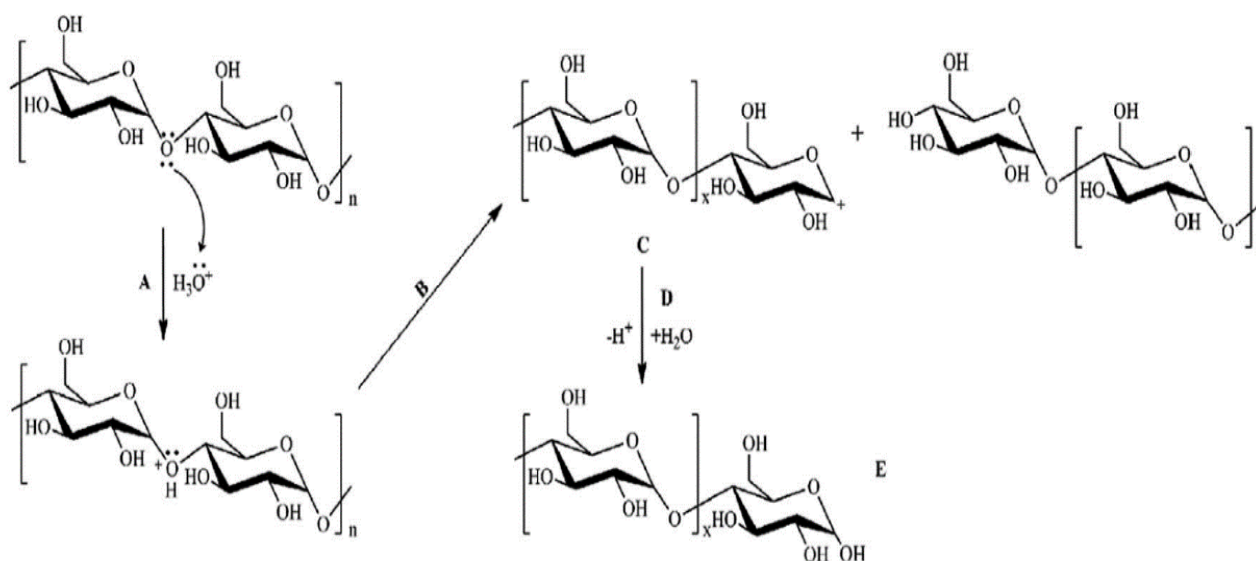
Historicamente, a hidrólise ácida foi reportada por Nægeli (1874) em seus experimentos, tratando uma suspensão de amido em água com H₂SO₄ 15% por 30 dias a temperatura ambiente, obtendo assim uma fração amilacea resistente a ácido, solúvel em água quente, conhecida como amilodextrina de Nægeli e descrita como uma mistura de dextrinas de baixo peso molecular, lineares e com poucas ramificações, com um grau de polimerização médio (DP) de 25 a 30 unidades (Yiu *et al.*, 2008).

A utilização da modificação ácida de amidos, também chamada de *thin-boiling*, é bastante utilizada no âmbito industrial, tanto nas indústrias alimentícias quanto têxteis, de papel e farmacêutica, com o objetivo de obter propriedades distintas do amido nativo ou melhorar estas. Neste processo, uma suspensão de amido é misturada a uma solução de ácido diluída (normalmente HCl) com temperatura inferior à de gelatinização do material, por tempos variados. Com o resultado do tratamento, diversas propriedades são alteradas, como o aumento da solubilidade, aumento da temperatura de gelatinização (devido ao aumento da cristalinidade), abrangência do pico endotérmico e diminuição da retrogradação, sem alterar o tamanho e formato dos grânulos (Cavalani e Franco, 2010).

O teor de amilose também sofre alteração após um processo de hidrólise. Após modificação, o teor, usualmente, sofre um decréscimo, associado a preferência do mecanismo da hidrólise a regiões amorfas, estas, constituídas primordialmente de amilose (Antichokudomchai *et al.*, 2001). Em alguns casos, não é detectada a presença de amilose após um longo tempo de hidrólise, mas este fato é devido ao método utilizado na determinação da mesma: um longo período de reação causa uma excessiva quebra nas cadeias dos polímeros do amido, resultando em uma crescente dificuldade de formação de complexos amilose:iodo, que é um dos principais métodos de determinação de amilose. Utilizando um outro método de determinação, como é o caso do método de ligação de iodo (Schoch, 1964), observa-se um acréscimo de amilose no início do processo de hidrólise, explicado pela desramificação da amilopectina, liberando assim cadeias lineares capazes de se ligar com iodo. Outra hipótese é a formação de uma pseudo-cadeia de amilose devido a forças inter- e intramoleculares das partes liberadas pela clivagem ácida, causando assim um aumento do tamanho de cadeia do polímero. Estas, capazes de se ligar com iodo, virtualmente, aumentando o valor de teor de amilose (Amaya-Llano *et al.*, 2011).

O mecanismo da hidrólise ácida está descrito na Figura 8. Inicialmente, os íons hidrônios dispersos no meio realizam um ataque eletrofílico no átomo de oxigênio da ligação glicosídica α (1-4), protonando-o (A). Ocorre então a quebra da ligação (B), formando uma espécie com uma hidroxila em sua terminação e um carbocátion (C) como intermediário instável, que será estabilizado reagindo com a água (D). O resultado é a diminuição do tamanho das cadeias de amilose ou amilopectina (E).

Figura 8 – Mecanismo da hidrólise em meio ácido de um polímero amiláceo hipotético.



Fonte: Hoover, 2000.

A reação de hidrólise ácida ocorre, inicialmente, na superfície dos grãos de amido, gradualmente adentrando a sua região interna. Devido à organização estrutural, presença de poros, presença de complexos de amilose-lipídio e o tamanho do grânulo, a degradação ácida ocorre mais rapidamente na parcela amorfa do amido. Em contrapartida, na parcela com uma maior cristalinidade a reação de hidrólise ácida é mais lenta devido à coesão organizacional das estruturas. (Cavallini e Franco, 2010). Kainuma e French (1971) relatam que para que a hidrólise ácida ocorra é necessário um arranjo estrutural das unidades de D-glicopiranosil (cadeira $\rightarrow$ meia-cadeira). Dependendo do arranjo cristalino, este rearranjo se torna impossibilidade garantindo assim uma redução na eficiência da reação. Kaur (2011) evidencia a modificação estrutural do amido de diferentes fontes botânicas após tratamento com HCl 6% (m/v) por 48h. Utilizando MEV, o autor observou a hidrólise da região amorfa e, conseqüentemente, a fusão entre diferentes grânulos. Dentre as propriedades observadas, retratou-se um aumento na temperatura de pasta além de uma redução na habilidade do material atuar como um espessante, dado a diminuição na capacidade de inchamento.

b) Alcoólise:

A utilização de álcoois na hidrólise de amido é uma técnica que vem ganhando popularidade com o tempo (Chang, Lin, Lii, 2004; Yiu *et al.*, 2008; Cavallini e Franco, 2010) devido a utilização de uma menor quantidade de ácido no processo e, mesmo assim, obtendo uma taxa de recuperação elevada.

Diferente da hidrólise ácida, em que ocorre a clivagem da ligação glicosídica entre as parcelas monoméricas que compõe o amido, a alcoólise utiliza as próprias moléculas de hidratação no interior da estrutura amilácea para hidrolisar as ligações glicosídicas, sendo que alguns autores (Ma & Robyt, 1987) afirmar que a hidrólise ocorre somente no interior dos grânulos de amido.

Nesse processo, o tipo de álcool utilizado é um fator relevante. Lin, Lii, Chang (2005) reportam sobre a variação das propriedades do amido com a utilização de diferentes tipos de álcool, observando que com o aumento da massa molecular dos álcoois diminui-se o grau de polimerização do amido formado devido a diferenças da disponibilidade dos íons hidrônio dentro dos grânulos de amido. Além disso, o tempo, concentração do ácido e a temperatura da reação são fatores que influenciam o resultado da alcólise (Chang, Lin, e Chang, 2006; Fox e Robyt, 1992; Lin, Lee, e Chang, 2003).

Lin *et al.* (2012) realizaram um estudo para observar a influência do teor de umidade inicial do amido modificado com solução álcool-ácida. Os autores reafirmaram o fato que a quantidade de moléculas de hidratação no interior dos grânulos é um dos principais fatores deste tipo de hidrólise, e um dos motivos para a alteração da estrutura cristalina do amido a ponto de aumentar a suscetibilidade à degradação ácida do mesmo.

Cavallini e Franco (2010) utilizaram um método de modificação combinado, tanto físico por *ball milling*, quanto químico, utilizando uma hidrólise álcool-ácido. O *ball milling* garantiu a quebra das interações de hidrogênio do amido, aumentando, assim, a região amorfa e diminuindo as regiões cristalinas. Quão mais severa a condição de tratamento, mais distintos se apresentaram os resultados.

A combinação dos métodos resultou no preparo de amidos com elevada cristalinidade, já que o ataque ácido ocorre majoritariamente na região amorfa. A problemática encontrada foi que, dependendo das condições da reação, obteve-se também uma parcela de dextrinas de baixo peso molecular.

c) Outras

Uma outra aplicação de matérias-primas amiláceas está na formulação alternativa de adesivos de fusão a quente (*Hot Melt*). Industrialmente, a composição desta classe de substâncias adesivas se dá por derivados de petróleo (Khairullin, 2013). Devido a montante de produção destes adesivos e o fato de que a matéria-prima não é renovável, trata-se de uma problemática ambiental. A utilização do amido é de interesse industrial devido ao seu baixo custo, elevada disponibilidade e, dada sua origem vegetal, biodegradabilidade e renovabilidade (Li, Bouzidi, Narine, 2008).

Para a plena utilização destes adesivos, formulações com amido nativo não são de interesse, devido consideráveis discrepâncias se relacionado com os formulantes de adesivos sintéticos, como solubilidade e propriedades mecânicas. Porém o amido com modificações tende a apresentar propriedades competitivas às dos polímeros convencionais (White, Budarin, Clark, 2008). Zhang *et al.* (2014) realizaram um estudo com a expansão e esterificação de amido para a formulação de adesivos *hot melt*. Para a plena esterificação do amido, é necessário disponibilizar os grupos hidroxila de sua composição utilizando um processo de expansão. Após, o autor realizou a esterificação com anidrido propiônico em diferentes concentrações para observar o grau de substituição do amido obtido. Como resultado, o autor ressaltou o aumento da superfície do amido após o processo de expansão, possibilitando a reação de esterificação em condições brandas. Comparando a tensão de tração, o adesivo com amido expandido em sua formulação apresentou resultados inferiores ao comercial, mas ainda com relevância e potencial de aplicação.

3.6 ANÁLISE TÉRMICA

Conhecer propriedades térmicas do amido (ou qualquer outro material) é, normalmente, indispensável para sua utilização. Para elucidar tais propriedades, existe a análise térmica (TA). Análise térmica é um conjunto de técnicas termoanalíticas, definida pela Confederação de Análise Térmica e Calorimetria como “(...) o estudo da relação entre uma propriedade da amostra e sua temperatura, enquanto a amostra é aquecida ou resfriada de maneira controlada”. (Lever *et al.*, 2014).

Dentre as técnicas contempladas na TA está a análise termogravimétrica (TG), a análise térmica derivada (DTA), a calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise de gás liberado (EGA), análise termomecânica (TMA), além de suas variações e combinações (técnicas acopladas). As principais propriedades que estas técnicas são utilizadas para elucidar são perdas de massa, liberação de gases, estabilidade térmica, diferenciação entre água ligada e água livre, pontos de fusão e ebulição, cinzas, cinéticas de reação e decomposição, construção de diagramas de fase, calores específicos e de transição, além de uma pletera de outras utilizações referente ao material em que as técnicas são utilizadas (Ionashiro, Caires e Gomes, 2012).

A TA foi trazida ao Brasil na década de 60, pelo Prof. Ernesto Giesbrecht em colaboração com outros pesquisadores, em trabalhos envolvendo a decomposição térmica de selenatos e selenitos de lantanídeos (Giesbrecht, Perrier e Wendlandt, 1962). A difusão em si das técnicas se deu pelo Prof. Dr. Ivo Giolito, através de várias atividades acadêmicas e a criação do primeiro curso em nível superior com essa temática (Ionashiro, 2004, *apud* Ionashiro, Caires e Gomes, 2012).

3.6.1 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria é uma técnica analítica em que a massa de uma amostra é mensurada como uma função da temperatura do sistema, obtendo-se uma curva termogravimétrica (curva TG) que fornece informações a respeito da estabilidade térmica, composição inicial ou de compostos intermediários que

podem ocorrer durante a decomposição térmica da amostra (Ionashiro, Caires e Gomes, 2012). A utilização desta técnica para matérias-primas utilizadas na indústria de alimentos, como o amido, é de grande importância, pois é uma aproximação do comportamento da substância em sua estrutura e nível molecular, simulando processos térmicos que alguns alimentos são submetidos (Aggarwal e Dollimore, 1998).

A TG, como técnica termoanalítica, surgiu de uma longa evolução iniciada no século XVIII, com observações de fenômenos de decomposição por Tutchot, em 1907. O crédito de sua criação, símile à criação do cálculo diferencial, com Newton e Leibniz, é dividido entre duas escolas, japonesa, com Kotara Honda, em 1915, e francesa, com Marcel Guichard, em 1923. Com o tempo, a técnica e equipamentos foram aprimorados aos modelos atuais, com mais funções, precisão e praticidade (Ionashiro, Caires e Gomes, 2012).

A multidisciplinaridade da técnica é algo a se considerar, sendo utilizada na indústria química, farmacêutica, alimentícia, de materiais, além de outras (Giolito). Andrade *et al.* (2014) utilizaram a TG para determinar estabilidade térmica, umidade, cinzas e a própria degradação térmica de diferentes tipos de amido de mandioca modificados por HMT, observando variações nas temperaturas dos eventos conforme o amido foi modificado. Sivakumar *et al.* (1996) empregou, além de outras técnica, TG na caracterização de uma metodologia de conversão de esqueletos de carbonato de cálcio de corais indianos em grânulos de hidroxiapatita, tanto para otimizar o procedimento quanto para confirmar a formação do composto.

A utilização do TG em conjunto com outras técnicas é de grande interesse, pois além de observar a perda de massa das amostras, esse tipo de técnica permite que o composto a ser analisado possa ser transformado em gás, permitindo as subseqüentes análises composicionais. Colman *et al.* (2016) fizeram o uso de uma técnica acoplada de TG-DSC-FTIR (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier) no estudo da pirólise do fármaco aceclofenac, com o intuito de verificar quais gases são liberados durante a destinação de resíduos do mesmo.

Existem vários fatores que podem afetar uma análise na TG, seja propriedades intrínsecas da amostra quanto do sistema analisador. A massa de amostra utilizada, tipo de gás e vazão do mesmo e a taxa de aquecimento utilizada podem afetar o intervalo de perdas de massa ou mudar completamente o mecanismo de perda, como é o caso da utilização de gases diferentes (Ionashiro, Caires e Gomes, 2012).

3.6.2 Termogravimetria Derivada (DTG)

Não é uma técnica analítica, propriamente dita, e sim um recurso matemático utilizado juntamente com a TG. Esta é obtida através da primeira derivada em função do tempo de uma curva TG, com o intuito de facilitar a observação das perdas de massa para o usuário (Ionashiro *et al.*, 2014).

Esta técnica foi idealizada por De Keyser (1953), utilizando um sistema de aquecimento de duas amostras idênticas, mas uma com uma diferença de temperatura de cerca de 5°C, estabelecendo assim um diferencial de temperatura.

Posteriormente, Campbell, Gordon e Smith (1959) desenvolveram um circuito RC que realiza uma diferenciação no próprio sinal elétrico da balança, sendo este sistema eletrônico o utilizado atualmente.

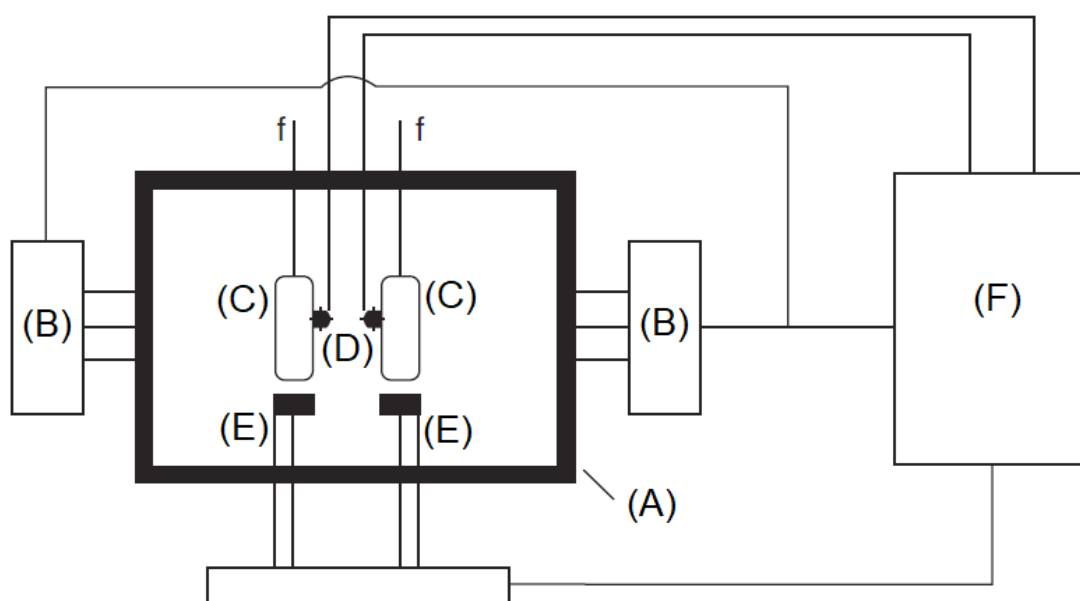
3.6.3 Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

São técnicas termoanalíticas com o objetivo de acompanhar os efeitos de calor associados a mudanças no estado físico ou mudanças químicas de uma amostra. Dentre os eventos físicos, destaca-se as transições de fase, como fusão, ebulição, sublimação, além de mudanças na cristalinidade da amostra. No caso dos eventos químicos, ressaltam-se desidratações, dissociações, decomposições, reações de oxirredução e outras, capazes de gerar variações no calor do sistema (Mitić *et al.*, 2017).

A obtenção das curvas DTA se dá pela medição da diferença de temperatura entre uma amostra e um material de referência inerte em função do tempo ou temperatura, enquanto que na DSC, mede-se o fluxo de calor utilizado pelo compensador térmico entre amostra ou material de referência inerte (Denari, 2012). A principal diferença entre as duas técnicas é que o equipamento de DTA é uma termobalança, muitas vezes chamado de TG-DTA, enquanto que a DSC é realizada em um calorímetro, um sistema fechado que evita a perda de calor do sistema para o universo (Ionashiro, Caires e Gomes, 2012).

Tendo em mente a similaridade entre as técnicas, as descrições a seguir se aplicam em ambas, exceto em situações em que o contrário é denotado. Um conceito básico do funcionamento de um equipamento de análise térmica diferencial está descrito na Figura 9.

Figura 9 – Esquema de funcionamento de um sistema de DSC hipotético.



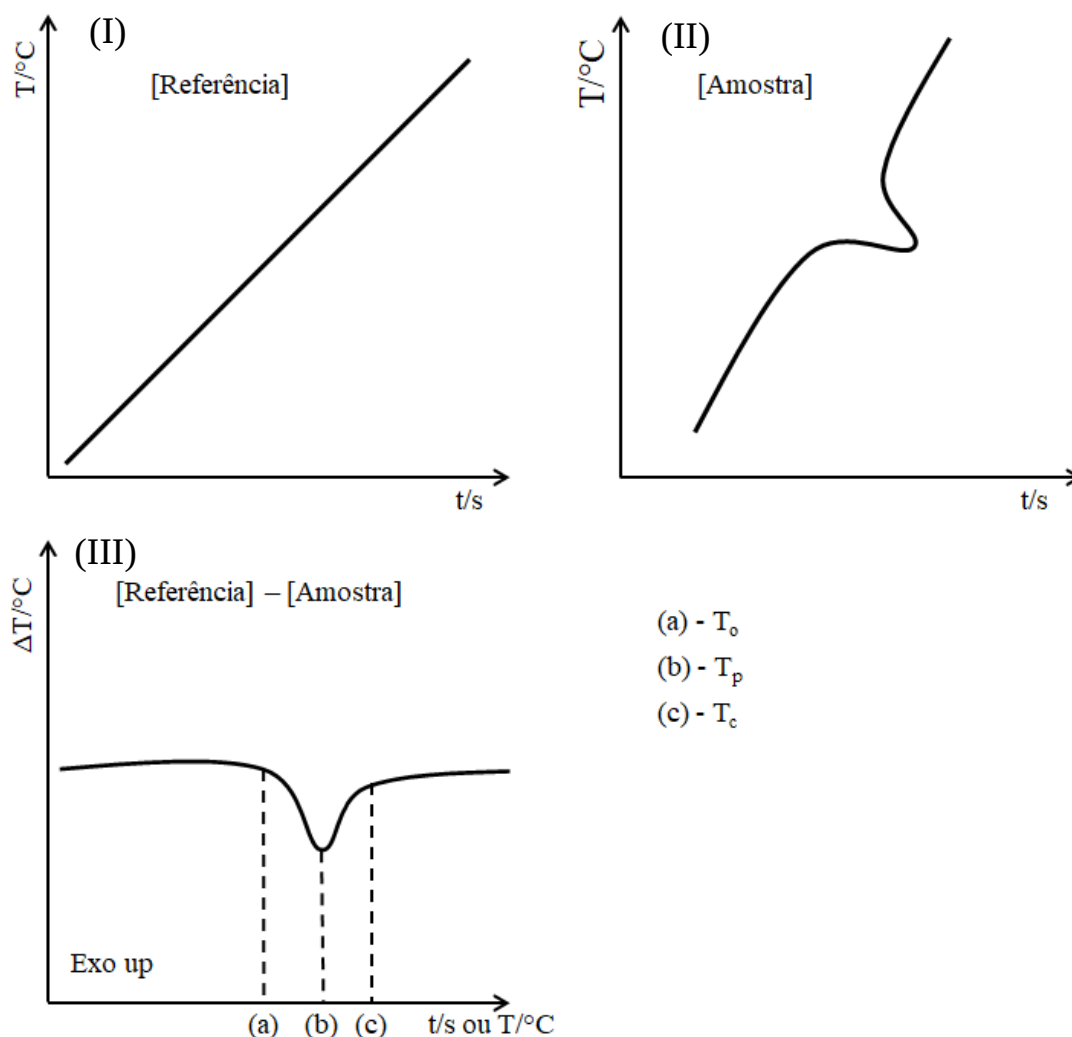
(A) representa a célula calorimétrica, (B) o aquecedor, (C) os compartimentos amostrais, (D) o termopar, (E) o sistema de compensação térmico e (F) o equipamento de registro, normalmente, um computador.

Fonte: Spink, 2008, modificado.

No interior de uma célula calorimétrica (A), utilizada para ter um maior isolamento do sistema, acoplada a um aquecedor (B), encontram-se duas células, ou compartimentos, amostrais (C). Uma destas células é destinada a amostra em questão, enquanto outra, destinada à referência, normalmente ocupada por um cadinho vazio, de mesmo tipo e formato do utilizado na amostra. A temperatura destes compartimentos é monitorada através de um termopar (D) de grande sensibilidade, posicionado entre os mesmos. Caso seja observada uma diferença de temperatura entre amostra e referência, um sistema de compensação térmico (E) fornece calor e corrige essa diferença. Esta energia fornecida, denotada como mW ou mcal s⁻¹, é rastreada pelo computador conectado do equipamento (F). Resulta-se, então, em uma curva de potencial fornecido em função de tempo ou temperatura (Spink, 2008).

O funcionamento teórico da DTA e, conseqüentemente, pela similaridade entre as técnicas, DSC, se dá pela presença de dois tipos de fluxo de calor: a transferência feita entre o bloco- termopar e o calor de reação da amostra, este podendo ser de uma reação endotérmica ou exotérmica. Tendo em mente estes fenômenos, Kerr e Kulp (1948) desenvolveram equações, através dos trabalhos de Speil *et al.* (1945), com objetivo de elucidar o fenômeno descrito pelas curvas de DTA. A Figura 10 descreve curvas hipotéticas de DTA/DSC.

Figura 10 – Exemplificações de curvas de DTA/DSC.



T_o – temperatura *onset*, ou inicial, do evento;

T_p – temperatura de pico;

T_c – temperatura de conclusão de evento.

Fonte: autor.

A curva (I), da referência, descreve um aquecimento linear, uma variação contínua de temperatura em função do tempo. A curva (II), da amostra, mostra o mesmo aquecimento linear, mas a temperatura, em certo ponto, se apresenta diferente em relação à referência. Subtraindo as curvas, descrito na curva (III), observa-se uma curva hipotética de DTA/DSC com um evento endotérmico, representado como um pico descendente, demarcado por **abc**, sendo **a** representando o início do evento, **c** o término da reação (na real, termina entre b e c, mas como a gente não tem como saber, assumimos que é c) e **b**

representa o momento em que a compensação de temperatura do sistema atinge o mesmo valor que o próprio evento, sendo o valor máximo (ou mínimo, como é o caso) de calor de reação. Teoricamente, a reação termina em uma temperatura entre ponto **b** e **c**, mas devido à incerteza na elucidação deste instante, assume-se o ponto **c** como término de reação (Ionashiro, Caires e Gomes, 2012).

Matematicamente, a curva descrita anteriormente pode ser representada de acordo com a Equação 1.

$$\Delta T = \frac{m(\Delta H)}{m_o C} \quad (1)$$

Onde: ΔT = variação de temperatura do evento (K);

m = fração de amostra que reage;

m_o = fração total de amostra;

ΔH = variação de entalpia, representando o calor da reação (J);

C = o calor específico da amostra ($J K^{-1}$).

A Equação (1) demonstra o fluxo de calor do sistema, enquanto a Equação (2), após várias resoluções, junta os dois fenômenos: amostra e sistema. Observa-se que o diferencial de temperatura se dá pelo calor específico da amostra e pelo calor envolvido na transformação que a mesma sofre.

$$\frac{m\Delta H}{gk} = - \int_a^c \Delta T dT \quad (2)$$

Onde: m = molaridade de amostra que reagiu;

ΔH = a variação de entalpia do evento (J);

g = constante geométrica referente à forma da célula calorimétrica (m);

k = condutividade térmica da amostra ($W.m^{-1}K^{-1}$);

ΔT = variação de temperatura (K);

a e c = temperatura inicial e final do evento, respectivamente.

Essa equação leva em conta uma condição estática, sem considerar o fluxo de calor do bloco para o centro do receptáculo com a amostra e referência. Com estas equações, obtêm-se importantes valores, como as informações de

temperatura dos eventos estudados além de determinar, com exatidão, a energia necessária, descritas pelos softwares como J g^{-1} , para que o mesmo seja realizado.

A utilização da DSC em amido tem como primordial objetivo extrair informações do fenômeno de gelatinização. Neste caso, uma pequena quantidade de amido é misturado com excesso de água, acima de 1:2 amido:água, com posterior aquecimento. Ocorrerá o evento endotérmico de gelatinização característico de cada amido. As informações extraídas são, normalmente, relacionadas as temperaturas deste pico, inicial, onset e de conclusão do evento, além da integração deste, representando a diferença de entalpia do evento de gelatinização. Estes valores são correlacionados com várias outras propriedades, especialmente a cristalinidade do grânulo do amido, o padrão de difração, a relação AM/AP além de variar drasticamente em casos de amidos modificados (Ai e Jane, 2014).

Tian *et al.* (2011) utilizaram TGA na determinação da retrogradação de amido de arroz, comparando com a técnica de DSC a fim de elucidar os resultados, confirmando a eficácia e simplicidade da análise de DTA ao observar resultados similares.

A técnica, também, é de grande utilização no estudo de proteínas, desenrolamento de ácidos nucleicos, além de trabalhos de estabilidade e de formação de biomacromoléculas (Spink, 2008).

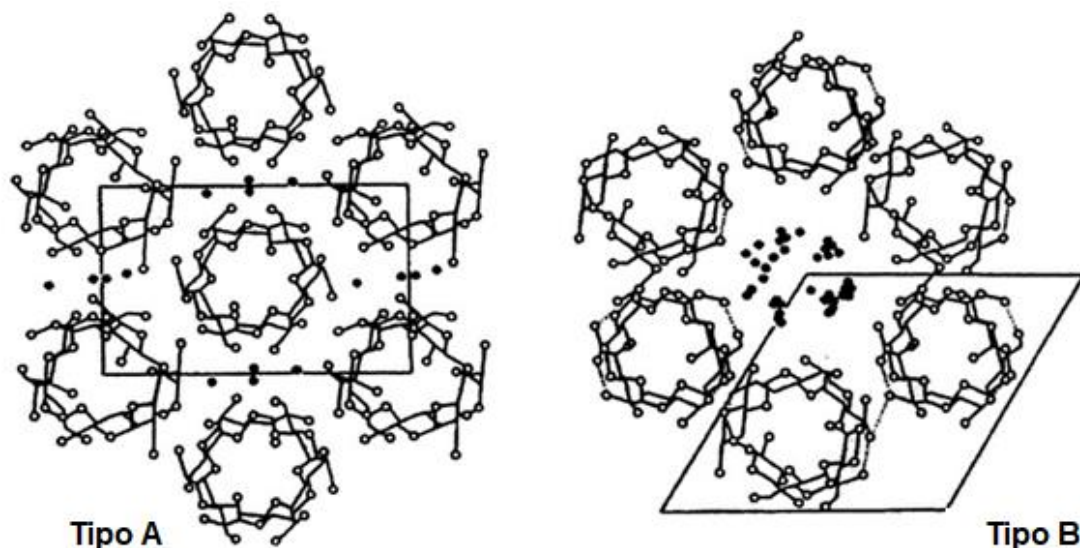
3.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A DRX é técnica definida como a interação entre radiação eletromagnética (raios X) e um material cristalino, quantificando, especificamente, o fenômeno de difração causado por esta interação. Estes raios são obtidos pelo bombardeamento de elétrons em um ânodo metálico, produzindo assim um feixe que é incidido em diferentes ângulos (2θ) na amostra. Quanto maior a organização estrutural do material neste ponto incidido, maior a quantidade de radiação que é difratada, sendo quantificada pelo equipamento (Skoog, Holler e Nieman, 2002). A DRX é uma ferramenta que pode ser utilizada na caracterização

estrutural de diversos materiais, incluindo amido, mesmo este não apresentando picos de difração definidos, devido sua estrutura tanto amorfa quanto cristalina (semicristalina), é possível, a partir da técnica, determinar o grau de cristalinidade da amostra ao relacionar a região amorfa com a região que apresenta cristalinidade (Tattiyakul e Naksiarporn, 2012).

Uma outra utilização da difração de raios X é a determinação do padrão de cristalinidade do amido. A principal causalidade destes diferentes padrões é o tamanho das cadeias laterais de amilopectina e amilose do amido, mudando, assim, a forma organizacional das duplas hélices de amilose do material. Amidos do tipo A possuem ramificações menores e com duplas hélices organizadas em forma monocíclica, com moléculas de água entre as hélices. Amidos do tipo B apresentam ramificações de maior tamanho, duplas hélices organizadas de forma hexagonal e moléculas de hidratação no centro do cristalito. Existem, também, amidos de tipo C, sendo estes uma mistura, em diferentes proporções, dos dois perfis. Um exemplo dos perfis A e B é demonstrado na Figura 11 (Ai e Jane, 2015; Genkina *et al.*, 2007).

Figura 11 – Estrutura hiper-molecular de amidos hipotéticos com padrões de cristalinidade tipo A e B.



Círculos abertos são representações de unidades glicêmicas, enquanto círculos fechados, representam moléculas de água.

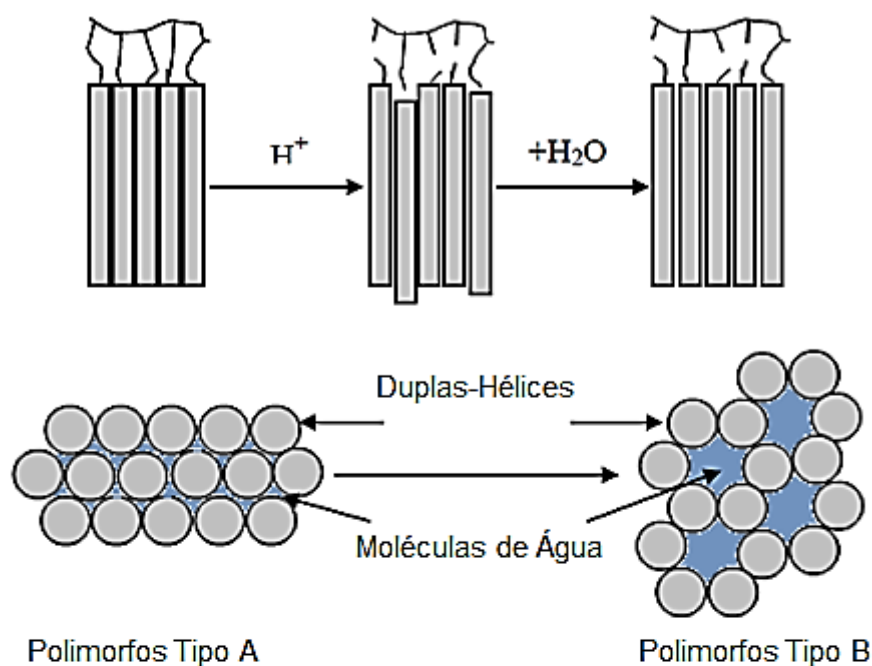
Fonte: Jane *et al.*, 2003.

Empiricamente, os tipos de difração são definidos por quais picos estão presentes no difratograma (uma relação entre intensidade dos raios difratados pelo ângulo incidente): tipo A possui picos acentuados em 15° , 17° , 18° e $23^\circ 2\theta$; tipo B, picos em 5° , 15° , 17° , 18° e $23^\circ 2\theta$. Usualmente, também, a fonte botânica é uma forma de pré-determinar qual tipo de padrão de difração o amido apresentará, sendo tipo A comumente encontrado em amidos de cereais, tipo B, tubérculos, raízes e alguns cereais mutantes (milho HIAM) e tipo C, encontrado em amido de leguminosas (Marcon *et al.*, 2009; Miao, Kurtz, Zhang, 2009).

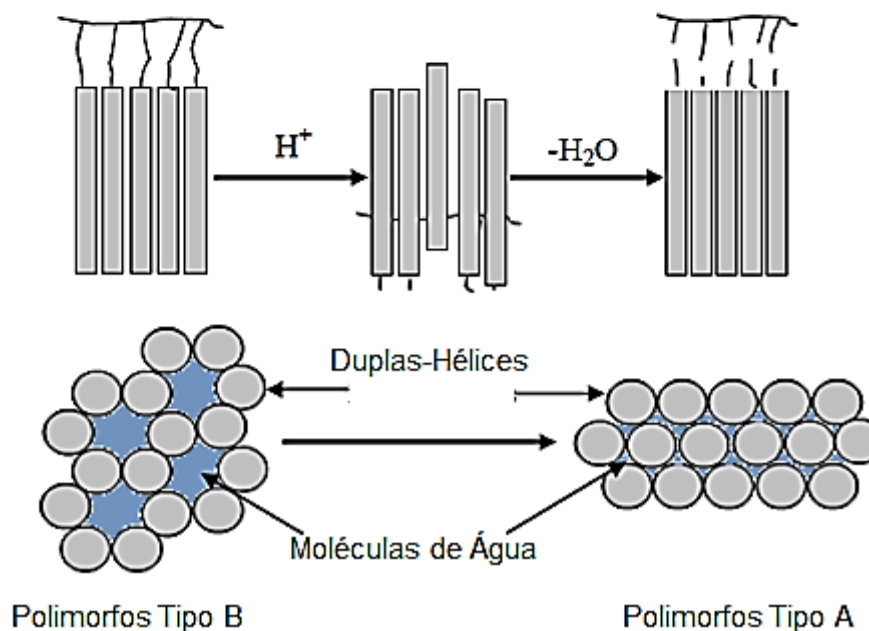
A hidrólise ácida tem um efeito diferenciado na cristalinidade de amostras, tendo relatos de até transições polimórficas, do tipo A para tipo B (Vermeylen *et al.*, 2004) e do tipo B para tipo A (Gerard *et al.*, 2002), ilustradas na Figura 12.

Figura 12 – Representação das possíveis transições de polimorfos cristalinos de um amido hipotético.

a



b



A) a transição do tipo A para tipo B pela degradação da estrutura e adição de água e B) a transição do tipo B para o tipo A após hidrólise ácida, demonstrando uma perda de água após o processo.

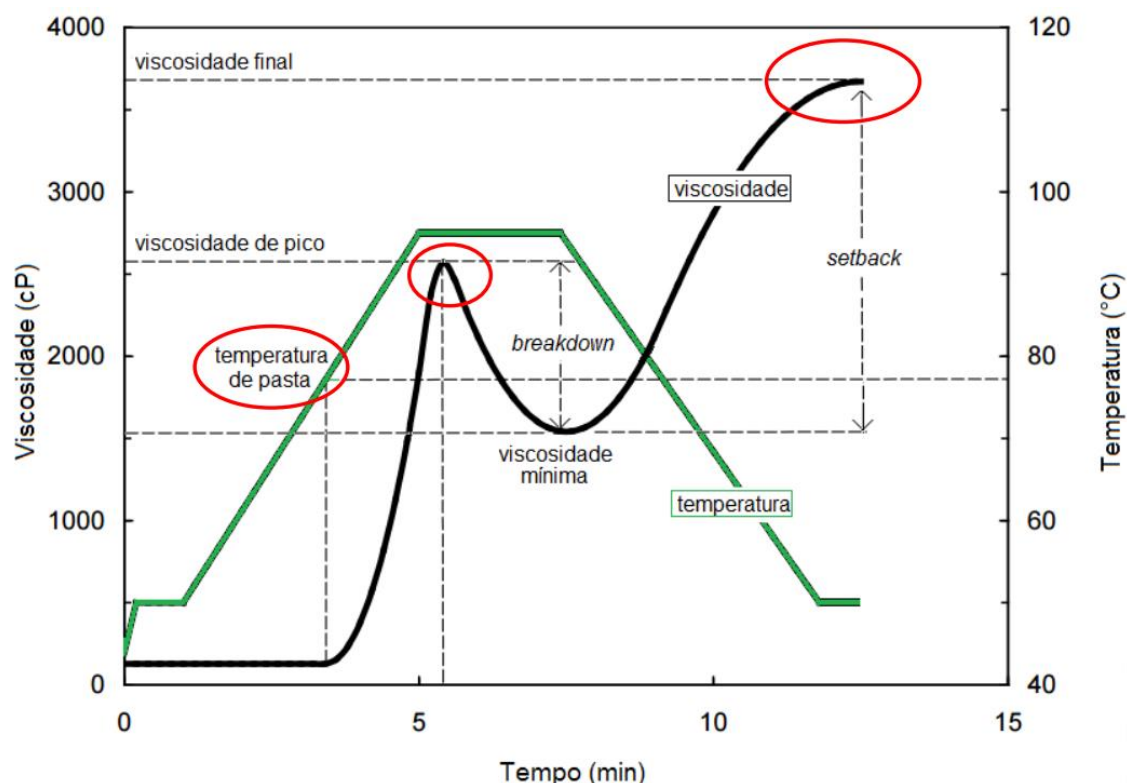
Fonte: Wang e Copeland (2013).

Sobre este primeiro efeito, Garcia *et al.* (1996) teorizam duas hipóteses: uma metaestabilidade de tipo A, sendo que após a hidrólise, ocorre uma perda de uma parcela destes cristalitos e o sistema se organiza em uma forma mais estável, como padrão B. A outra hipótese é que uma organização de tipo B existe inicialmente em tal amido, mas como a hidrólise ácida ataca preferencialmente o polimorfo de tipo A, ocorreu, simplesmente, um balanço nas proporções, causando um melhor aparecimento do tipo B. Existem, também, casos de transição de polimorfo $B \rightarrow A$. Nestes casos, a preferência de reação não é parâmetro levado em consideração, pois este fenômeno foi observado em trabalhos em que só existia amostras com polimorfos de tipo B. O que os autores assumiram é que existe uma preferência de organização de cadeias pequenas em cristais tipo A. Com a hidrólise, o tamanho das cadeias é reduzido, facilitando, assim, uma organização de tipo A.

3.8 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DE PASTA POR *RAPID VISCO ANALYZER* (RVA)

O RVA é um equipamento bastante difundido na análise de substâncias amiláceas, utilizado para determinar propriedades de pasta de géis de amido. Um viscoamidograma, ou viscoamilograma, é a representação gráfica das mudanças de viscosidade de uma suspensão de amido sob uma curva de aquecimento, com a forma geométrica similar a um trapézio, a fim de visualizar os principais eventos de pasta do gel de amido. As mudanças de viscosidade são registradas pelo equipamento obtendo, assim, um gráfico que relaciona a rampa de temperatura utilizada com a tensão de cisalhamento em função do tempo, chamado de viscoamidograma (ou viscoamilograma), conforme exemplificado na Figura 13 (Hoover *et al.*, 2010).

Figura 13 – Viscoamilograma de um amido hipotético, exemplificando as principais propriedades avaliadas.



A curva de coloração verde representa o aquecimento e resfriamento do sistema em função do tempo de análise. A curva de coloração preta representa a viscosidade da amostra em função do tempo.

Fonte: autor.

Como demonstrado na Figura 13, no primeiro momento de análise, a amostra de amido suspenso em excesso de água sofre a ação de aquecimento e força mecânica (agitação), causando um inchamento nos grânulos de amido e, conseqüentemente, aumentando sua viscosidade da pasta. Obtém-se a primeira propriedade, a temperatura de pasta (PT), equivalente ao ponto de temperatura em que a suspensão começa o processo de gelatinização, referente ao tempo no pico da primeira derivada da curva de viscosidade. Conforme o progresso da análise, a partir do PT, os grânulos de amido começam a desmanchar, devido à lixiviação das moléculas de AM e AP para a solução. Neste intervalo, devido às forças intermoleculares destas moléculas, a viscosidade do sistema aumenta até chegar em um máximo, a chamada

viscosidade de pico (PV), que ocorre no determinado tempo de pico (Pt). Ao se manter a temperatura em 95°C e mantendo-se a agitação, ocorre a solubilização de algumas parcelas do gel de amido, proporcionando uma quebra da estrutura e diminuindo a viscosidade da substância até uma viscosidade mínima, chamada de viscosidade de cela (*trough*) (TV). A diferença entre esta viscosidade e a PV é denominada de viscosidade de *breakdown*, ou, simplesmente, viscosidade de quebra. Por fim, com o resfriamento da amostra, observa-se a reorganização dos polímeros de amilose e amilopectina pelo aumento drástico de viscosidade, formando novamente um gel viscoso, sendo o tal processo chamado de *setback*, representado pela diferença entre a TV e a viscosidade final (FV) (Beninca *et al.*, 2013; Oliveira *et al.*, 2014; Whistler e Bemiller, 1997).

Hoover *et al.*, (2010) propõem a separação dos efeitos térmicos e de cisalhamento, para então determinar as propriedades reológicas do amido, já que pelo RVA não é possível, de fato, obter os valores de retrogradação de amido, mas sim um valor que representa a tendência do mesmo a retrogradar.

3.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

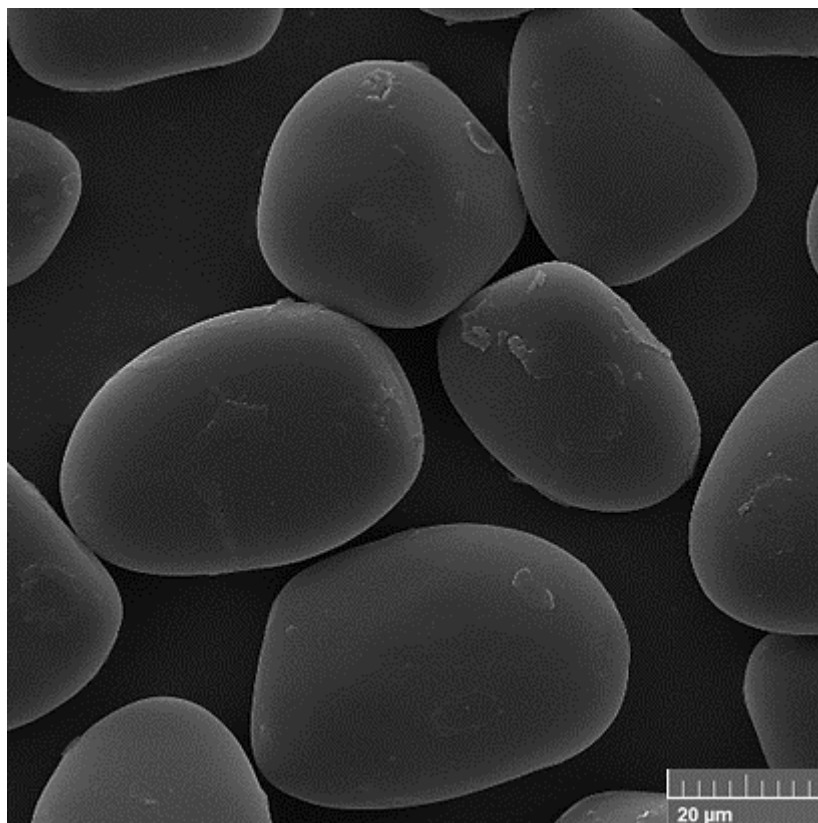
Microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica utilizada na observação e caracterização de materiais orgânicos heterogêneos e inorgânicos, num nível tanto micro quanto nanométrico, empregando ampliações de 10 até 10.000x. É largamente utilizada, seja no âmbito acadêmico quanto industrial, pois se trata de uma técnica relativamente simples e versátil. O funcionamento desta se dá pela irradiação de um feixe de elétrons na amostra, podendo ser empregado de uma forma dinâmica, para observar uma maior área superficial, quanto estática, focando em uma região da amostra. Quando os elétrons deste feixe se encontram com a superfície amostral, ocorrem alguns efeitos que possibilitam observar a imagem de uma forma pseudo-tridimensional, devido ao espalhamento eletrônico do feixe emitido. Dentre suas utilizações, as principais são análises topográficas, cristalográficas e de composição superficial. Este último ocorre devido a presença de raios X em conjunto ao feixe eletrônico, causando um efeito de interação que pode ser utilizado, com um acessório ao equipamento chamado espectrômetro de energia dispersiva (EDS), para uma

análise elementar superficial tanto quali- como quantitativa (Goldstein *et al.*, 2003).

Para aprimorar a resolução das imagens de MEV, utiliza-se canhões de elétrons acoplados aos equipamentos. O objetivo destes é prover um feixe eletrônico de maior estabilidade, a fim de se obter um controle minucioso da energia dos feixes. Dentro os tipos de canhões eletrônicos, um dos principais são os canhões de emissão de campo (EC). De acordo com Gomer (1961), este, caracteriza-se por ser um fio com a extremidade afinada em uma ponta, apresentando um raio inferior a 100 nm, em que o funcionamento se dá pela aplicação de potencial num cátodo, gerando uma concentração de campo nessa extremidade. Conforme a intensidade deste campo aumenta, a barreira de potencial se torna tão pequena que os elétrons podem tunelar de forma ordenada enquanto saem do cátodo.

Para a análise estrutural do amido, a MEV pode fornecer, em pouco tempo, informações sobre a morfologia e os componentes químicos da amostra sólida (Dedavid *et al.* 2007). A MEV é uma das metodologias utilizadas para determinar o tamanho e formato dos grânulos de amido, fatores importantes que, muitas vezes, são determinantes na escolha da utilização do material, além de correlacionar com propriedades térmicas (Leonel, 2007). A Figura 14 representa a estrutura dos grânulos de amido de gengibre nativo a serem estudados, obtidos por uma análise de MEV-EC.

Figura 14 – Grânulos de amido de gengibre nativo visualizados por MEV-EC, ampliação de 2.000x.



Fonte: autor.

A utilização da MEV em materiais amiláceos é de grande amplitude. Barrera *et al.* (2013) utilizaram diversas técnicas de microscopia, incluindo MEV, para analisar amido de trigo nativo e após dano mecânico. Estes, observaram claramente as diferenças entre amido nativo e modificado e, segundo os mesmos, salientaram a eficácia da técnica, especialmente quando combinada com outras técnicas, como DRX e microscopia de força atômica, é possível obter dados de maior consistência. Chang *et al.* (2014) analisaram amido de milho nativo e modificado com anidrido octenilsuccínico e sulfato de alumínio $[Al_2(SO_4)_2]$, realizando um processo de *cross-linking*. Os autores relataram diferenças nas imagens de MEV nas amostras modificadas, mostrando que os amidos modificados apresentaram material granular na superfície além de pequenos poros, associado com o processo. Por fim, Cieśła e Sartowska (2016) utilizaram radiação gama em amidos de batata com o intuito de modificar o biofilme derivado deste. Com a análise dos biofilmes por MEV, os autores relataram diminuição nas imperfeições dos filmes após o processo de irradiação.

Neste trabalho, esta técnica foi utilizada tanto para obter imagens da superfície dos grânulos quanto para quantificar o tamanho dos mesmos, com o auxílio de técnicas de amostragem e estatística para que o resultado seja condizente.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

4.1.1 Matéria-prima

Foram utilizados os rizomas de gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) para a extração do amido. Para adquirir amostra suficiente para as modificações e caracterizações, realizou-se quatro extrações com, aproximadamente, 2,0 kg de material vegetal. Este, obtido de produtores da região dos Campos Gerais do Paraná, da cidade de Castro.

4.1.2 Reagentes

Todos os reagentes utilizados, tanto nas modificações quanto nas análises do material, possuem as especificações e qualidade, necessárias para tal fim.

- Reagentes:

Ácido Clorídrico (HCl) 37% PA. Vetec, It. 1001937

Álcool Metílico (CH₃OH) 99% PA, Nuclear, It. 10010045.

Nitrato de Prata (AgNO₃) 99,9% PA, , It. 29077.

Iodeto de Potássio (KI) PA, Neon, It. 1697.

Cloreto de Potássio (KCl) 99% PA, Reatec, It. 000922.

Hidróxido de Potássio (KOH) PA, Vetec, It. 0805040.

Hidróxido de Sódio (NaOH) 99% PA, Reatec, It. 80019-1000.

Iodo (I₂) 99,8% PA, Synth, It. 130464.

- Soluções:

Solução de HCl 2,0 mol L⁻¹ em água (fc 1,0205);

Solução de HCl 2,0 mol L⁻¹ em metanol (fc 10370);

Padronizados por método potenciométrico, utilizando padrão secundário de NaOH 0,5 N (fc 1,0102).

Solução de AgNO₃ 1,0% (m/v);

Solução Estoque de Titulante para Amilose – 2 g I_2 , 83 g KI e 37 g KCl, por litro de solução;

Solução EMF – 373 mg de KCl, 830 mg KI, em 100 mL de H_2O deionizada

Solução de KOH 0,5 mol L^{-1} (qualitativa);

Solução de KI 0,5 mol L^{-1} (qualitativa);

Solução de HCl 0,5 mol L^{-1} (qualitativa);

Indicador Alaranjado de Metila.

4.1.3 Equipamentos

Balança Analisadora de Umidade - Sartorius MA 150 (Sartorius, Goettingen, Alemanha);

Estufa com Circulação de Ar - Tecnal, TE-394/1 (Piracicaba, SP, Brasil);

Misturador de Bancada - IKA RW 20 digital (Alemanha);

Ultracentrífuga Hitachi - Himac CR21GII (Japão);

TG - TGA-50 – Shimadzu (Japão);

DSC - Q200 - TA Instruments (EUA);

MEV-EC - Mira 3 – TESCAN (República Tcheca);

DRX - Ultima-4 – Rigaku (Japão);

RVA - RVA-4 - Newport Scientific (Australia).

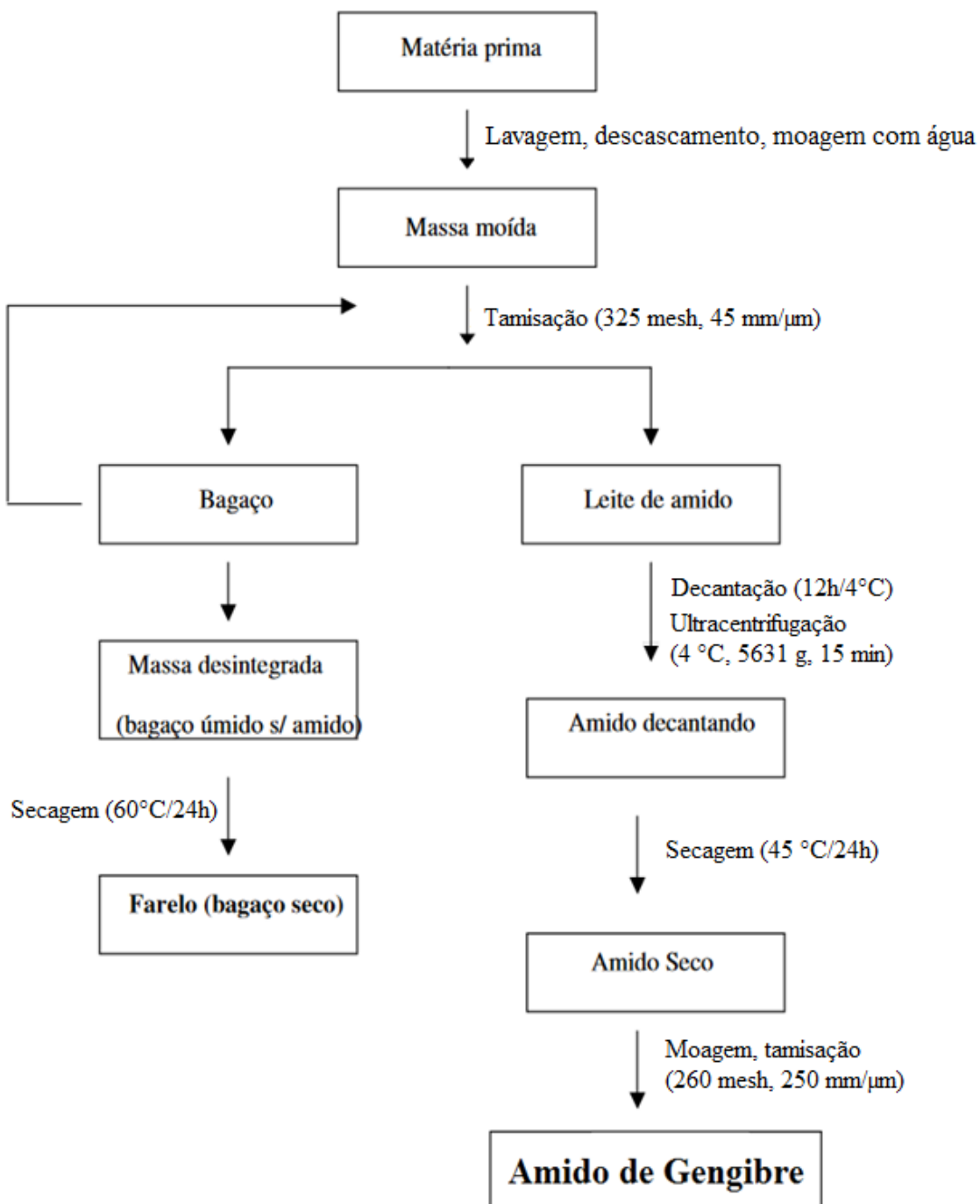
4.2 MÉTODOS

4.2.1 Obtenção da Amostra

A extração do amido foi feita através da metodologia similar à descrita por Matsugama (2006), utilizando água destilada para manter as características do amido nativo e baixas temperaturas durante o processo de decantação para minimizar o escurecimento enzimático, fermentação e facilitar a separação do material. Após remoção de parte da água da dispersão de amido material, por decantação, foi utilizado um processo de centrifugação para separar o restante do amido, utilizando uma temperatura de 4°C, força gravitacional de 5631 g, por 15 minutos. Para aumentar o rendimento da extração, o bagaço do gengibre obtido foi reprocessado utilizando o mesmo procedimento.

Após o processo, o material foi seco em estufa de circulação de ar e o rendimento da extração de amido, obtido pela razão entre a massa final e a massa de matéria-prima utilizada, expressa em porcentagem. A Figura 15, abaixo, esquematiza os métodos de extração utilizados.

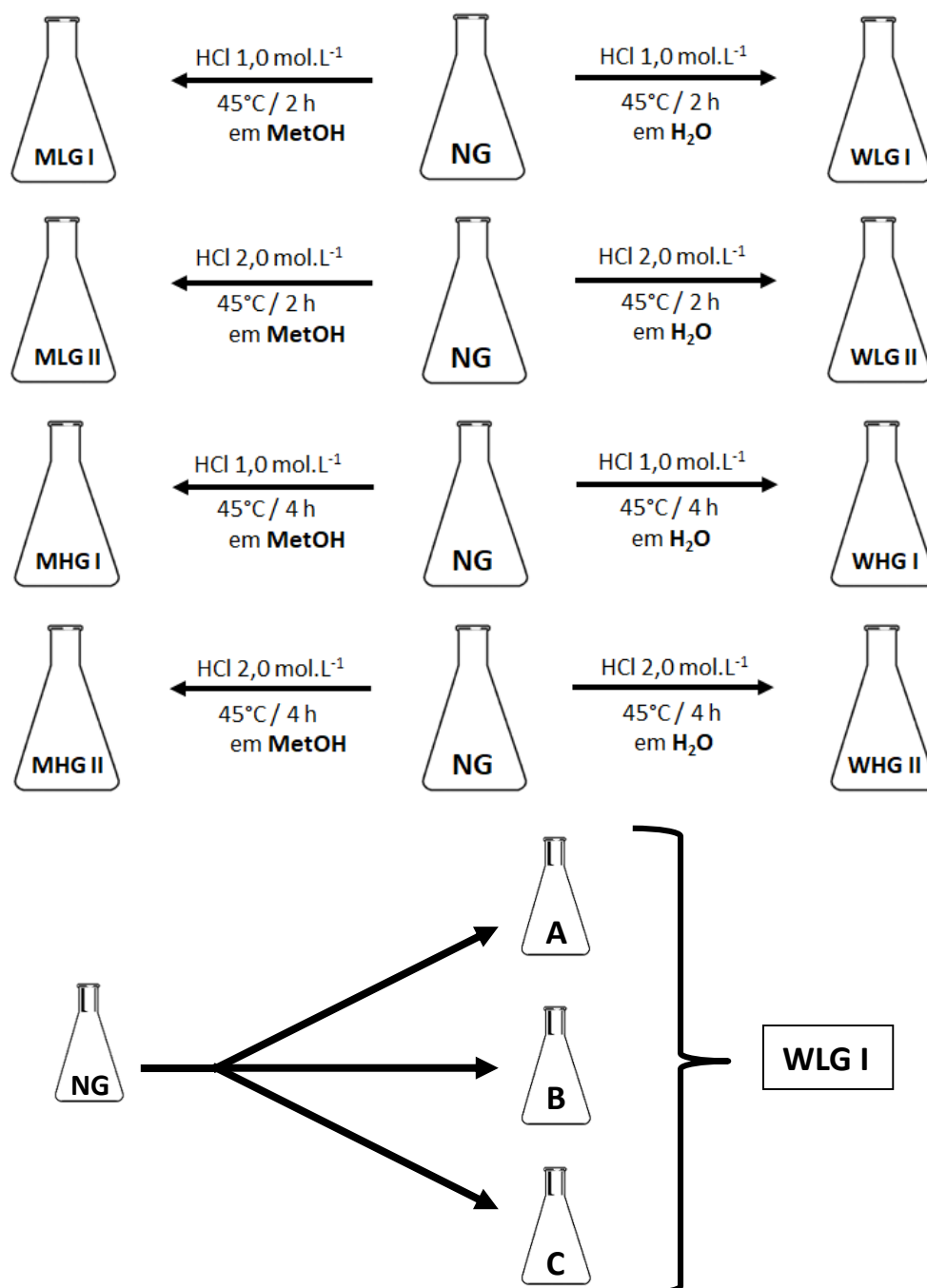
Figura 15 – Esquema de extração do amido de gengibre a ser utilizado em laboratório.



4.2.2 Modificação do Amido

A modificação das amostras de amido previamente purificadas foi realizada utilizando a metodologia descrita por Dutta (2011), com reiteraões, exemplificado na Figura 16.

Figura 16 – Esquema de modificação das amostras de amido de gengibre.



Fonte: autor.

Conforme ilustrado na Figura 15, uma massa de 5,0 g de amido de gengibre nativo (NG) foi tratada utilizando concentrações de 1,0 ou 2,0 mol L⁻¹ com uma solução de ácido clorídrico em H₂O ou CH₃OH. As amostras foram condicionadas sob agitação em banho de água com agitação a 45°C por 2h ou 4h. Após, a reação foi finalizada pela remoção da respectiva solução ácida seguido de repetidas lavagens com água destilada. Teste qualitativo com AgNO₃ foi utilizado durante a lavagem para verificar a presença de íons cloreto, provenientes do ácido. Cada modificação foi realizada em triplicata, com as codificações A, B e C. Após, as amostras foram secas em estufa de circulação de ar a 40 °C por 12h. A codificação dos experimentos foi feita referente à concentração, tipo de solução ácida utilizada e tempo de modificação empregado, conforme ilustrado pela Tabela 3.

Tabela 3 – Codificação das amostras modificadas.

Solvente			Tempo		Concentração	
Água	→	W	2h	→	L	1,0 N → I
Metanol	→	M	4h	→	H	2,0 N → II

4.2.2.1 Rendimento de Recuperação

O rendimento de recuperação foi calculado conforme a Equação (3):

$$RY (\%) = \frac{m_f}{m_0} \times 100 \quad (3)$$

Onde: RY = rendimento de recuperação (%);
 m_f = massa, em base seca, após hidrólise (g);
 m₀ = massa, em base seca, antes da hidrólise (g).

4.2.3 Caracterização físico-química do Amido

As caracterizações físico-químicas do amido nativo e dos amidos modificados foram realizadas em triplicata, utilizando os seguintes métodos:

- a) Umidade: método gravimétrico nº 934.01 (AOAC, 2000), além de associar a primeira perda de massa das curvas de TG;
- b) Cinzas: técnica nº 923.03 (AOAC, 2000), associando com a percentagem final das análises de TG;
- c) Lipídeos totais: método Soxhlet, utilizando hexano como solvente, técnica nº 945.38 (AOAC, 2000);
- d) Proteínas: método de micro Kjeldahl, nº 992.23 (AOAC, 2000);
- e) Fibras: método de determinação de fibra bruta (Williams e Olmsted, 1935);
- f) Teor de Amilose: método potenciométrico de acordo com Schoch (1964). Cerca de 0,5 g de amido foi desengordurado por refluxo de hexano em Soxhlet por 8 horas. Pesou-se uma massa de acordo com a Equação 4, com o intuito de obter uma massa de 100 mg em base seca.

$$Mf(mg) = 100 + U (\%) \quad (4)$$

Onde: Mf = massa final (mg);

U = umidade do amido utilizado (%).

Em um copo de Berzelius de 200 mL, misturou-se a massa de amido pesada, 1,0 mL de água deionizada e 5,0 mL de solução de KOH 1,0 N, deixando sob agitação com resfriamento por 30 minutos, com o intuito de gelatinizar o amido sem oxidá-lo. Após, a solução foi neutralizada qualitativamente com HCl 0,5 N, utilizando alaranjado de metila como indicador. Adicionou-se 10,0 mL de solução de KI 0,5 N, a fim de aumentar o valor de potencial da solução com amostra, seguido de uma correção de peso do sistema para 100,9g, utilizando

água deionizada (desconsiderando o peso do agitador magnético e do copo). Seguiu-se com a titulação potenciométrica, usando como titulante uma diluição 1:10 da solução estoque (I_2 , KI e KCl), com os parâmetros utilizados descritos na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros utilizados na determinação potenciométrica do teor de amilose em amido.

Temperatura 30 °C	
Ponto de Equivalência Monotônico (MET)	
Início	Volume Inicial 2,0 mL
	Pausa: 90 s
Titulação	Razão de Titulação: 2,0 mL
	Intervalo Máximo: 23 s
	Variação Máxima: 0,8 mV min ⁻¹
Término	V máximo: 150 mL
	U máximo: 300 mV

Com a diluição da solução estoque, obteve-se uma relação de 1:0,2 mL de solução:mg de I_2 . A calibração do método foi feita utilizando uma solução denominada EMF. Esta foi titulada com a mesma solução da amostra. Os resultados obtidos foram transpostos para o software Excel, linearizados e plotados. Através da regressão linear destes pontos, obteve-se o coeficiente linear e angular da função $\log ml_2 \times U(mV)$, ambos usados na análise dos dados.

Os resultados obtidos pela titulação da amostra foram, também, plotados e analisados. Relacionando o potencial da amostra com os parâmetros obtidos pela titulação da solução EMF, obteve-se o teor de iodo livre (FI) em função do volume. Subtraindo pelo volume corrigido, obtêm-se o iodo ligado (BI). Com os pontos da curva BI x FI, fez-se a regressão linear, sendo que o coeficiente linear dividido por 0,2 representa o teor de amilose da amostra. A fim de reduzir os erros experimentais, a análise foi realizada em duplicata.

4.2.4 Análise Instrumental

As análises instrumentais foram realizadas conforme adaptações de Andrade *et al.* (2014) correspondendo a:

4.2.4.1 TG/DTG:

A TG/DTG foi realizada com o sistema de análise térmica TGA-50 (Shimadzu, Japão), onde a amostra foi submetida a aquecimento de 35 °C até 650 °C, utilizando cadinho de α -alumina aberto com aproximadamente 7,0 mg de amostra, sob um fluxo de ar com vazão de 150 mL min⁻¹, a uma razão de aquecimento de 15 °C min⁻¹.

O instrumento foi preliminarmente calibrado com peso padrão e sua calibração, então, checada com oxalato de cálcio mono-hidratado. Todas as percentagens de perda de massa foram determinadas utilizando o *software* de análise de dados TA-60 WS.

A termogravimetria derivada (DTG), um recurso matemático da TG, foi determinada com o mesmo *software*, auxiliando na determinação das temperaturas de perda de massa.

4.2.4.2 DSC:

A curva DSC para a gelatinização do amido foi obtida no equipamento DSC-Q200 (TA Instruments, EUA) com calibração prévia utilizando um padrão de Índio 99,99% de pureza, ponto de fusão de 156,6 ° e $\Delta H = 28,56 \text{ J g}^{-1}$. Foram pesados aproximadamente 2,0 mg da amostra e adicionados 6 μL de água (razão de hidratação 1:3 de amido:água), seguido de uma homogeneização no cadinho para possibilitar a ocorrência do evento de gelatinização.

A curva foi realizada nas temperaturas de 20 até 100 °C a uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, utilizando cadinho de alumínio selado e ar sintético

com vazão de 50 mL min⁻¹ como gás de purga. O software Universal Analysis foi utilizado para determinar as temperaturas e entalpias envolvidas nos eventos térmicos de gelatinização do amido.

4.2.4.3 DRX:

Os padrões de difração de raios X foram obtidos usando um difratômetro de raios X modelo Ultima-4 (Rigaku, Japão), empregando radiação de Cu K α (λ = 1,5418 Å) e parâmetros de 40 kV e 20 mA. A região espalhada foi detectada no alcance angular de 4-50° (2 Θ), com velocidade angular de 8° min⁻¹ (2 Θ) e com *step* de 0,06° (2 Θ).

A região acima da região da curva suave foi tomada como a região cristalina e a área entre a curva suave e a linha base, comprometendo a região 2 Θ de 4° até 50°, foi tomada como a região amorfa. A área dos picos de difração superiores e a área de difração total acima dos ângulos de difração de 4°-50° (2 Θ) foram integradas. A proporção entre área superior e difração total foi utilizada como o grau relativo de cristalinidade. A Equação 5, para o cálculo do grau relativo de cristalinidade, segue abaixo:

$$R_c = \frac{A_p}{A_t} \times 100 \quad (5)$$

Onde: R_c = cristalinidade relativa (%);

A_p = área dos picos do difratograma;

A_t = área total do difratograma.

4.2.4.4 Propriedade de Pasta por RVA:

As propriedades de pasta dos amidos foram determinadas utilizando o equipamento *Rapid Visco-Analyzer* RVA-4 (Newport Scientific, Australia). Inicialmente, foi determinada a percentagem de água presente nos amidos, com o auxílio de uma balança analisadora de umidade por FTIR. Após, foi adicionado água às amostras até umidade de 8% (w/w, base seca) e misturadas para obter cerca de 28 g de suspensão de amido.

Um programa de aquecimento e resfriamento foi utilizado, em que as amostras foram submetidas a aquecimento até 50°C por 2 minutos, aquecida de 50 até 95 °C com uma taxa de aquecimento de 6°C min⁻¹, permanecendo em 95°C por 5 min. Em seguida, as amostras foram resfriadas até 50°C com uma taxa de 6 °C min⁻¹, permanecendo nesta temperatura por 2 minutos.

4.2.4.5 MEV-EG:

A morfologia e tamanho dos grânulos foram verificados utilizando o equipamento VEJA 3 – TESCAN (República Tcheca). As amostras foram recobertas com ouro e examinadas no microscópio sob uma voltagem aceleração de 25 kV e magnificação de 2.000x e 3.000x.

As medidas de comprimento maior e menor foram realizadas pela mediana $\pm$ IQN das medições de 25 grânulos de 2 áreas diferentes de cada replicata, totalizando 150 medições por amostra. A espessura foi similarmente calculada, mas utilizando 10 medições por área, totalizando 60 medidas (Lin *et al.*, 2013).

As medições dos comprimentos e espessura dos grânulos foram calculados utilizando o software ImageJ (ImageJ 1.47 para Windows).

4.2.5 Análise estatística:

A fim de elucidar diferenças estatísticas entre as amostras, foi realizada a análise estatística dos resultados. Inicialmente, a normalidade das amostras foi assumida, devido a um número de repetições pequeno ($n=3$ ou 9), exceto nos resultados de medição de tamanho de grânulo ($n=150$ e 60). Nestes casos, a normalidade foi determinada pelo teste de Kolmogorov-Smirnov. A escolha de utilizar este teste invés de Shapiro-Wilk se dá pelo poder limitado deste em pequenos grupos amostrais ($n<200$) (Razali e Wah, 2011).

A homoscedasticidade das amostras foi determinada por teste de Brown-Forsythe, um teste mais robusto que leva em conta a mediana dos resultados (invés do mais comumente utilizado, o teste de Levene, que leva em conta somente a média dos resultados), com alfa de 95%. Nas variáveis independentes

que apresentaram homoscedasticidade, ($p > 0,05$), foi realizada análise de variância do tipo *one-way* (*One-way ANOVA*) com alfa de 95%, com o intuito de verificar se de fato existe diferença entre as variáveis ($p < 0,05$). Nos fatores que apresentam diferença significativa, realizou-se o teste *post-hoc* de Tukey *Honest Significant Difference* (HSD), com alfa de 95%, elucidando similaridades estatísticas entre os resultados (Granato, Calado e Jarvis, 2014). Nos resultados de tamanho dos grânulos, obtidos por MEV-EC, utilizou-se o teste de Fisher *Low Statistical Difference* (LSD) por se tratar de um teste de elevada sensibilidade perante diferenças, adequado aos resultados que apresentaram pequenas variações (Hayter, 1986). Os resultados foram descritos como média $\pm$ desvio padrão, com valores estatisticamente similares identificados por letras sobrescritas iguais. O software utilizado foi Statistica 13.2 (StatSoft, Inc. Tulsa, OK, USA).

5. RESULTADOS

5.1 Extração e caracterização Físico-Química do Amido de Gengibre

Com a extração e purificação do material amilácio, foi obtido o amido de gengibre nativo, com um aspecto de pó, coloração levemente amarelada e sem impurezas visíveis. Foi realizado o rendimento de extração, pela razão da massa de gengibre obtido, após os processos de purificação, pela massa de gengibre inicial, em base úmida. Calculou-se um rendimento médio de $12,08 \pm 5,20\%$, em base seca. A primeira extração realizada resultou em um rendimento de $17,02\%$, superior às posteriores extrações, com um rendimento de $8,36\%$, $9,60\%$ e $6,80\%$. Infere-se que o motivo desta drástica diminuição é o próprio conteúdo de amido nos rizomas de gengibre utilizados devido a fatores ambientais. Segundo Chaves *et al.* (2012), a época de colheita, clima, incidência de chuva, o material genético da planta e a qualidade da muda, são fatores que podem afetar o conteúdo de carboidrato do material. Assume-se que o menor rendimento é, também, dado pelo método de extração. A fim de manter as características orgânicas, pela matéria-prima, no amido, escolheu-se a utilização de uma extração aquosa. Leonel, Sarmento e Ferrari (2005) obtiveram um rendimento de $13,53\%$ (em base seca), utilizando um processo de extração similar.

Seguido da extração, foram realizadas as análises composicionais do amido de gengibre nativo. Encontra-se na Tabela 5 os resultados destas análises.

Tabela 5 – Resultados da análise centesimal da amostra de amido de gengibre orgânico.

Constituinte	Conteúdo/g
Rendimento	$12,08 \pm 5,20$
Umidade	$8,88 \pm 0,24$
Cinzas	$0,56 \pm 0,01$
Lipídios	$1,92 \pm 0,10$
Fibra Bruta	$0,78 \pm 0,09$
Proteína	$1,33 \pm 0,11$
Carboidrato*	86,53
Amilose	$37,95 \pm 0,01$

Valores descritos como média $\pm$ DP amostral.

*Os valores de carboidrato foram obtidos pela soma dos outros valores, exceto amilose, subtraídos do total.

Pelas análises, é possível concluir que a extração do amido foi efetiva, considerando elevado teor de carboidrato total. O pequeno teor de umidade se deve pelo condicionamento do material em dessecador, logo após o processo de secagem em estufa com circulação de ar. Valores de fibra e proteína foram de acordo com o esperado, já que a maioria destes foi eliminado no processo de extração e purificação do material. Observa-se, entretanto, um elevado valor de lipídios, característico da matéria-prima que o amido provém. Shirin e Jamuna (2012) reportam um teor de lipídeos do gengibre de $4,37 \pm 0,03\%$, em base seca. Pela utilização de um método de extração aquoso e ausência de posteriores processos de purificação utilizando solventes, parte dos óleos essenciais, oleoresinas e lipídios foram, provavelmente, carregados para o amido. Comparando com os valores obtidos por Leonel, Sarmento e Ferrari (2005), de $0,12 \pm 0,02$ g/100g, a quantidade encontrada é deveras superior. Uma etapa de tratamento adicional poderia ser útil, mesmo tirando o caráter orgânico do amido de gengibre nativo. É possível, contanto, correlacionar o elevado valor de lipídios com a coloração levemente amarelada do amido.

O valor encontrado de amilose aparente, $37,95 \pm 0,01$, é drasticamente superior se comparado a literatura, variando de 12,5 a 28,3% (Amani, Tetchi e Coulibaly, 2004; Madeneni *et al.*, 2011; Sukhija, Singh e Riar, 2016; Tetchi *et al.*, 2007; Vieira e Sarmento, 2008), similar somente ao descrito por Braga, Moreschi e Meireles (2006), de 34,0%. A maioria destes autores utilizou para a determinação de amilose a relação com o valor azul (*blue value*), sendo, nada mais, que o dobro do valor de absorbância do comprimento de onda de 680 nm, determinado por espectroscopia, referente a cor azul formada por complexos de amilose-iodo. O problema da utilização desse método é a presença de falsos positivos causado por cadeias laterais de amilopectina de elevado DP capazes, também, de enovelar as moléculas de iodo (Takeda, Takeda e Hizukuri, 1983). O esperado é que com o método potenciométrico, o valor de amilose determinado fosse inferior, invés de maior, como encontrado. Assume-se que as características botânicas da matéria-prima que o amido foi extraído tem forte influência neste valor de teor de amilose, justificando sua elevada variação. Outra hipótese é que o método que foi utilizado deve ser aprimorado, tanto no preparo quanto na análise para amidos diferenciados, como o de gengibre.

Como mostrado pela análise de lipídeos, o amido de gengibre possui um elevado valor, dificultando no processo prévio da análise de amilose, de desengorduramento, podendo, assim, influenciar nos resultados.

5.2 Modificação Ácida do Amido de Gengibre

Após a caracterização do amido nativo, seguiu-se para as modificações do mesmo. Com o intuito de reduzir a influência da variabilidade da modificação do amido, cada reação foi realizada em triplicata, totalizando 24 processos. A Tabela 6 descreve os valores de recuperação das amostras.

Tabela 6 – Valores de recuperação das amostras de amido após modificação.

Amostra	Rendimento*/%
WLG I	91,88 ± 1,88
WLG II	90,43 ± 1,54
WHG I	86,32 ± 1,75
WHG II	82,07 ± 0,87
MLG I	85,09 ± 3,18
MLG II	83,59 ± 5,60
MHG I	68,22 ± 3,30
MHG II	69,66 ± 2,62

Valores descritos como média ± desvio padrão amostral, com n = 3.

Nota-se que quão maior a concentração da solução utilizada e tempo de modificação, menor a recuperação do material, conforme já descrito na literatura (Bhandari, Sodhi e Chawla, 2016; Dutta *et al.*, 2011), tanto no caso da solução aquosa quanto metanólica, atribuído ao aumento das reações de hidrólise das cadeias glicosídicas seja pelo acréscimo da concentração do ácido ou do tempo do processo. As modificações realizadas com solução ácida em metanol apresentaram uma suspensão de amido com aspecto diferenciado. Diferente da solução leitosa levemente amarelada da modificação com água, a com metanol apresentou uma coloração alaranjada. Considerando a composição do amido, previamente descrita, assume-se que o motivo deste fenômeno é a solubilização dos lipídios e óleos essenciais presentes. Com a remoção destes no processo

de filtração, além de outras impurezas precipitadas pelo metanol, explicaria o rendimento de recuperação inferior da modificação álcool-ácida.

Nas tentativas anteriores de modificação, o amido de gengibre se apresentou extremamente resistente. Em concentrações de ácido menores em relação aos utilizados neste trabalho, os posteriores testes não indicavam modificação. Já em concentrações maiores, a integridade estrutural do amido se perdia, formando, nada mais, que uma solução de dextrinas. A concentração e, após isto, tempo de modificação utilizados nesta pesquisa foram escolhidos tendo como base estas prévias modificações como base além de dados de literatura (Dutta *et al.*, 2011; Gope *et al.*, 2016).

Após as modificações, foram realizados os procedimentos analíticos a fim de determinar as propriedades tecnológicas do material, tanto em sua forma nativa quanto modificada.

5.3 Análise térmica

Análise térmica foi utilizada com o intuito de submeter as amostras a situações de aquecimento, simulando processos industriais. No caso da TG, utilizada para simular processos de aquecimento em altas temperaturas, até 650 °C, já a DSC, simulando processos de gelatinização, até 100 °C.

5.3.1 Termogravimetria

Com a realização da termogravimetria, foi observado as três perdas de massa em todas as amostras, clássicas em amido. A primeira é associada à perda dos voláteis da amostra, majoritariamente, água. A segunda e terceira perda, podendo ser agrupadas em um só evento, dado que não há um retorno a linha de base, é associada a decomposição e oxidação da matéria orgânica da amostra, resultando na formação de cinzas (Oliveira *et al.*, 2014). A Figura 16 retrata as curvas de TG, tendo a massa das amostras em função da temperatura do sistema. Destaca-se, através de retas pontilhadas, as temperatura iniciais das três perdas de massa da amostra nativa a fim de melhor comparar

deslocamentos dessa temperatura. As Figuras 17 e 18 relatam as curvas DTG das amostras de amido modificadas por solução de ácido clorídrico em água e de ácido em metanol, respectivamente, com o intuito de facilitar a visualização das perdas de massa nas curvas. Os valores das temperaturas e perdas de massa das curvas TG estão descritas na Tabela 7 abaixo. As figuras apresentadas de cada amostra, tanto TG quanto DTG, são as repetições que mais se aproximam da média dos resultados.

Tabela 7 – Resultados de TG dos amidos de gengibre nativo e modificados

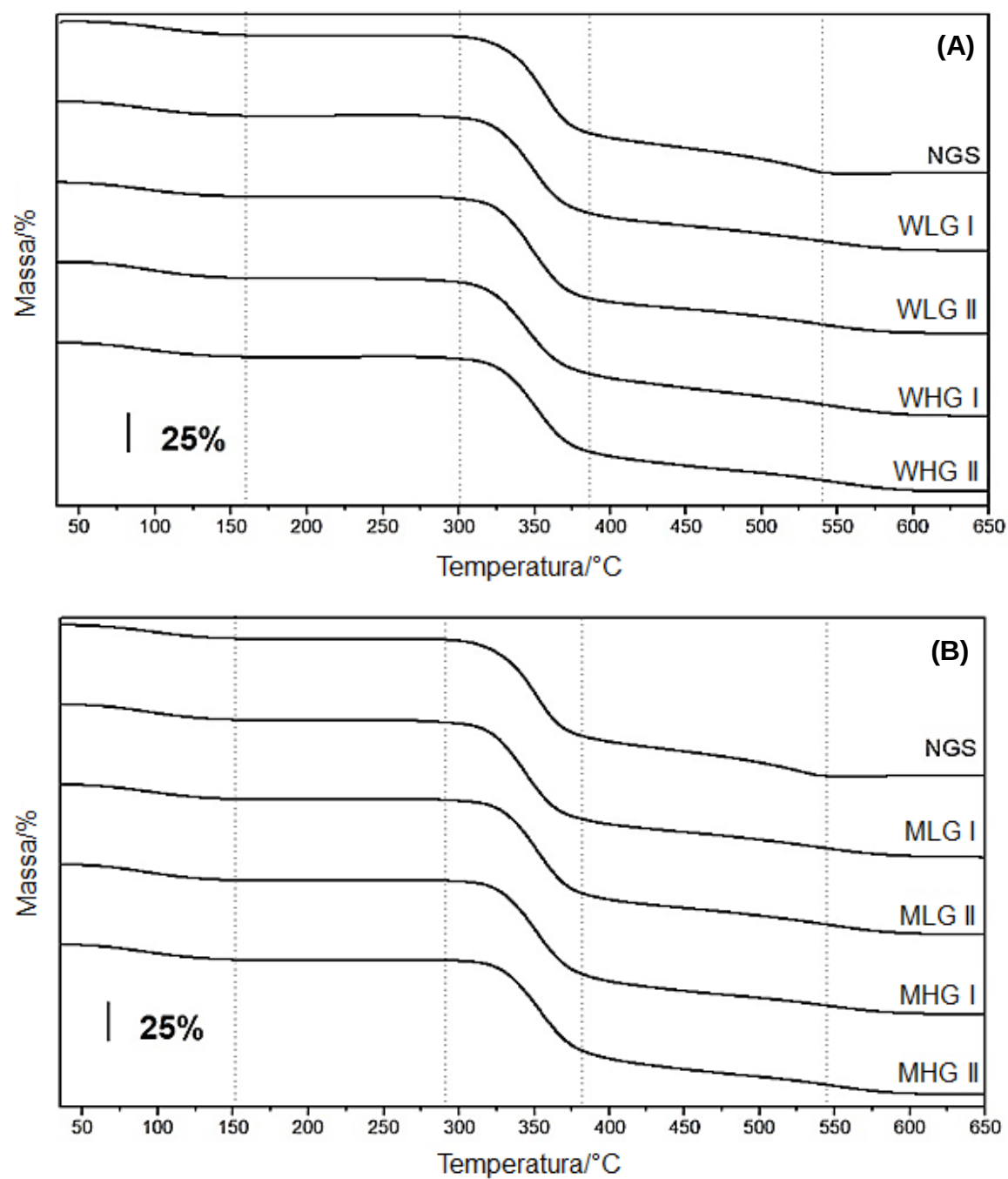
Amostra	1ª Perda		2ª Perda		3ª Perda		
	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$	$\Delta m/\%$	$\Delta T/^{\circ}\text{C}^{**}$	$\Delta m/\%$	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$	$\Delta m/\%$	Cinzas/%
NGS	39,2-178,2	8,88 $\pm$ 0,05	276,1 -438,5	71,71 $\pm$ 0,26	438,5-556,9	17,52 $\pm$ 0,04	0,51
WLG I	32,3-172,1	9,54 $\pm$ 0,20	270,7 -449,2	72,53 $\pm$ 1,09	448,9-635,2	14,70 $\pm$ 1,90	1,85
WLG II	35,6-167,8	9,05 $\pm$ 0,88	266,0 -435,6	71,59 $\pm$ 2,06	435,6-635,7	16,18 $\pm$ 1,39	1,81
WHG I	34,5-183,4	10,17 $\pm$ 0,45	266,4 -472,8	72,55 $\pm$ 1,90	472,8-633,1	14,96 $\pm$ 2,19	0,94
WHG II	37,8-182,0	9,26 $\pm$ 0,54	262,9 -467,6	72,45 $\pm$ 2,88	467,6-634,7	14,88 $\pm$ 2,95	2,04
MLG I	36,3-168,2	9,59 $\pm$ 0,48	270,3 -422,2	70,18 $\pm$ 2,74	422,2-634,5	17,72 $\pm$ 1,67	1,13
MLG II	34,6-170,6	9,77 $\pm$ 0,34	274,4 -431,6	69,07 $\pm$ 0,22	452,3-635,5	16,18 $\pm$ 1,01	3,61
MHG I	36,1-180,5	9,81 $\pm$ 0,70	274,0 -467,6	73,12 $\pm$ 2,57	467,6-633,9	13,74 $\pm$ 2,11	1,95
MHG II	36,7-179,1	10,07 $\pm$ 0,06	273,3 -450,3	71,50 $\pm$ 1,61	450,3-636,5	15,34 $\pm$ 0,98	1,71

Representados, estão, os intervalos de temperatura (ΔT) e variação de massa (Δm) das três principais perdas do material, além da percentagem de cinzas remanescentes.

*Valores representados como média $\pm$ DP amostral, n=3.

**Valores destacados em negrito representam a temperatura de estabilidade térmica.

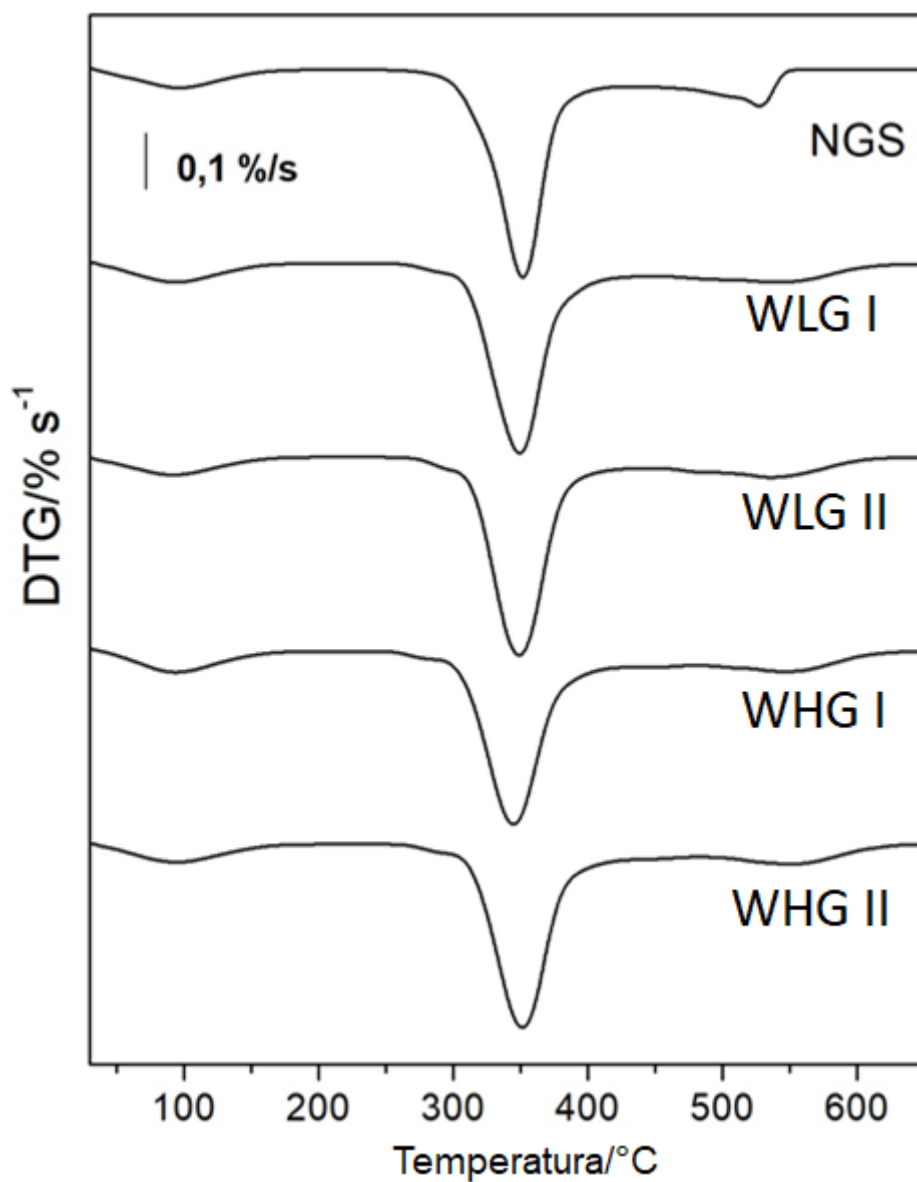
Figura 17 – Curvas TG das amostras de amido de gengibre modificadas com solução aquosa (A) e solução metanólica (B).



Linhas pontilhadas representam as variações das temperaturas de perda em relação a amostra nativa.

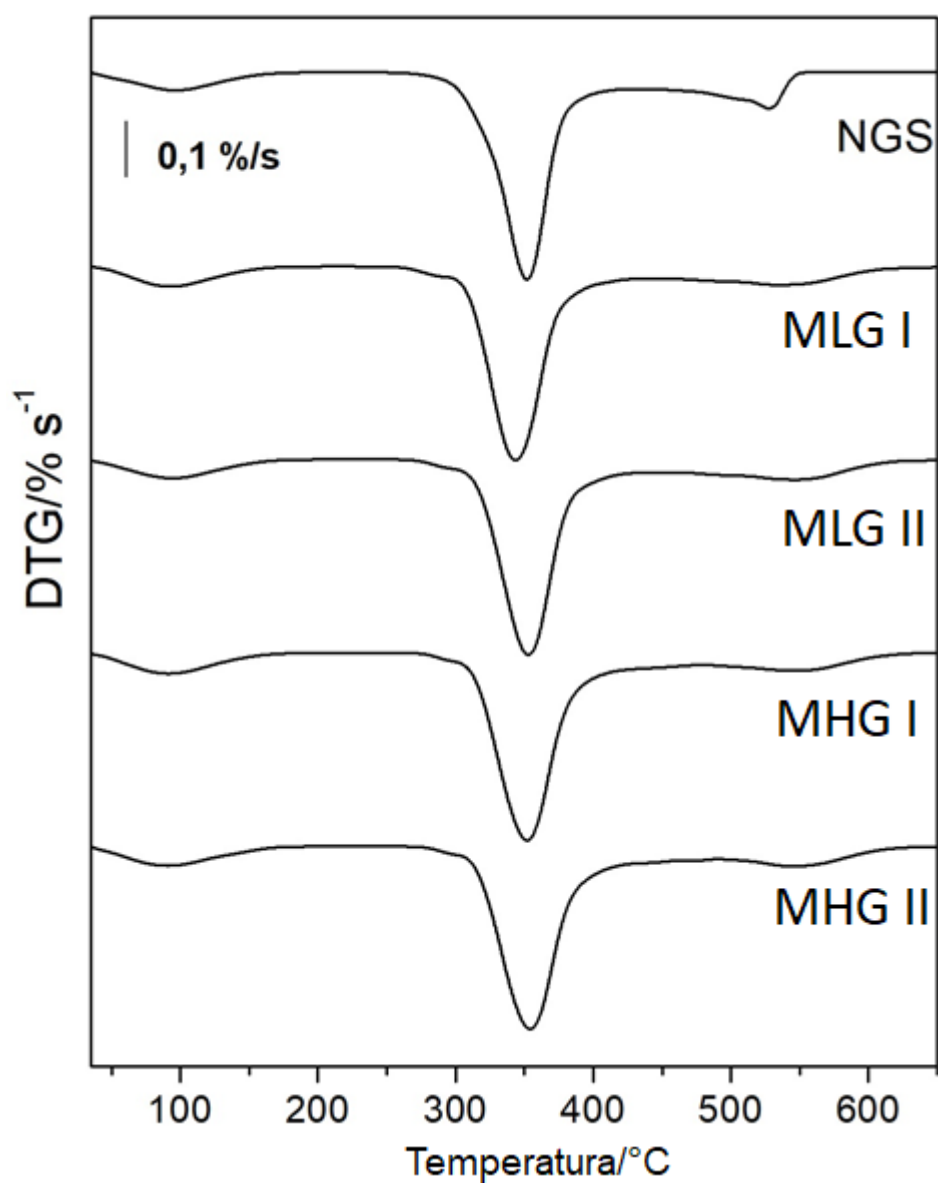
Fonte: autor

Figura 18 – Representação gráfica da DTG das amostras de amido de gengibre nativo e modificadas por solução aquosa de HCl.



Fonte: autor

Figura 19 – Representação gráfica das curvas de DTG das amostras de amido de gengibre nativo e das amostras modificadas por solução metanólica de HCl.



Fonte: autor

Observa-se um leve deslocamento para temperaturas mais elevadas nas segundas e terceiras perdas de massa. Um dos fatores que pode justificar os deslocamentos das perdas de massa é a própria massa amostra utilizada. Ionashiro, Caires e Gomes (2012) descrevem que existe uma proporcionalidade entre a massa utilizada e temperatura inicial e final dos eventos.

Pelos valores de cinzas das amostras, relata-se um valor superior ao obtido na análise da amostra nativa. Este, em partes, pode ser justificado pelo próprio balanceamento do equipamento, causando assim um valor superior ao real. Hipotetisa-se, também, que o aumento dos valores conforme a modificação é causado pelo uso de um ácido mineral que, de certa forma, possui impurezas capazes de serem depositadas no amido, incluindo metais que ficam na forma de cinza. Entretanto, pela pequena quantidade de impurezas no ácido, por se tratar de um reagente PA, além do fato do mesmo estar em solução, não justifica valores próximos de 4 % de cinza. Nestes casos, o motivo de tal valor pode estar relacionado com o balanceamento do equipamento, calibração ou a própria linha de base utilizada na análise.

Observa-se, também, que o terceiro evento, pela DTG, sofre uma diminuição da variação de massa após as modificações. O que isso pode significar é uma diminuição da complexidade das estruturas dos polímeros, facilitando assim a decomposição térmica. A técnica em si não determina mudanças estruturais nem tampouco alterações nas cadeias poliméricas do amido, mas uma amostra que sofreu degradação, provavelmente, apresentará um DP menor, alterando assim o seu comportamento de decomposição térmica. Relata-se, também, um deslocamento para temperaturas mais elevadas neste evento. A temperatura final do caso das amostras modificadas é superior em cerca de 50 °C se comparado a nativa. Pela TG, também, é possível inferir uma diminuição da estabilidade térmica das amostras após modificação, variando de 275 °C para, em média, 270 °C, com as modificações. Degradando estrutura, diminuindo DP, esse é o esperado: a integridade estrutural dos constituintes do amido diminui, causando assim uma facilidade de sua degradação. Infere-se, também, pelo aumento da primeira perda de massa, referente, principalmente, às moléculas de hidratação que acompanham o amido, que a capacidade de retenção de água dos amidos modificados aumentou ligeiramente.

5.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

Conforme descrito nos materiais e métodos deste trabalho, a calorimetria exploratória diferencial foi realizada utilizando cadinhos fechados de alumínio, a fim de melhor definir os picos de gelatinização das amostras. A utilização de cadinho aberto não é indicada, devido a diminuição da sensibilidade da técnica e formação de ombros na baseline devido a evaporação da água presente na mistura (Ionashiro, Caires e Gomes, 2012).

Na Tabela 8, encontra-se agrupado os resultados das análises de DSC, DRX e teor de amilose, tanto do amido de gengibre nativo quanto modificados. As Figura 19 e 20 descrevem as curvas de DSC das amostras de amido de gengibre modificado por solução ácida em água e solução ácida em metanol, respectivamente. As figuras apresentadas de cada amostra são as repetições que mais se aproximam da média dos resultados.

Tabela 8 – Resultados de DSC, DRX e de teor de amilose dos amidos de gengibre nativo e modificados.

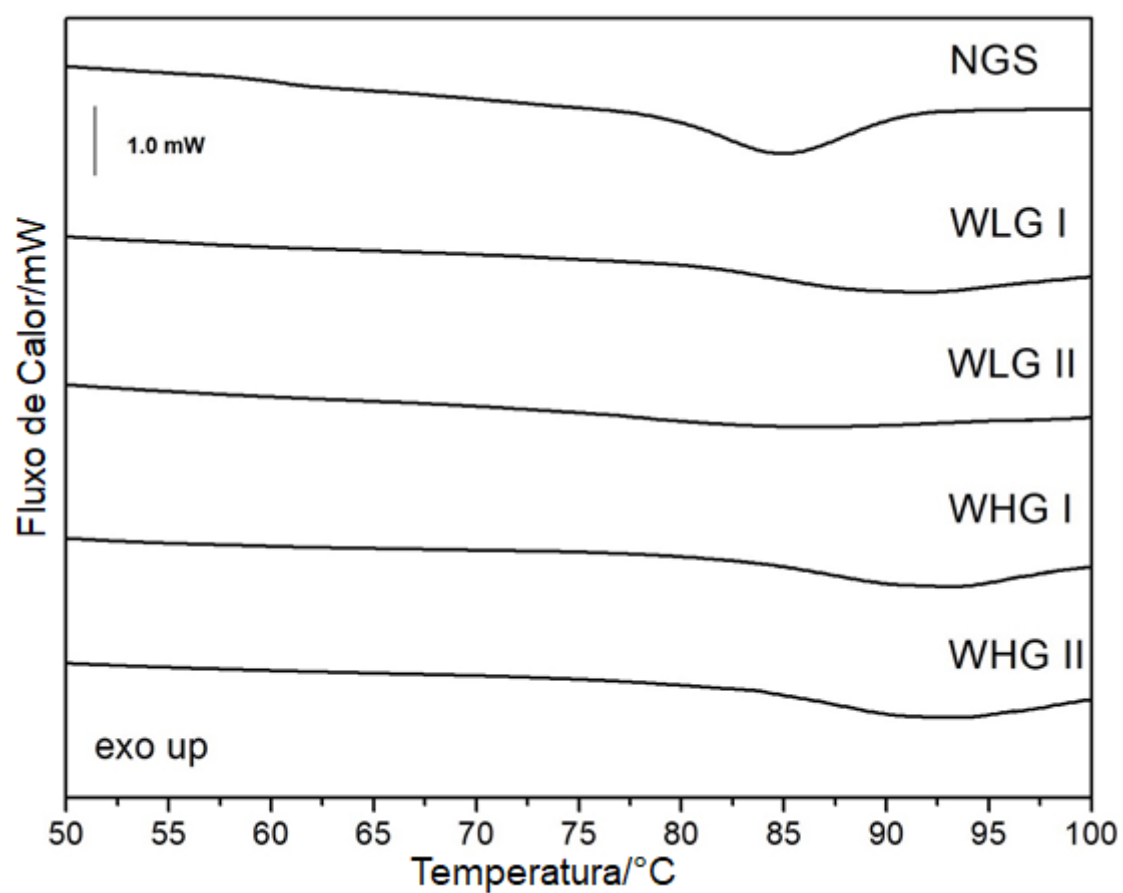
Amostra	T _o /°C	T _p /°C	T _c /°C	ΔH _{gel} /J g ⁻¹	CR/%	Amilose/%*
NGS	79,0±0,06 ^e	85,0±0,01 ^d	90,1±0,30 ^d	10,21±0,21 ^a	23,20±0,45 ^c	37,95
WLG I	80,9±0,91 ^d	87,6±1,36 ^c	91,4±1,09 ^d	4,05±0,18 ^{cd}	25,49±1,24 ^b	31,83
WLG II	85,1±1,33 ^{ab}	91,3±0,16 ^c	94,0±0,60 ^a	2,79±0,11 ^e	27,64±1,27 ^a	17,00
WHG I	83,5±0,18 ^c	89,7±0,36 ^b	94,4±0,65 ^a	9,13±0,46 ^b	27,57±0,52 ^a	34,07
WHG II	86,5±0,75 ^a	91,0±0,30 ^a	94,3±0,27 ^a	2,68±0,09 ^e	27,00±0,89 ^{ab}	28,29
MLG I	81,2±0,25 ^d	86,7±0,59 ^c	92,5±0,61 ^b	9,27±0,33 ^b	25,49±0,45 ^b	32,28
MLG II	84,5±1,29 ^c	90,2±0,53 ^b	93,7±0,59 ^b	4,52±0,09 ^c	26,22±0,68 ^{ab}	37,31
MHG I	85,5±0,30 ^{ab}	91,2±0,42 ^a	94,4±0,17 ^a	2,83±0,13 ^e	27,51±1,17 ^a	25,88
MHG II	82,9±0,96 ^c	89,0±0,81 ^b	92,0±1,44 ^c	3,45±0,66 ^d	27,39±0,62 ^a	23,29
BF	0,0797	0,1870	0,2858	0,0651	0,9606	—
ANOVA	>0,00001	>0,00001	>0,00001	>0,00001	>0,00001	—

Representados, estão, a temperatura de início de evento de gelatinização (T_o), temperatura de pico do evento (T_p), temperatura de conclusão do evento (T_c), variação da entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}) e cristalinidade relativa (CR)

Valores descritos como média ± DP amostral (n = 3). Homoscedasticidade realizada pelo teste de Brown-Forsythe (BF) (p>0,05). Letras diferentes nas mesmas colunas representa diferença estatística de acordo com o teste HSD de Tukey (p<0,05).

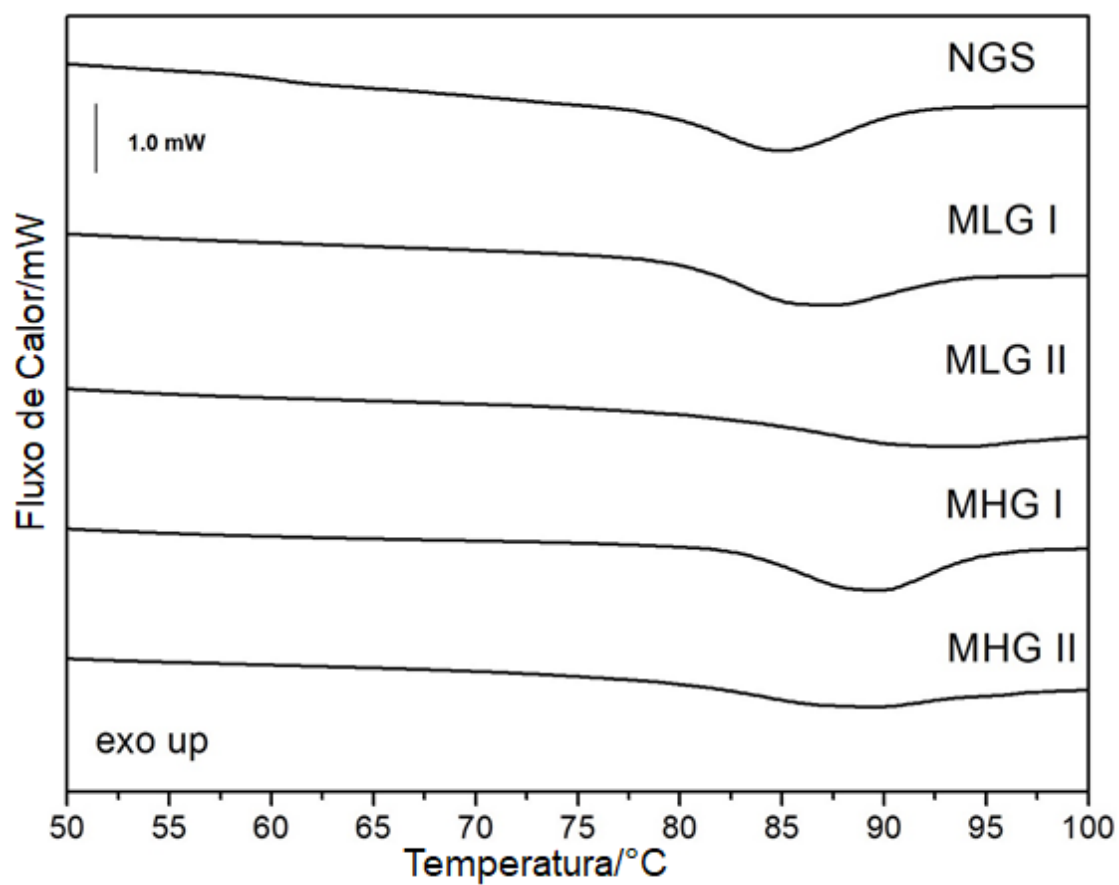
*Teor de amilose realizado por método potenciométrico de interação com iodo (n = 2), descrito como média.

Figura 20 – Curvas de DSC das amostras de amido de gengibre nativo e modificadas por solução de HCl em água.



Fonte: autor.

Figura 21 - Curvas de DSC das amostras de amido de gengibre nativo e modificadas por solução de HCl em metanol.



Fonte: autor.

Comparando os resultados do amido de gengibre nativo com amidos convencionais, observa-se que o amido de gengibre apresenta uma temperatura de início de evento de gelatinização muito mais elevada que os demais, se aproximando das propriedades do amido de milho com alto teor de amilose (Lin *et al.*, 2012). A hipótese para estes valores é pela integridade estrutural do amido de gengibre, possível formação de complexos de amilose-lipídio e elevado teor de amilose (Lin *et al.*, 2015). Outra possível influência é o padrão de difração do mesmo, conforme será posteriormente descrito neste trabalho.

Infere-se, com os resultados descritos, um aumento da T_0 após modificação: quão mais severa, maior o aumento. Nos casos de modificação com solução de maior concentração, exceto na amostra MHG II, em que o valor se apresentou superior somente a amostra nativa, ocorreu o maior acréscimo da temperatura. A T_p e T_c apresentaram um comportamento similar à T_0 , indicando um deslocamento do pico de gelatinização. A variação de entalpia do evento de gelatinização, entretanto, apresentou uma grande variação. O nativo, como esperado, mostrou maior variação de entalpia comparando com os demais. A estrutura cristalina do amido nesse caso está intacta, conseqüentemente, requereu mais energia para que o desenovelamento das moléculas ocorra e para que os biopolímeros sejam lixiviados, para então formação do gel (Sodhi *et al.*, 2013). Conforme modificação, o comportamento dos picos de gelatinização mudaram drasticamente. Nas amostras com água como solvente, houve uma severa diminuição na altura dos picos, causada pelo ataque ácido na estrutura do amido. Evidenciou-se que quanto maior a concentração da solução, maior a diminuição, até a formação de picos muito pouco expressivos, conforme ilustrado no gráfico, com ênfase na amostra WLG II.

Nas modificações com metanol como solvente, o comportamento foi similar. Houve diminuição dos picos, evidenciado pelo menor valor de ΔH , embora estatisticamente superiores aos das modificações com ácido em água. Nas amostras de concentração menor, a definição do pico foi superior, comparado a água. Nas amostras de concentração maior, todavia, observou comportamento similar, com a drástica redução na amplitude do pico de gelatinização. Assume-se que o mecanismo de modificação com solvente alcoólico predomina no interior do grânulo de amido, além do fato de ter

removido, talvez, um excesso de lipídio, causando assim uma redução dos complexos de AM+L, facilitando a gelatinização do mesmo. É de interesse verificar o DP destas amostras a fim de determinar o quão intensa foi a hidrólise nas cadeias glicosídicas. Outro ponto foi a temperatura final da análise, de 100 °C, impossibilitando a visualização do término do pico de gelatinização da amostra MLG II.

A redução da energia requerente para o processo de gelatinização do amido de gengibre pode ser algo de interesse em sua aplicação, já que o mesmo precisará de condições menos drásticas, especialmente de interesse em processos de grande escala. Em contrapartida, o aumento de temperatura do fenômeno de gelatinização pode não ser de interesse para uso industrial, caso o material seja, de fato, usado em forma de pasta. Caso a gelatinização do amido não seja o objetivo do processo, as modificações são favoráveis pelo deslocamento do pico de formação de pasta.

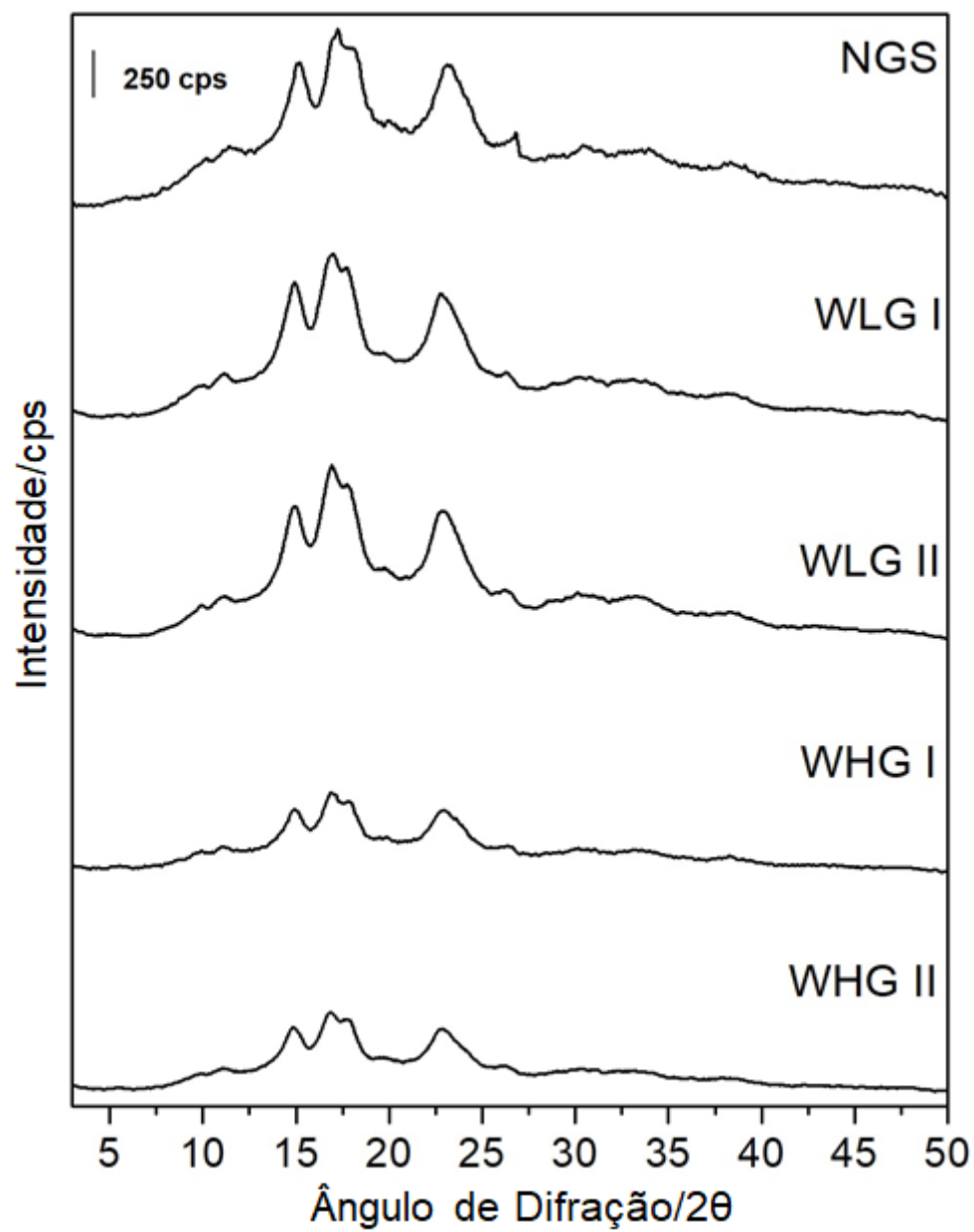
Observando os valores obtidos pela determinação do teor de amilose, ressalta-se o valor elevado do amido de gengibre nativo, conforme discutido anteriormente. Após as modificações, observou-se uma diminuição no teor, atribuído ao ataque preferencial do ácido na região amorfa do amido, constituída, principalmente, de amilose. Nas modificações com água como solvente, a diminuição foi considerável, sendo nas maiores concentrações observado o menor valor de teor de amilose. Com o maior tempo de reação, entretanto, a diminuição não foi tão elevada, especialmente no caso dos amidos modificados com água. Hipotetiza-se que ocorreu uma hidrólise, também, na AP do amido, balanceando, assim, a porcentagem de AM, enquanto que em reações de menor tempo, a prioridade do ataque manteve-se na AM. Nos casos de modificação com metanol como solvente, houve uma diminuição nos valores observados, como esperado, mas a amostra MLG I apresentou um valor bastante similar ao da amostra nativa. Uma explicação é a possibilidade de uma modificação interna, priorizando, assim, a porção cristalina dos grânulos. Em concentrações maiores, observou-se as maiores diminuições no AM%, podendo, assim, ser considerado a influência do valor de lipídios nos resultados obtidos, já que, pela modificação com solvente alcoólico, a remoção destes é superior. Dutta *et al.* (2011) relataram, após um estudo de modificação com solução ácida-alcoólica em

amido de semente de jaca, uma diminuição da amilose do amido quando o tempo de modificação é reduzido, enquanto em tempos maiores, o valor aumenta. Os autores hipotetizaram que iniciou-se o processo com um ataque rápido na amilose presente no grânulo e, após algum tempo de processo, a fração de amilopectina foi, também, hidrolisada.

5.4 Difratometria de Raios X

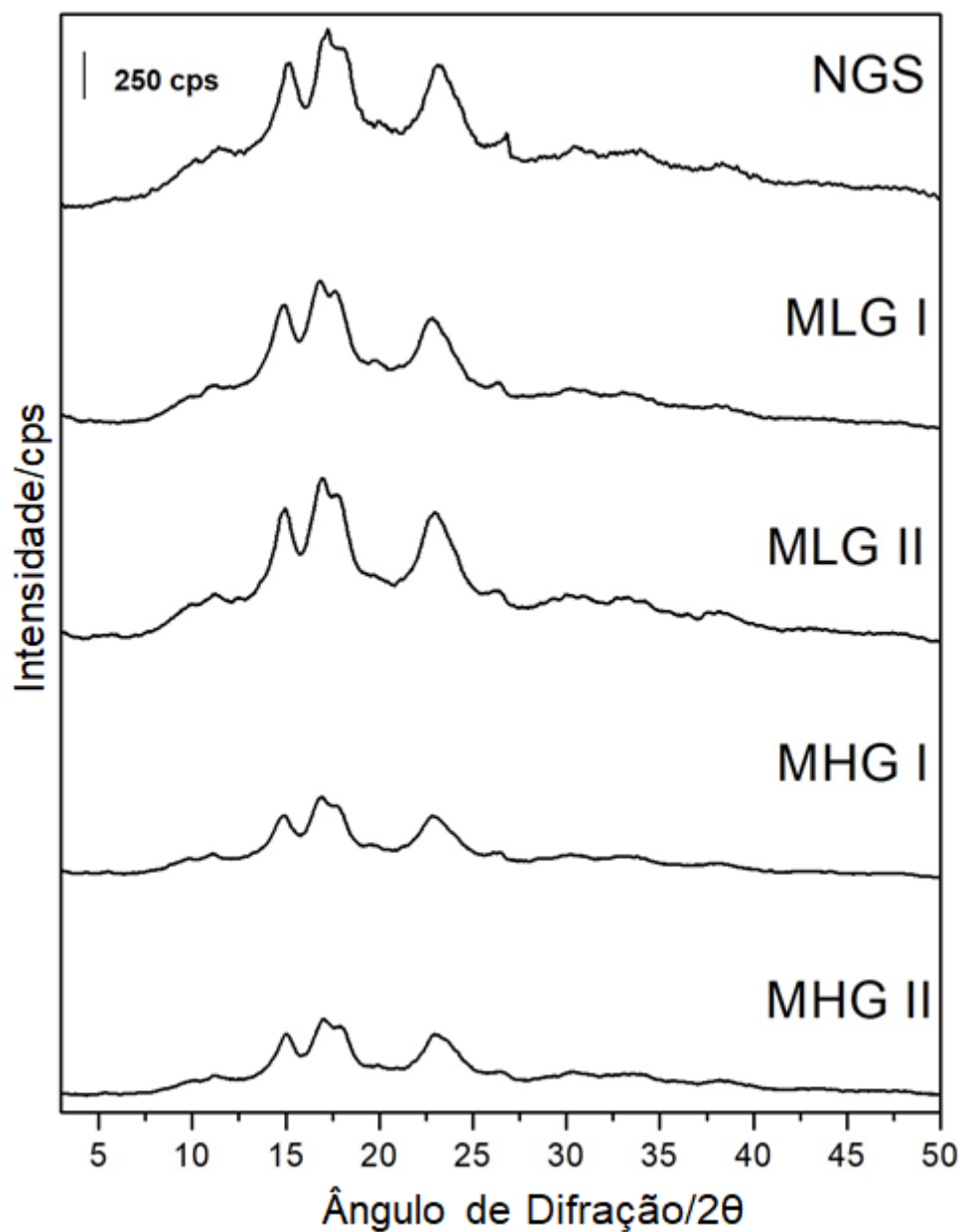
Com a realização das análises e tratamento dos resultados, observou-se um comportamento similar entre as amostras, principalmente no ângulo de difração dos picos. As Figuras 21 e 22 correspondem aos difratogramas das amostras de amido de gengibre modificadas por solução ácida em água e em metanol, respectivamente, sendo estas, representações da repetição que mais se aproxima da média dos resultados.

Figura 22 – Difratoograma de raios X das amostras de amido de gengibre nativo e modificadas em solução de ácido clorídrico em água.



Fonte: autor

Figura 23 – Difrátogramas de raios X das amostras nativa e modificadas por solução de ácido clorídrico em metanol.



Fonte: autor

Pode-se observar, pelas Figuras 21 e 22, que o padrão de difração do NGS é de tipo A, devido à ausência de um pico em 5°, um pico simples em 15°, pico duplo em 17° e 18°, além de um pico simples em 23°. Sukhija, Singh e Riar (2016) e Vieira e Sarmento (2008), trabalhando com amido de gengibre, também concluíram este mesmo tipo de difração em seus trabalhos. Braga, Moreschi e Meireles (2006), entretanto, relataram padrão de difração tipo C no amido de gengibre, devido a observação de pico em 5°. Após modificação, o perfil de

cristalinidade do amido não alterou de forma significativa. Houve, entretanto, uma diminuição na amplitude dos picos no caso das amostras modificadas pelo maior tempo, se comparado com as outras. Hipotetisa-se que o processo de hidrólise por tempo prolongado pode ter danificado as cadeias do amido, diminuindo assim a organização cristalina do mesmo. Chang, Lin e Lii (2004) não observaram variação no tamanho dos picos de cristalinidade do amido de milho ceroso modificado em solução de ácido clorídrico, com uma concentração menor (0,36%) e maior (1,39%), em etanol. Bhandari, Sodhi e Chawla (2016), na modificação de amido de feijão-de-corda (*Vigna unguiculata*) com solução metanólica acidificada com HCl, observaram um aumento de cristalinidade após modificação, porém, com o aumento da dosagem de ácido (concentrado) para 40 mL, foi observado decréscimo nos picos. Evidencia-se o efeito da concentração e tempo nos picos de cristalinidade do amido.

Pelos resultados de RC, descritos na Tabela 8, é possível observar um comportamento esperado. A cristalinidade relativa do amido nativo apresentou um valor menor do que as amostras modificadas. O motivo é pela própria hidrólise, pois, em geral, o ataque dos íons hidrônios são preferenciais nas regiões amorfas do amido, aumentando assim a razão entre partes cristalinas pela área total, ou seja, a cristalinidade relativa. Os maiores valores foram encontrados nas modificações WLG II, WHG I, MHG I e MHG II. Assume-se que quanto mais drásticas foram as modificações, maior o RC, com exceção da amostra WHG II, em que houve uma pequena diminuição do valor. As modificações com água como solvente apresentam um valor maior de RC em relação às com metanol. Assume-se que os valores são resultados de um balanceamento, em diferentes proporções, da parte amorfa e da parte cristalina do grânulo de amido, sendo que a modificação WHG II, provavelmente, degradou a parte cristalina do grânulo, também, resultando em um valor menor.

5.5 Propriedades de pasta por RVA

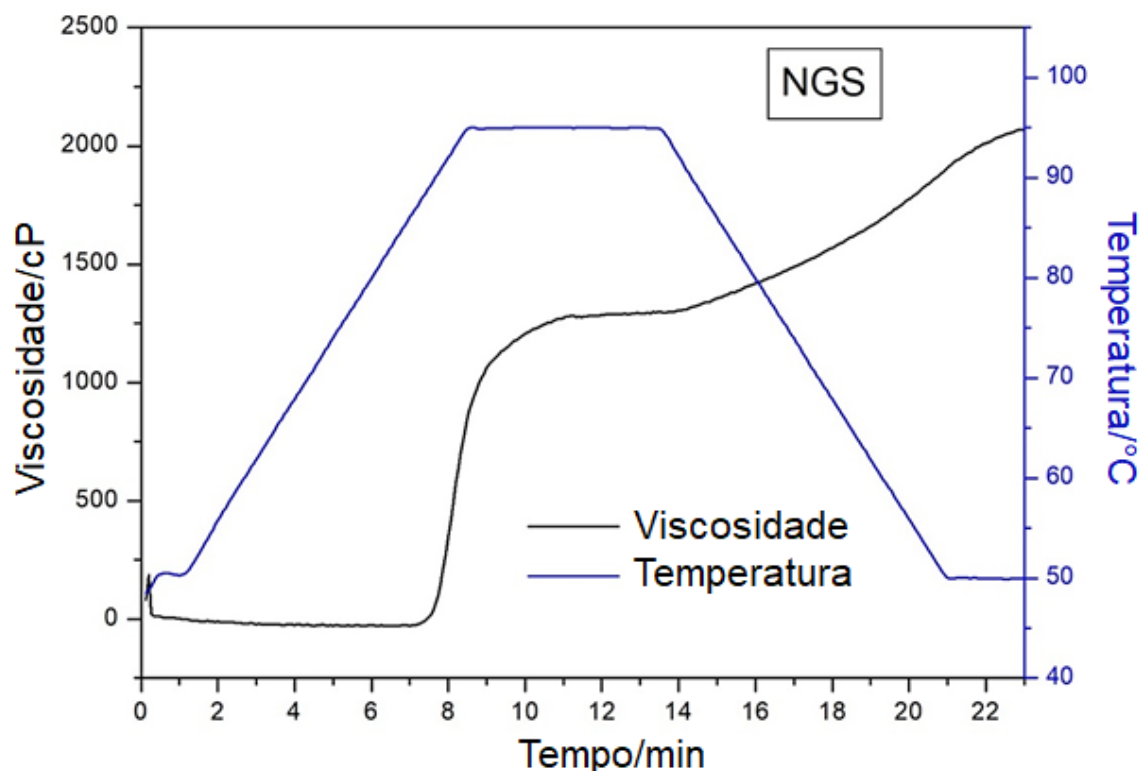
A fim de elucidar o comportamento de pasta do amido, realizou-se análises de RVA. A Tabela 9 conta com os resultados da amostra de gengibre nativo e a Figura 24, consta a representação gráfica da análise.

Tabela 9 – Resultados de RVA da amostra de gengibre nativo.

Propriedade	
PV/mPa.s	1280
Trough/mPa.s	1298
Breakdown/mPa.s	-18
FV/mPa.s	2070
Setback/mPa.s	772
Pt/min	11,13
pT/°C	92,43

Onde: PV – viscosidade de pico;
 FV – viscosidade final;
 Pt – tempo de pico;
 pT – temperatura de empastamento.

Figura 24 – Representação gráfica da análise de RVA da amostra de amido de gengibre nativo.



A curva com coloração preta representa a viscosidade da solução em função do tempo e a curva com coloração azul, a temperatura do sistema em função do tempo.

Fonte: autor.

Observando os resultados, ressalta-se uma elevada viscosidade de pico, podendo, esta, indicar uma boa retenção de água do material (Sekine, 1996). Observa-se que após o processo de formação de pasta, a viscosidade final é maior que a viscosidade de pico, um comportamento já observado para este tipo de amido (Braga, Moreschi e Meireles, 2006). O valor elevado de *Setback* corresponde a uma, de igual magnitude, tendência a retrogradação do material, ou seja, uma elevada tendência de liberação de água após a pasta de amido sofrer resfriamento (Wang *et al.*, 2015). Ressalta-se, também, o elevado valor de temperatura de empastamento do amido, se comparado aos amidos convencionais, como milho (Sukhija, Singh e Riar, 2016). Estas características, observadas com auxílio de RVA, são de fundamental importância na busca de uma aplicação ao amido pois direcionam sua utilização, por exemplo, como espessante, caso apresente uma viscosidade elevada em determinada faixa de temperatura além de demonstrar a tendência de retrogradação do mesmo, ainda

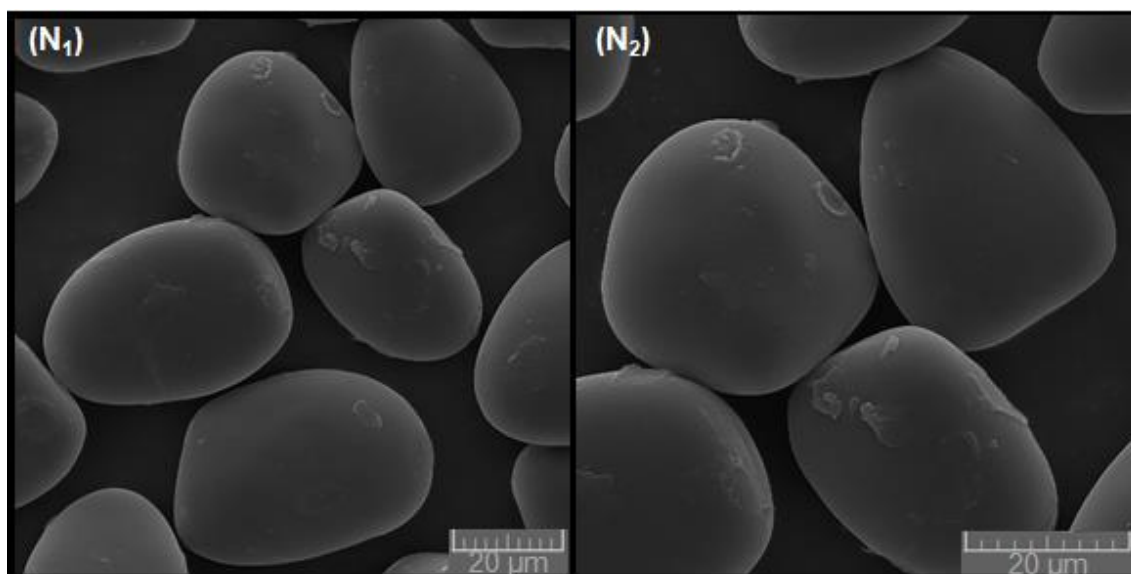
que em condições aceleradas, como é o caso da rampa de resfriamento utilizada. Em termos de produto acabado, as propriedades de pasta do amido ajudam no esclarecimento da vida de prateleira, aceitabilidade e até valor nutricional, considerando o índice glicêmico do produto (Wang e Copeland, 2013).

No caso dos amidos modificados, não houve formação de pasta durante a análise. Usualmente, os resultados da análise de RVA corroboram com o pico de gelatinização obtido por DSC. Neste caso, ocorreu um comportamento completamente diferente. Assume-se que a modificação ácida, tanto utilizando água e metanol como solvente, causou uma destruição na estrutura química do amido, aumentando sua solubilidade em água, impossibilitando, assim, a formação de pasta. Como a suspensão de amido utilizada no RVA é de menor concentração (5% amido:água, em peso) do que a utilizada no DSC (25% amido:água, em peso), justifica a formação de picos de gelatinização na última técnica e a ausência dos mesmos na primeira. Oliveira *et al.*, 2014, realizaram modificação com HCl em amidos de milho ceroso, com concentração de 0,15 N. Mesmo com uma concentração muito inferior, observou-se resultados similares no RVA, em que o pico de gelatinização do amido foi, praticamente, destruído. Cavallini, Célia e Franco (2010) realizaram uma modificação dupla em amido de mandioca com tratamento ácido-álcool, solução de etanol com 0,36% de HCl, e com o uso de moinho de bola. Novamente, foi observado o mesmo comportamento no RVA: uma drástica redução no pico de viscosidade. Os autores confirmam que após o ataque ácido no amido, tanto amilose quanto amilopectina foram parcialmente hidrolisadas, resultando em mudanças estruturais.

5.6 Morfologia e Tamanho por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Canhão de Emissão de Campo

De acordo com Jane *et al.* (1994), num estudo da microscopia de 54 tipos diferentes de amido, que apesar de considerado um dizer popular, o formato do grânulo do amido é, muitas vezes, similar à forma do material originário. Não é o caso do amido de gengibre, como relatado na Figura 25.

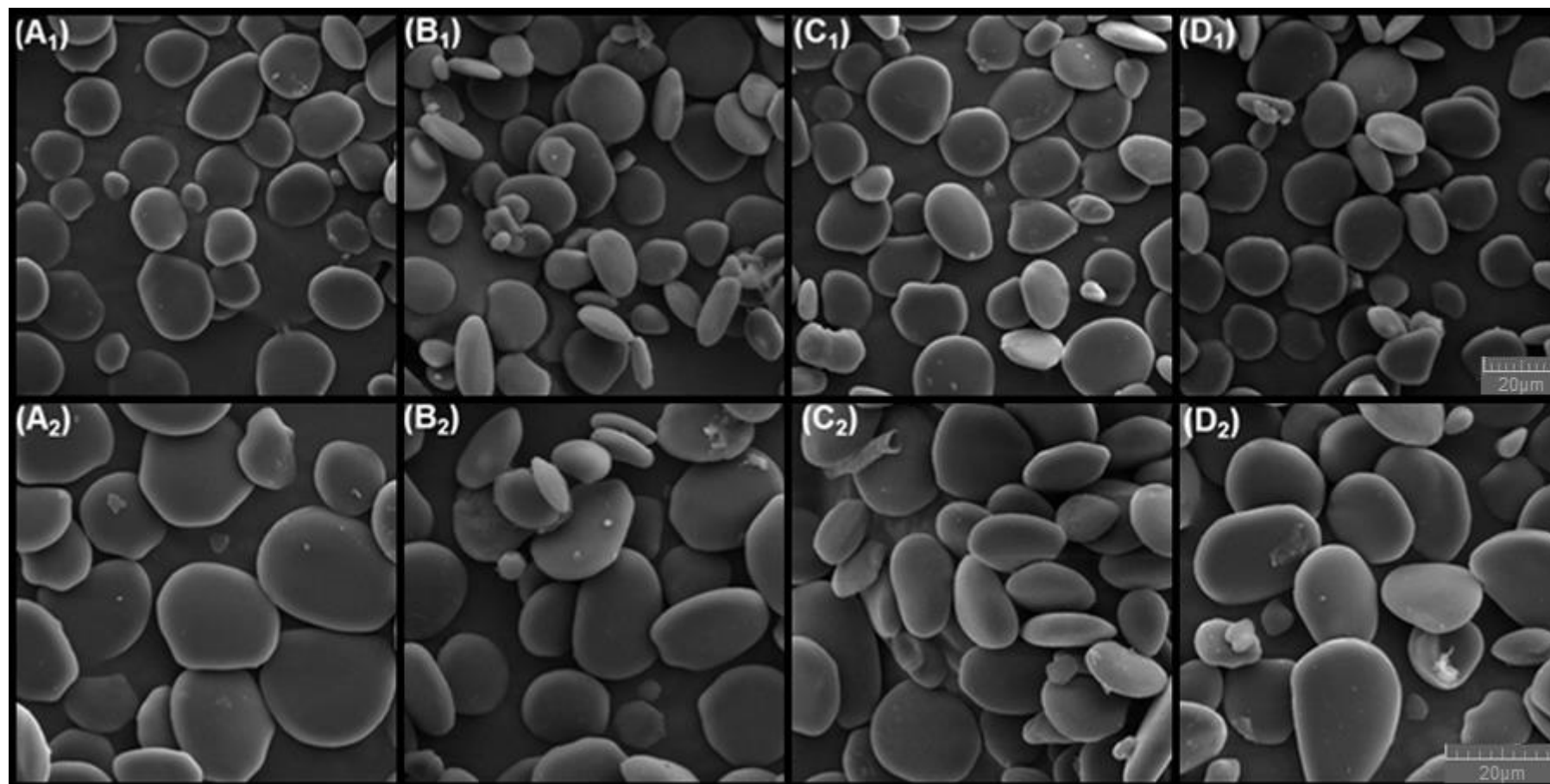
Figura 25 – Imagens de MEV-EC da amostra de amido de gengibre nativo, em diferentes ampliações (N₁ – 2.000x, N₂ – 3.000x).



Fonte: autor.

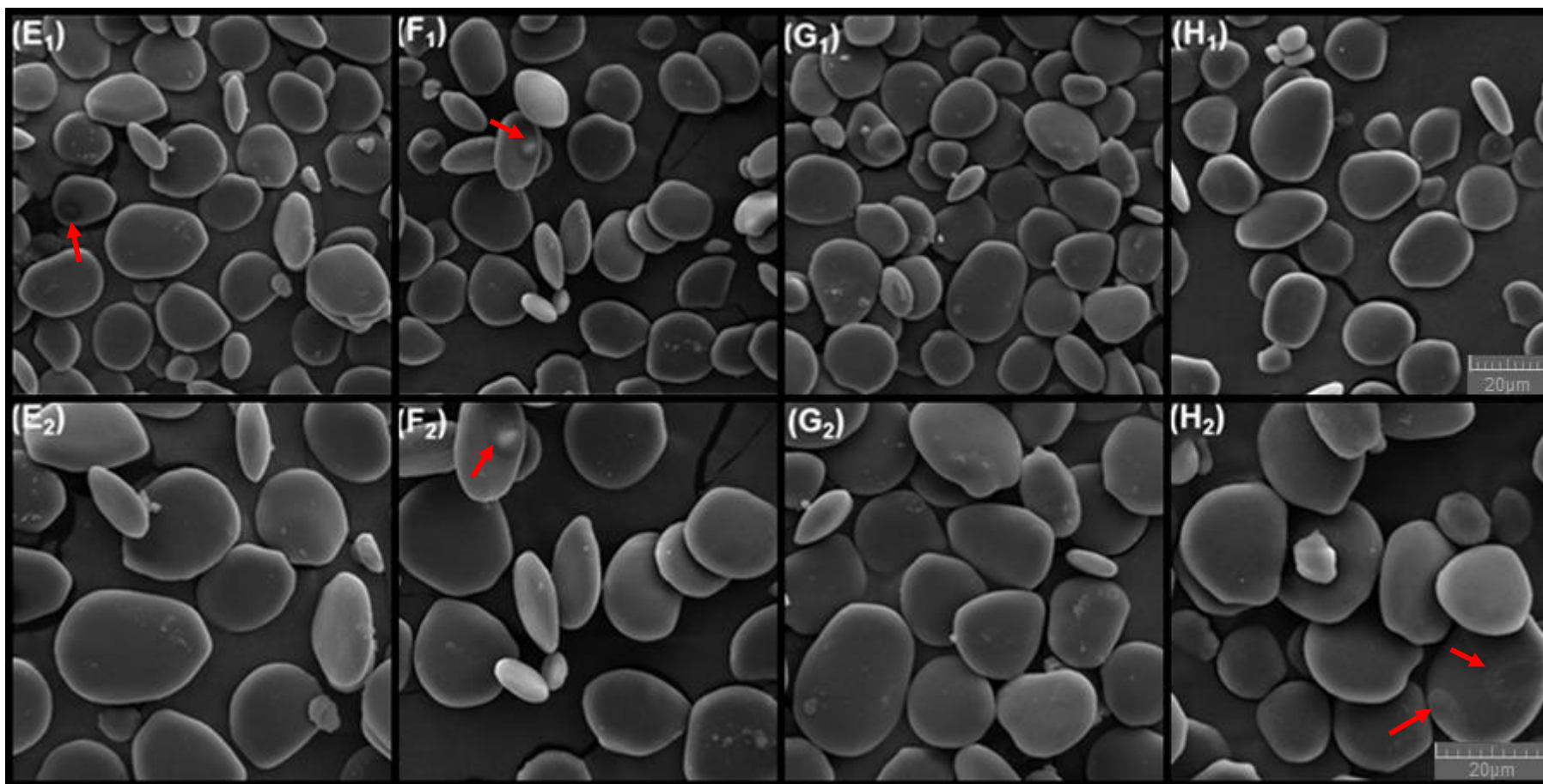
O formato, como observado pela figura, é de disco ovoide, com uma superfície regular. De acordo com os mesmos autores, o tamanho dos grânulos deste material varia de 15 a 60 µm no eixo maior e 10 a 30 µm, no eixo menor. Madeneni *et al.* (2011) reportaram que o formato dos grânulos de amido de gengibre, também, possuem formato de discos com aspecto oval, variando de $22,5 \pm 3,5$ µm de comprimento, $16,9 \pm 4,8$ µm de largura e 3,0 µm de espessura. Observou-se neste trabalho, valores similares em todos os casos, variando de $27,38 \pm 5,96$, $14,24 \pm 3,49$ µm e $2,96 \pm 0,68$, de comprimento, largura e espessura, respectivamente. Mesmo corroborando com literatura, o valor de espessura é questionável, pois somente os grânulos em posição adequada foram medidos nas imagens de microscopia, resultando assim em um *n* inferior e a possibilidade de grânulos em diferentes ângulos alterarem o resultado. As imagens 25 e 26 correspondem às imagens de microscopia das amostras de amido de gengibre modificado por solução ácida em água e solução ácida em metanol, respectivamente. As figuras apresentadas de cada amostra são as repetições que mais se aproximam da média dos resultados.

Figura 26 – Imagens de MEV-EC das amostras de amido modificados em solução ácida aquosa, com diferentes ampliações (1 – 2.000x, 2 – 3.000x), das amostras: A – WLG I, B – WLG II, C – WHG I, D – WHG II.



Fonte: autor.

Figura 27 – Imagens de MEV-EC das amostras de amido modificado com solução ácida metanólica, com diferentes ampliações (1 – 2.000x, 2 – 3.000x), das amostras: E – MLG I, F – MLG II, G – MHG I, H – MHG II.



Setas vermelhas apontam porosidades encontradas nas imagens.

Fonte: autor.

Pelas imagens de microscopia, observa-se que as modificações alteraram a superfície granular do amido de gengibre. Relata-se um aumento da presença de corpos estranhos, grânulos com aspecto danificado, algumas superfícies rugosas, fusão de grânulos e, especialmente no caso das modificações em solução de metanol, além destes, observa-se a formação de partes afundadas no grânulo, indicadas por setas vermelhas na Figura 27. Além destas particularidades, os grânulos observados apresentam o mesmo formato de disco, com uma leve transição de ovoide para circular, no caso das amostras modificadas, tamanhos heterogêneos e espessura similar ao nativo.

Comparando com os resultados de Dutta *et al.* (2011) na modificação de amido de jaca (*Artocarpus heterophyllus* Lam.) utilizando solução ácida-alcoólica de ácido clorídrico em metanol, em uma situação de pouco tempo, na concentração de 5,0 N, e outra, em longo tempo, em concentração de 1,0 N, observa-se que a degradação dos grânulos, naquele caso, foi mais acentuada. Os grânulos de amido de jaca hidrolisados, no trabalho citado, apresentaram rachaduras e outros sinais de degradação, sendo que em amostras de maior intensidade de modificação, perderam sua morfologia nativa. As concentrações e tempo de utilizadas na modificação do amido de gengibre neste trabalho são intermediárias aos usados por Dutta *et al.* (2011)/pelos autores citadores anteriormente. Era esperada uma degradação de maior intensidade, mostrando uma certa resistência do amido de gengibre a modificações ácidas, tanto em solvente convencional (água) quanto metanol.

A fim de quantificar o tamanho dos grânulos, realizou-se a medições dos mesmos, com os resultados descritos na Tabela 10.

Tabela 10 – Resultados de comprimento e espessura dos amidos de gengibre nativo e modificados.

Amostra	Comprimento (μm)	Largura (μm)	Espessura (μm)
NGS	27,38 $\pm$ 5,96 ^a	14,24 $\pm$ 3,49 ^c	2,96 $\pm$ 0,68
WLG I	21,95 $\pm$ 2,83 ^b	17,89 $\pm$ 0,80 ^a	2,73 $\pm$ 0,52
WLG II	21,12 $\pm$ 2,40 ^b	17,79 $\pm$ 1,15 ^b	2,99 $\pm$ 0,62
WHG I	21,30 $\pm$ 2,39 ^b	17,36 $\pm$ 1,18 ^b	3,04 $\pm$ 0,48
WHG II	21,15 $\pm$ 2,99 ^{bc}	17,73 $\pm$ 1,51 ^b	2,83 $\pm$ 0,57
MLG I	21,27 $\pm$ 3,77 ^b	17,49 $\pm$ 1,15 ^b	2,79 $\pm$ 0,45
MLG II	20,06 $\pm$ 2,10 ^c	17,15 $\pm$ 1,32 ^{bc}	2,59 $\pm$ 0,66
MHG I	19,99 $\pm$ 2,07 ^c	17,13 $\pm$ 0,96 ^b	3,13 $\pm$ 0,72
MHG II	21,09 $\pm$ 2,58 ^b	16,47 $\pm$ 0,97 ^c	2,87 $\pm$ 0,23
Levene	0,0572	0,0624	0,000209
ANOVA	>0,00001	>0,00001	—

Amostras descritas como Mediana $\pm$ IIQN. Comprimento representa a medição do maior diâmetro do grânulo, enquanto Largura, menor.

Normalidade calculada pelo teste de Levene, apresentando um p-value > 0,05 para todas as amostras.

Comprimento X e Y com um n = 150, e espessura com um n = 60. Valor demarcado em vermelho representa a rejeição da hipótese nula (H_0) e aceite da hipótese alternativa (H_1), significando que os valores de espessura são heteroscedásticos.

ANOVA realizada nas médias das amostras com alfa de 0,05. Como os valores de espessura se apresentaram heteroscedásticos, escolheu-se por não realizar teste de comparação de médias.

Letras diferentes nas mesmas colunas representa diferença estatística de acordo com o teste de Fisher ($p < 0,05$).

O amido nativo apresentou um tamanho mais elevado em ambos os casos, sugerindo que, provavelmente, as modificações alteraram o tamanho no grânulo, seja destruindo a superfície ou fazendo os grânulos desincharem. Como citado anteriormente, os resultados de Madeneni *et al.* (2011) corroboram com os valores medidos. Comparando os resultados do amido nativo com os hidrolisados, observa-se que as modificações causaram uma diminuição do comprimento em todas as amostras, se relacionadas com o amido nativo. A explicação desse fenômeno se dá pela diminuição das cadeias que compõem o amido após hidrólise. Quão mais intensa a hidrólise, maior a redução, conforme mostrado pelos dados.

No caso das amostras modificadas em solução ácida com metanol, a diminuição foi ainda maior. Nestes casos, o que pode ter ocorrido é uma hidrólise preferencial nas partes internas do grânulo, causando assim uma desidratação

do mesmo, reduzindo o tamanho. No caso da largura, o comportamento observado foi o inverso: o amido nativo apresentou o menor valor, enquanto as amostras modificadas, o maior. Uma hipótese é que com a modificação ácida, houve uma aproximação entre tamanhos maiores e menores (comprimento e largura), observado pelos dados e, através das microimagens, pela transição de grânulos de formato ovoide para formato circular. Outra possibilidade é que grânulos de tamanho pequeno possam ter sido eliminados pelo processo de hidrólise, observado pela menor amplitude nos valores descritos dos amidos modificados, em contrapartida ao elevado IIQN da amostra nativa. Tanto nos valores de comprimento quanto largura foi observado um elevadíssimo IIQN na amostra nativa, podendo corroborar com essa hipótese. Assume-se uma certa robustez com os dados representados por mediana, já que este método de representação utiliza os valores centrais das distribuições de valores. Consequentemente, para justificar tais observações, é provável a associação destas duas hipóteses descritas: uma redução dos tamanhos elevados e uma menor frequência de observação dos valores diminutos.

Devido a pequena amostragem, não é possível chegar numa conclusão fidedigna, especialmente na medição de espessura, pois os dados foram obtidos usando, simplesmente, as amostras que ficavam em uma posição vertical nas imagens. Independentemente, é possível, com os resultados, observar o comportamento dos grânulos na forma nativa e nas subsequentes modificações. Como observado pelos resultados e pela estatística, o IIQN é bem elevado. Isso se dá pela plethora de tamanhos, tipos de grânulos, posicionamento dos grânulos além de uma amostragem que pode ser melhorada.

5.7 Considerações Finais

A extração e caracterização do amido de gengibre mostrou a presença de um insumo com possíveis utilizações dado suas propriedades diferenciadas, como elevada temperatura de gelatinização, elevada tendência a retrogradação, temperatura de estabilidade térmica alta. Com as modificações, algumas destas propriedades foram alteradas, entretanto, outras foram, de certa forma, aprimoradas. A ausência de formação de pasta nos amidos hidrolisados,

observada por RVA, denota uma drástica alteração na estrutura do material, possivelmente devido ao aumento de solubilidade. A alteração dos picos de gelatinização, observado por DSC, caracteriza uma maior facilidade de transformar em pasta o material, mesmo com aumentos de temperatura de início de evento.

Observando os resultados de DRX, é evidente o efeito dos diferentes tempos de modificação, dado a diminuição da intensidade dos picos de cristalinidade. O efeito da concentração é observado pela variação da entalpia de gelatinização, pelo DSC, tamanho dos grânulos, por MEV, e valor de cristalinidade relativa, por DRX, diminuindo o valor de ΔH , diminuindo o tamanho dos grânulos e aumentando a cristalinidade relativa, respectivamente. Quanto maior a concentração de solução utilizada, maior o efeito na degradação das cadeias biopoliméricas, expressado pela variação das propriedades citadas. A utilização de metanol como solvente teve como principal efeito a possibilidade de uma modificação em regiões internas dos grânulos, causada pela formação de íons hidrônios no interior dos mesmos com auxílio das próprias moléculas de hidratação presentes no amido, evidenciado pela formação de poros nas imagens de MEV e diminuição do tamanho, associada a remoção de água do grânulo. Relata-se, também, a formação de picos de gelatinização com maior nitidez nos casos da utilização de ácido de baixa concentração em metanol, sugerindo uma modificação de menor intensidade nestes casos ou o próprio aprimoramento da estrutura pela remoção do excesso de lipídios. Entretanto, observou uma similaridade, até estatística, nas amostras de diferentes solventes. Este fato pode ser explicado pela própria quantidade de água presente na solução de ácido-metanol, dado que o HCl, mesmo sem sua forma concentrada, apresenta em torno de 60% (massa/massa) de água em sua composição e a umidade presente no solvente metanol.

Pelos resultados obtidos, denota-se uma similaridade estatística, nas amostras de diferentes solventes. O comportamento observado nos casos em que metanol foi utilizado como solvente na modificação foi que a degradação foi de menor intensidade. A concentração teve o efeito esperado, em que quão maior, mais drásticos foram os efeitos das modificações. O maior tempo de modificação causou uma diminuição na intensidade dos picos de cristalinidade.

Tendo em vista as mudanças das propriedades após modificação ácida, é possível inferir diferentes aplicações para o material, se comparado ao amido nativo. Pela formação de uma pasta com elevada viscosidade em altas temperaturas, é possível propor a utilização do amido de gengibre nativo como espessante para produtos que necessitam de processos de elevada temperatura, produtos que devem passar por processo de esterilização ou até na aplicação na elaboração de bioadesivos, já que o amido de gengibre apresenta uma elevada estabilidade térmica (Tetchi *et al.*, 2011; Zhang *et al.* 2014). Após modificação, sugere-se a aplicação como substituinte de lipídeos na formulação de maionese, como demonstra os resultados de Chun *et al.* (1997), na manufatura de placas de gipsita ou preparação de doces de goma a base de amido, de acordo com Solarek (1987, *apud* Hoover, 2000).

6. CONCLUSÃO

Em vista dos resultados obtidos, entende-se que a extração de amido dos rizomas do gengibre foi bem sucedida com um rendimento similar a outros autores. Entretanto, a fim de manter o *status quo* de amido orgânico, através da utilização de extração aquosa, aumentou as impurezas carregadas do material vegetal para o amido. Pela caracterização físico-química, verificou-se o ponto anterior: um elevado teor de lipídios. Processos posteriores de purificação seriam recomendados para plena utilização do material.

Após modificações, foi observado uma taxa de recuperação elevada, exceto nas amostras com solvente metanol, associado com maior separação das impurezas do material.

Pela análise térmica, verificou temperaturas elevadas na estabilidade térmica e parâmetros de gelatinização do amido nativo. Com modificações, verificou uma diminuição da estabilidade térmica, aumento de cinzas, deslocamento positivo no pico de gelatinização e diminuição drástica na entalpia de gelatinização. Ressalta as modificações com metanol, apresentando picos mais definidos, indicando uma maior preservação da integridade estrutural dos grânulos. O teor de amilose diminuiu após hidrólise, corroborando com a direcionalidade dos ataques do ácido na parte amorfa do material. Nas modificações de maior tempo, observa-se um aumento do teor de amilose (AM%) em relação as outras modificações, resultante de uma degradação, numa etapa posterior de reação, de moléculas de AP, balanceando, assim, o AM%.

Pelas análises de DRX, observou-se padrão de difração tipo A em todas as amostras, além de um aumento da cristalinidade relativa, característico de modificações ácidas dado o ataque preferencial de AM. Quão mais severa as condições, menor o aumento. Pelos difratogramas, observa uma elevada diminuição da intensidade dos picos nas modificações de tempo prolongado, evidenciando a degradação da porção cristalina do amido. RVA do amido nativo evidenciou elevada temperatura de pasta, corroborando com DSC, e viscosidade final, resultando em um valor de *setback* elevado. Este, por sua vez, representa uma elevada tendência de retrogradação, direcionando, assim, sua possível

utilização. As 24 amostras de amido modificado não apresentaram comportamento de pasta, resultando na formação de uma dispersão de amido. A hipótese para este comportamento é o aumento da solubilidade do amido modificado, especialmente em solução sob aquecimento. Motivo o qual foi observado pico de gelatinização por DSC e não por RVA, além da elevada sensibilidade do primeiro.

As imagens de MEV demonstraram forma regular de disco oval em todas as amostras, com aumento de imperfeições após modificação. Nas imagens de modificação com solvente metanólico, principalmente em condições mais severas, observou-se a formação de poros, podendo significar uma modificação interna com esse tipo de solvente. Pelas medições de tamanho, mesmo usando uma população elevada em diferentes áreas do material, ainda assim não é a melhor técnica para esta determinação. Evidenciou-se um formato elíptico dos grânulos, com um lado maior e outro menor, além de uma espessura diminuta. Observou-se diferença estatística nos tamanhos, indicando diminuição após modificação. Aumento do tamanho menor, em alguns casos, pode ser causado pelo aumento da similaridade entre tamanho maior e menor.

A maior diferença observada nos solventes utilizados foi uma menor intensidade de modificação por metanol e o fato do mesmo manter a estrutura do pico de gelatinização do amido nas amostras de menor concentração.

Pelas propriedades observadas do amido nativo e modificado, sugere-se, para o primeiro, aplicações em produtos que necessitam de processos de elevada temperatura ou na elaboração de bioadesivos, enquanto, para o último, aplicação como estabilizante coloidal em emulsões ou na formulação de doces de goma a base de amido.

7. REFERÊNCIAS

AI, Y.; JANE, J-L. Gelatinization and rheological properties of starch.

Starch/Stärke, v. 67, p. 213-224, 2015.

AGGARWAL, P.; DOLLIMORE, D. A thermal analysis investigation of partially hydrolyzed starch. **Termochimica Acta**, v. 319, n. 1, p. 17-25, 1998.

AMANI, N' G. G.; TETCHI, F. A.; COULIBALY, A. Propriétés physico-chimiques de l'amidon de gingembre (*Zingiber officinale* Roscoe) de Côte d'Ivoire.

Tropicultura, v. 22, n. 2, p. 77-83, 2004.

AMAYA-LLANO, A. L.; MATINEZ-BUSTOS, F.; ALEGRIA, A. L. M.; ZAZUETA, J. J. Comparative studies on some physico-chemical, thermal, morphological and pasting properties of acid-thinned jicama and maize starches. **Food Bioprocess Technology**, v. 4, p. 48-60, 2011.

ANDRADE, M.M.P.; OLIVEIRA, C.S.; COLMAN, T.A.D.; COSTA, F.J.O.G. Effects of heat-moisture treatment on organic cassava starch. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, p.2115-2122, 2014.

AOAC. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis**. 18th. ed. Gaithersburg. 2005. Revisão 2011.

ARNS, B.; BARZ, J.; RADUNZ, M.; EVANGELHO, J. do A.; PINTO, V. Z.; ZAVAREZE, E. da R.; DIAS, A. R. G. Impacto of heat-moisture treatment on rice starch, applied directly in grain paddy rice or in isolated starch. **LWT – Food Science and Technology**, v. 60, p. 708-713, 2015.

AROCAS, A.; SANZ, T.; FISZMAN, S. M. Clean label starches as thickeners in white sauces. Shearing, heating and freezing/thaw stability. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 2031-2037, 2009.

ATICHOKUDOMCHAI, N.; SHOBSNGOB, S.; CHINACHOTI, P.; VARAVINIT, S. A study of some physicochemical properties of high-crystalline tapioca starch. **Starch/Stärke**, v. 53, p. 577-581, 2001.

BALDWIN, P. M.; ADLER, J.; DAVIES, M. C.; MELIA, C. D.; High-resolution imaging of starch granule surface by atomic force microscopy. **Journal of Cereal Science**, v. 27, p. 255-265, 1998.

BARRERA, G. N.; CALDERÓN-DOMÍNGUEZ, G.; CHANONA-PÉREZ, J.; GUTIÉRREZ-LÓPEZ, G. F.; LEÓN, A. E.; RIBOTTA, P. D. Evaluation of the mechanical damage on wheat starch granules by SEM, ESEM, AFM and texture image analysis. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, p. 1449-1457, 2013.

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

BHANDARI, L.; SODHI, N. S.; CHAWLA, P. Effect on acidified methanol modification on physic chemical properties of Black-eyed pea (*Vigna unguiculata*) starch. **International Journal of Food Properties**, v. 19, n. 12, p. 2635-2648, 2016.

BILIADERIS, C. G. Structural transitions and related physical properties of starch, *apud* BEMILLE, J.; WHISTLER, R. **Starch: chemistry and technology**. New York: Academic, p. 293-372, 2009.

BRAGA, M. E. M.; MORESCHI, S. R. M.; MEIRELES, A. A. Effects of supercritical fluid extraction on *Curcuma longa* L. and *Zingiber officinale* R. starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, p. 340-346, 2006.

BRASIL, Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. Secretaria de Comércio Exterior. **Sistema de Análise das Informações de**

Comércio Exterior via Internet: AliceWeb, 2016. Disponível em:
<<http://aliceweb.mdic.gov.br/>>. Acesso em: 23 de jun. de 2016.

CAMPBELL, C.; GORDON, S.; SMITH, C. L. Derivative Thermoanalytical techniques, instrumentation and application to thermogravimetry and differential thermal analysis. **Analytical Chemistry**, v.31, n.7, p.1188-1191, 1959.

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

CIEŚLA, K.; SARTOWSKA, B. Modification of the microstructure of the filmes formed by gamma irradiated starch examined by SEM. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 118, p. 87-95, 2016.

CHANG, F.; HE, X.; FU, X.; HUANG, Q.; QIU, Y. Preparation and characterization of modified starch granulese with high hydrophobicity and flowability. **Food Chemistry**, v. 152, p. 177-183, 2014.

CHANG, Y-H.; LIN, J-H.; LII, C-Y. Effect of ethanol concentration on the physicochemical properties of waxy corn starch treated by hydrochloric acid. **Carbohydrate Polymers**, v. 57, p. 89-96, 2004.

CHANG, Y-H.; LIN, J-H.; CHANG, S-Y. Physicochemical properties of waxy and normal corn starches treated in different anhydrous alcohols with hydrochloric acid. **Food Hydrocolloids**, v. 20, p.332-339, 2006.

CHAVES, F. C. M.; FIGUEIRA, G. M.; PRAL, Y. M.; CRAVEIRO, E. R.; VAZ, A. P. A. Avaliação agrônômica e caracterização química de acessos de gengibre (*Zingiber officinale*) nas condições de Manaus, AM. **Horticultura Brasileira**, v. 30, p. 805-809, 2012.

CHUN, J.; LIM, S.; TAKEDA, Y.; SHOKI, M. Properties of high-crystalline rice amyloextrins prepared in acid-alcohol media as fat replacers. **Cereal Foods World**, v. 42, n. 10, p. 813-819, 1997.

COLMAN, M. D.; LAZZAROTTO, S. R. S.; LAZZARATTO, M.; HANSEL, F. A.; COLMAN, T. A. D.; SCHNITZLER, E. Evolved gas analysis (TG-DSC-FTIR) and (Pyr-GC-MS) in the disposal of medicines (aceclofenac). **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 119, p. 157-161, 2016.

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

DE KEYSER, W. L. Diferential Thermobalance: a New Research Tool. **Nature**, v. 172, p. 364-365, 1953.

DEBET, M. R.; GIDLEY, M. J. Three classes of starch granule swelling: Influence of surface protein and lipids. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, p. 452-465, 2006.

DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras – materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. **EDIPUCRS**, Porto Alegre, 2007. Disponível em: <<http://www.pucrs.br/edipucrs/online/microscopia.pdf>>. Acesso em 27 de Janeiro de 2016.

DENARI, G.B. **Princípios e aplicações de análise térmica**. Universidade de São Paulo, São Carlos, jul-ago, 2012.

DUTTA, H.; PAUL, S. K.; KALITA, D.; MAHANTA, C. L. Effect of acid concentration and treatment time on acid-alcohol modified jackfruit seed starch properties. **Food Chemistry**, v. 128, n. 2, p. 284-291, 2011.

EL-GHORAB, A. H.; NAUMAN, M.; ANJUM, F. M. A comparative study on chemical composition and antioxidante activity of ginger (*Zingiber officinale*) and

cumin (*Cuminum cyminum*). **Jornal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, p. 8231-8237, 2010.

ELIASSON, A. C. **Starch in Food – Structure**, function and applications. New York: Boca Raton, CRC, p. 58, 2004.

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

FAOSTAT. **International production of ginger in the year of 2013**.

Disponível em: <faostat3.fao.org/>. Acesso em 26 de jun. 2016.

FOX, J. D.; ROBYT, J. F. Modification of starch granules by hydrolysis with hydrochloric acid in various alcohols, and the formation of new kinds of limit dextrans. **Carbohydrate Research**, v. 227, p. 163-170, 1992.

GALLANT, D. J.; BOUCHET, B.; BALDWIN, P. M. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. **Carbohydrate Polymers**, v. 32, p. 177-191, 1997.

GENKINA, N. K.; WIKMAN, J.; BERTOFT, E.; YURYEV, V. P. Effects of structural imperfection on gelatinization characteristics of amylopectin starches with a- and b-type crystallinity. **Biomacromolecules**, v. 8, p. 2329-2335, 2007.

GERARD, C.; COLONNA, P.; BULÉON, A.; PLANCHOT, V. Order in maize mutant starches revealed by mild acid hydrolysis. **Carbohydrate Polymers**, v. 48, p. 131-141, 2002.

GIESBRECHT, E.; PERRIER, M.; WENDLANDT, W. W. Thermal decomposition of the selenites of some rare earth elements. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 34, 1962.

GOESAERT, H.; BRIJS, K.; VERAVERBEKE, W. S.; COURTIN, C. M.; GEBRUERS, K., DELCOUR, J. A. Wheat flour constituents: how they impact bread quality, and how to impact their functionality. **Trends in Food Science & Technology**, v. 16, p. 12-30, 2005.

GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; JOY, D. C.; LYMAN, C. E.; ECHLIN, P.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L.; MICHAEL, J. R. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. 3^a ed., New York: Plenum, p. 1-19, 2003.

GOMER, R. Field Emission and Field ionization. **Harvard University Press**, Cambridge, Massachussets, 1961.

GOZZO, A.M. **Comportamento reológico e térmico de sistemas de amido de amaranto-caseinato de sódio**: efeito da adição de açúcar e tempo de acidificação. Tese de doutorado em Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

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

GUO, Z.; ZENG, S.; ZHANG, Y.; LU, X.; TIAN, Y.; ZHENG, B. The effects of ultra-high pressure on the structural, rheological and retrogradation properties of lotus seed starch. **Food Hydrocollois**, v. 44, p. 285-291, 2015.

HAYTER, A. J. The maximum familywise error rate of Fisher's least significant difference test. **Journal of the American Statistical Association**, v. 81, p. 1001-1004, 1986.

HOOVER, R. Acid-treated starches. **Food Review International**, v. 16, n. 3, 369-392, 2000.

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

INTERNATIONAL STANDARD. Rice - Determination of Amylose content. **ISO 6647:2007**. 1^a ed. Switzerland, 2007.

IONASHIRO, M.; CAIRES, F. J.; GOMES, D. J. C. **Giolito**: Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial. 2^a ed. São Paulo, Brasil: Éspers. p. 6-7, 13-51, 66-159, 2012.

JANE, J-L.; KASEMSUWAN, T.; LEAS, S.; ZOBEL, H.; ROBYT, J. F. Anthology of Starch Granule Morphology by Scanning Electron Microscopy. **Starch/Stärke**, v. 46, n. 4, p. 121-129, 1994.

JANE, J-L.; AO, Z.; DUVICK, S. A.; WIKLUND, M.; YOO, S-H.; WONG, K-S.; GARDNER, C. Structures of Amylopectin and Starch Granules: How are they synthesized? **Journal of Applied Glycoscience**, v. 50, p. 167-172, 2003.

KAINUMA, K.; FRENCH, D. Nægeli amylopectin and its relationship to starch granule structure. I. Preparation and properties of amylopectins from various starch types. **Biopolymers**, v. 10, n. 9, p. 1673-1680. 1971.

KARIM, A. A.; NORZIAH, M. H.; SEOW, C. C. Methods for the study of starch retrogradation. **Food Chemistry**, v. 72, p. 9-36, 2000.

KAUR, L.; SINGH, J.; SINGH, N. Effect of cross-linking on some properties of potato starch. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, n. 12, p. 1945-1954, 2006.

KAUR, M.; OBEROI, D. P. S.; SOGI, D. S.; GILL, B. S. Physicochemical, morphological and pasting properties of acid treated starches from different botanical sources. **Journal of Food Science and Technology**, v. 48, n. 4, p. 460-465, 2010.

KERR, P. F.; KULP, J. L. Multiple Differential Thermal Analysis. **The American Mineralogist**, v. 33, p. 387-419, 1948.

KHAIRULLIN, I. K. Adhesive-melts-the most dynamically developing area in world production and consumption of adhesives. **Polymer Science Series D**, v. 6, n. 1, p. 77-81, 2013.

KIRAN, C. R.; CHAKKA, A. K.; AMMA, K. P. P.; MENON, A. N.; KUMAR, M. M. S.; VENUGOPALAN, V. V. Influence of cultivar and maturity at harvest on the essential oil composition, oleoresin and [6] – gingerol contents in fresh ginger from northeast India. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, p. 4145-4154, 2013.

KOKATE, C. K.; PUROPHIT, A. P.; GOKHALE, S. B. **Pharmacognosy**. 39^a ed. Nirali Prakashan, p.408-410, 2007.

LEONEL, M.; SARMENTO, S. B. S.; FERRARI, T. B. Aproveitamento do gengibre (*Zingiber officinale*) de qualidade inferior como matéria-prima amilácea. **Revista de Raízes e Amidos tropicais**, v.1, p.9-18, 2005.

LEONEL, M. Análise da forma e tamanho de grânulos de amidos de diferentes fontes botânicas. **Ciências e Tecnologia de Alimentos**, v. 3, n. 2, p. 579-588, 2007.

LI, W.; BOUZIDI, L.; NARINE, S. S. Current research and development status and prospect of hot-melt adhesives: a review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 20, p. 7524-7532, 2008.

LIN, J-H.; LEE, S-Y.; CHANG, Y-H. Effect of acid-alcohol treatment on the molecular structure and physicochemical properties of maize and potato starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 53, p. 475-482, 2003.

LIN, J-H; LII, C-Y; CHANG, Y-H. Change of granular and molecular structures of waxy maize and potato starches after treated in alcohols with or without hydrochloric acid. **Carbohydrate Polymers**, v. 59, p.507-515, 2005.

LIN, J-H., PAN, C-L., HSU, Y-H., SINGH, H., CHANG, Y-H. Influence of moisture content on the degradation of waxy and normal corn starches acid-treated in methanol. **Food Hydrocolloids**, v. 26, p. 370-376, 2012.

LIN, Q.; FACON, M.; DINGES, J.R.; WATTEBLED, F.; D'HULST, C.; HENNENBIERWAGE, T.A.; MYERS, A.M. Function of isoamylase-type starch debranching enzymes ISA1 and ISA2 in the *Zea mays* leaf. **New Phytologist**, v. 200, n. 4, 2013.

LIN, J-H.; SINGH, H.; CHEN, F-B.; CHANG, Y-H. Changes in swelling and rheological properties of corn starches after acid-methanol degradation. **Food Hydrocolloids**, v. 45, p. 361-368, 2015.

LIU, J.; WANG, B.; LIN, L.; ZHANG, J.; LIU, W.; XIE, J. Functional, physicochemical properties and structure of cross-linked oxidized maize starch. **Food Hydrocolloids**, v. 36, p. 45-52, 2014.

MA, W.P; ROBYT, J.F. Preparation and characterization of soluble starches having different molecular sizes and composition, by acid hydrolysis in different alcohols. **Carbohydrate Research**, v.188, p.283-297, 1987.

MADENINI, M.N; FAIZA, S; RAMASWANY, R; GUHA, M; PULLABHTLA, S. Physico-chemical and functional properties of starch isolated from ginger spent. **Starch/Stärke**, v.63, p.570-578, 2011.

MARCON, M. J. A.; KURTZ, D. J.; RAGUZZONI, J. C.; DELGADILLO, I.; MARASCHIN, M.; SOLDI, V.; REGINATTO, V.; AMANTE, E. R. Expansion properties of sour cassava starch (Polvilho azedo): variables related to its practical application in bakery. **Starch/Särke**, v. 61, p. 716-726, 2009.

MATTHEW, A. G. Future of spice and floral extracts. **Indian Perfumer**, v. 48, p. 35-40, 2004.

MATSUGAMA, L.S. **Caracterização do amido de mandioquinha salsa (*Arracacia Xanthorrhiza*) nativo e modificado por oxidação**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia em Alimentos, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2006.

MENDES, L. M.; BORA, P. S.; RIBEIRO, A. P. L. Propriedades morfológicas e funcionais e outras características da pasta do amido nativo e oxidado da amêndoa do caroço de manga (*Mangifera indica* L.), variedade Tommy Atkins. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 71, n. 1, p. 76-84, 2012.

MIAO, M.; JIANG, B.; ZHANG, T. Effect of pullulanase debranching and recrystallization on structure and digestibility of waxy maize starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, p. 214-222, 2009.

MITIĆ, Z.; STOLIĆ, A.; STOJANOVIĆ, S.; NAJMAN, S.; IGNJATOVIĆ, N.; NIKOLIĆ, G.; TRAJANOVIĆ, M. Instrumental methods and techniques for structural and physicochemical characterization of biomaterials and bone tissue: A review. **Materials Science and Engineering**, v. 79, p. 930-949, 2017.

MORAES, J.; ALVES, F. S.; FRANCO, M. L. C. Effect of ball milling on structural and physicochemical characteristics of cassava and peruvian carrotstarch. **Starch/Stärke**, v. 65, p.200-209, 2013.

MULJANA, F.; PICCHIONI, H. J.; HEERES, L. P.; JANSSEN, B. M. Supercritical carbon dioxide (scCO₂) induced gelatinization of potato starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, p. 511-519, 2009

NÄGELI, W. Beiträge zur näheren Kenntniss der Stärkegruppe. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 173, n. 2, p. 218-227, 1874.

NASHED, G.; RUTGERS, P. P. G.; SOPADE, P. A. The plasticization effect of glycerol and water on the gelatinization of wheat starch. **Starch/Stärke**, v. 55, p. 131-137, 2004.

NELSON, D. L.; COX, M. M. **Lehninger – Principles of Biochemistry**, 5^a ed. W. H. Freeman and Company, New York, p. 235-247, 2011.

NÚÑEZ-SANTIAGO, M. C.; BELLO-PÉREZ, L. A.; TECANTE, A. Swelling-Solubility characteristics, granule size distribution and rheological behavior of banana (*Musa paradisiaca* L.) starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n.1, p. 65-75, 2004.

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

OOSTERGETEL, G. T.; van BRUGGEN, E. F. J. Crystalline domains in potato starch granules are arranged in a helical fashion. **Carbohydrate Polymers**, v. 21, p. 7-12, 1993.

PARANÁ. Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento - Departamento de Economia Rural. **Primeira versão do levantamento da produção rural paranaense por município – 2015**. Disponível em: <<http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/RelMunicipal20151versao.pdf>>. Acesso em: 23 de jun. 2016.

PARK, E. Y.; KIM, H.; KIM, J.; LIM, S. Pasting properties of potato starch and waxy maize starch mixtures. **Starch/Stärke**, v. 61, p. 352-357, 2009.

PEAT, S.; THOMAS, G. J.; WHELAN, W. J. The enzyme synthesis and degradation of starch. Part XVII. Z-Enzyme. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 722-733, 1952.

PEREIRA, L.B. **caracterização de suspensões e géis de amido de amaranto**: efeito da adição de sacarose e NaCl nas propriedades reológicas e térmicas. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

PÉREZ, A.; BERSKI, W.; PÉREZ, P.; WITCZAK, T.; REPELWICZ, U.; GRZESIK, M. Viscoelastic properties of waxy maize starch and non-starch hydrocolloids gels. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, p. 567-577, 2009.

PÉREZ, A.; BERTOFT, E. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granule: a comprehensive review. **Starch/Stärke**, v. 62, p. 389-420, 2010.

POLTRONIERI, J.; BECCENERI, A. B.; FUZER, A. M.; FILHO, J. C.; MARTIN, A. C.; VIEIRA, P. C.; POULIOT, N.; COMINETTI, M. R. [6]-Gingerol as a cancer chemopreventive agent: a review of its activity on different steps of the metastatic process. **Mini Reviews in Medicinal Chemistry**, v. 14, n. 4, p. 313-321, 2014.

PRASAD, S.; TYAGI, A. K. Ginger and its Constituents: Role in Prevention and Treatment of Gastrointestinal Cancer. **Gastroenterology Research and Practice**, Hindawi Publishing Corporation, 2015.

RAZALI, N. M.; WAH, Y. B. Power comparisons of Shapiro-Wilk, Kolmogorov-Smirnov, Lilliefors and Anderson-Darling Tests. **Journal of Statistical Modeling and Analytics**, v. 2, n. 1, p. 21-33, 2011.

ROA, D. F.; SANTAGAPITA, P. R.; BUERA, M. P.; TOLABA, M. P. Ball Milling of Amaranth Starch-Enriched Fraction. Changes on Particle Size, Starch Crystallinity, and Functionality as a Function of Milling Energy. **Food Bioprocess Technol**, v. 7, p.2723-2731, 2014.

SCHOCH, T. J. **Iodimetric determination of amylose**. Potentiometric titration: Standard method. Visto em: WHISTLER, R. L. Methods in carbohydrate chemistry, v. IV, p.157-160, Academic Press, New York and London, 1964.

SCHWERTNER, H. A.; RIOS, D. C. High-performance liquid chromatography analysis of 6-gingerol, 8-gingerol, 10-gingerol, and 6-shogaol in ginger-containing dietary supplements, spices, teas, and beverages. **Journal of Chromatography B**, v. 856, p. 41-47, 2007.

SEKINE, M. Measurement of dynamic viscoelastic behavior of starch during gelatinization in a xanthan-gum solution. **Journal of Japanese Society for Food Science and Technology**, v. 43, p. 683-688, 1996.

SHIRIN, A. P. R.; JAMUNA, P. Chemical composition and antioxidant properties of ginger root (*Zingiber officinale*). **Journal of Medicinal Plants Research**, v. 4, n. 24, p. 2674-2679, 2010.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5ª ed., Porto Alegre: Bookman, p. 836, 2002.

SIVAKUMAR, M.; KUMAR, T. S. S.; SHANTHA, K. L.; RAO, K. P. Development of hydroxyapatite derived from Indian coral. **Biomaterials**, v. 17, p. 1709-1714, 1996.

SIVASOTHY, Y; CHONG, W.K; HAMID, A; ELDEEN, I. M; SULAIMAN, S.F; AWANG, K. **Essential oils of *Zingiber officinale* var. *rubrum* Theilade and their antibacterial activities**. *Food Chemistry*, v. 124, p.514-517, 2011.

SPINK, C. H. Differential Scanning Calorimetry. **Methods in Cellular Biology**, v. 84, p. 115-141, 2008.

STEVEN, F. **Ginger *Zingiber officinale* – Your food is your medicine**, 2009. Disponível em < <http://www.stevenfoster.com/education/monograph/ginger.html> >. Acesso em 26 de jun. de 2016.

SUKHIJA, S., SINGH, S., RIAR, C. S. Isolation of starches from different tubers and study of their physicochemical, thermal, rheological and morphological characteristics. **Starch/Stärke**, v. 68, p. 160-169, 2016.

TAKEDA, C.; TAKEDA, Y.; HIZUKURI, S. Physicochemical Properties of Lily Starch. **Cereal Chemistry**, n. 60, v. 3, p. 212-216, 1983.

TAKEDA, Y.; SHIRASAKA, K.; HIZUKURI, S. Examination of the purity and structure of amylose by gel-permeation chromatography. **Carbohydrate Research**, v. 132, p. 83-92, 1984.

TALELE, P. B; SHARMA, K.S; DALVI, P. B; NANDAN, S.S. Isolation of starch from Ginger rhizome (*Zingiber officinale*). **Journal of Pharmacognosy and Phitochemistry**, v. 3, n. 6, p. 157-162, 2015.

TATTIYAKUL, J.; NAKSRIARPORN, T. X-ray Diffraction Pattern and Functional Properties of *Discorea hispida* Dennst Starch Hydrothermally Modified at Different Temperatures. **Food Bioprocess Technology**, v.5, p. 964-971, 2012.

TAVEIRA MAGALHÃES, M.; KOKETSU, M.; GONÇALVES, S. L.; CORNEJO, F. E. P.; MARQUES, L. M. R. Gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) brasileiro: aspectos gerais, óleo essencial e oleoresina. Parte 2 – Secagem, óleo essencial e oleoresina. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 17, n. 2, p. 132-136, 1997.

TESTER, R. F.; DEBON, S. J. J. Annealing of starch – a review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 27, p. 1-12, 2000.

TETCHI, F. A.; ROLLAND-SABATÉ, A.; AMANI, G.G.; COLONNA, P. Molecular and physicochemical characterization of starches from yam, cocoyam, cassava, sweet potato and ginger produced in the Ivory Coast. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 87, p.1906-1916, 2007.

TIAN, Y. Q.; LI, Y.; XU, X. M.; JIN, Z. Y. Starch retrogradation studied by thermogravimetric analysis (TGA). **Carbohydrate Polymers**, v. 84, p. 1165-1168, 2011.

TOGAR, B.; TÜRKEZ, H.; STEFANO, A. D.; TATAR, A.; CETIN, D. Zingiberene attenuates hydrogen peroxide-induced toxicity in neuronal cells. **Human and Experimental Toxicology**, v. 34, n. 2, p. 135-144, 2015.

TORRES, L. M.; LEONEL, M.; MISCHAN, M. M. Concentração de enzimas amilolíticas na hidrólise do amido de gengibre. **Ciência Rural, Santa Maria**. V. 42, n. 7, p. 1327-1332, 2012.

VERMEYLEN, R.; GODERIS, B.; REYNAERS, H.; DELCOUR, J. A. Amylopectin molecular structure reflected in macromolecular organization of granular starch. **Biomacromolecules**, v. 5, p. 1775-1786, 2004.

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

VOET, D.; VOET, J.G. **Biochemistry**. 4^a ed. Estados Unidos: John Wiley & Sons, Inc. p.369-370, 2011.

WANG, S. J., COPELAND, L. New insights on the mechanism of aciddegradation of pea starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p.1941–1949, 2012.

WANG, S. J.; COPELAND, L. Molecular disassembly of starch granules during gelatinization and its effect on starch digestibility: a review. **Food Function**, v. 4, p. 1564-1580, 2013

WANG, S. J., LI, C., COPELAND, L., WANG, S. Starch Retrogradation: A Comprehensive Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**. v, 14, p. 568-585, 2015.

WANG, S. J., COPELAND, L. Effect of acid hydrolysis on starch structure and functionality: a review. **Critical Reviews Food Science and Nutrition**, v.55, p.1079-1095, 2015.

WANG, X.; ZHENG, Z.; GUO, X.; YUAN, J.; ZHENG, C. Preparative separation of gingerols from *Zingiber officinale* by high-speed counter-current chromatography using stepwise elution. **Food Chemistry**, v. 125, p. 1476-1480, 2011.

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

WILLIAMS, R. D.; OLMSTED, W. H. A biochemical method for determining indigestible residue (crude fiber) in feces: lignin, cellulose, and non-water-soluble hemicelluloses. **Journal of Biological Chemistry**, v. 108, p. 653-666, 1935.

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

WHITE, R. J.; BUDARIN, V. L.; CLARK, J. H. Tuneable mesoporous materials from α -D-polysaccharides. **ChemSusChem**, v. 1, n. 5, p. 408-411, 2008.

YIU, P.H; LOH, S.L; RAJAN, A; WONG, S.C; BONG, C.F.J. Physiochemical Properties of Sago Starch Modified by Acid Treatment in Alcohol. **American Journal of Applied Sciences** 5, v.4, p.307-311, 2008.

ZAIDUL, I. S. M.; NODA, T.; SHARIF, K. M.; KARIM, A. A.; SMITH Jr., R. L. Reduction of gelatinization temperatures of starch blend suspensions with supercritical CO₂ treatment. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 95, p. 499-505, 2014.

ZHANG, Z.; MACQUARRIE, D. J.; CLARK, J. H.; MATHARU, A. S. Chemical modification of starch and the application of expanded starch and its esters in hot melt adhesive. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 4, p. 41947-41955, 2014.

ZHU, F. Impact of ultrasound on structure, physicochemical properties, modifications, and applications of starch. **Trends in Food Science & Technology**, v. 43, p. 1-17, 2015.

ZUO, Y. Y. J.; HÉBRAUD, P.; HEMAR, Y.; ASHOKKUMAR, M. Quantification of high-power ultrasound induced damage on potato starch granules using light microscopy. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 19, p. 421-426, 2012.