

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA

Pró- Reitoria de Pesquisa e Pós Graduação

Programa de Pós- Graduação *Stricto sensu*

Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos

SIMONE ROSA DA SILVEIRA LAZZAROTTO

**EFEITOS DA OXIDAÇÃO INDUZIDA COM PERMANGANATO DE POTÁSSIO NA
MODIFICAÇÃO DO AMIDO DE PINHÃO**

PONTA GROSSA

2016

SIMONE ROSA DA SILVEIRA LAZZAROTTO

**EFEITOS DA OXIDAÇÃO INDUZIDA COM PERMANGANATO DE POTÁSSIO NA
MODIFICAÇÃO DO AMIDO DE PINHÃO**

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

Orientador: Prof. Dr. Egon Schnitzler

Co-orientador: Prof. Dr. Marcelo Lazzarotto

PONTA GROSSA

2016

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

L432 Lazzarotto, Simone Rosa da Silveira
 Efeitos da oxidação induzida com
 permanganato de potássio na modificação do
 amido de pinhão/ Simone Rosa da Silveira
 Lazzarotto. Ponta Grossa, 2016.
 71f.

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

 Orientador: Prof. Dr. Egon Schnitzler.
 Coorientador: Prof. Dr. Marcelo
 Lazzarotto.

 1.Pinhão. 2.Permanganato de potássio.
 3.Amido modificado. 4.Análise térmica.
 I.Schnitzler, Egon. II. Lazzarotto,
 Marcelo. III. Universidade Estadual de
 Ponta Grossa. Mestrado em Ciência e
 Tecnologia de Alimentos. IV. T.

CDD: 664.02

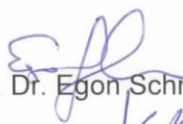
TERMO DE APROVAÇÃO

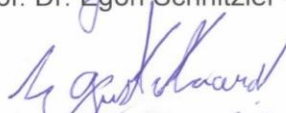
SIMONE ROSA DA SILVEIRA LAZZAROTTO

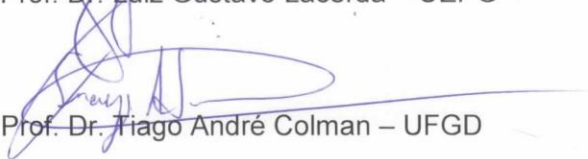
EFEITOS DA OXIDAÇÃO INDUZIDA COM PERMANGANATO DE POTÁSSIO NA MODIFICAÇÃO DE AMIDO DE PINHÃO.

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


Prof. Dr. Luiz Gustavo Lacerda – UEPG


Prof. Dr. Tiago André Colman – UFGD

Ponta Grossa, 04 de março de 2016.

Dedico este trabalho á Deus,
as minhas filhas Rebeca e Larissa,
aos Professores Marcelo e Egon.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo seu amor incondicional e misericórdia.

As minhas filhas Rebeca e Larissa, pelo apoio, paciência e sacrifícios ao longo destes dois anos.

Aos meus pais Gomercindo da Silveira e Maria Serlei da Rosa da Silveira, por me ensinar a lutar e nunca desistir dos meus sonhos.

A minha sogra Maria Renita Schlindwein por todo apoio e ajuda ao longo destes dois anos.

Ao meu tio avô Enio da Silveira (*in memoriam*), que sempre acreditou em mim e me impulsionou a entrar no mundo acadêmico.

Ao meu orientador, Prof. Egon Schnitzler, pela paciência e dedicação na orientação deste trabalho, pelo exemplo de vida, ensinamentos valiosos, carinho e amizade.

Ao meu co-orientador, Prof. Marcelo Lazzarotto, pelos ensinamentos, paciência e companheirismo e dedicação na orientação deste trabalho.

Ao Prof. Washington Luiz Esteves Magalhães, pela co-orientação neste trabalho, ensinamentos, conselhos e conversas.

Aos Professores integrantes da banca examinadora, Luiz Gustavo Lacerda e Tiago André Colman pelas correções e sugestões que muito contribuíram no enriquecimento deste trabalho.

À querida amiga Polyanna da Silveira Hornung, pela sincera amizade, ensinamentos, companheirismo e apoio em todos os momentos do desenvolvimento deste trabalho.

A amiga e colega Geisa Liandra de Andrade de Siqueira, pela amizade sincera, caronas, conversas, companheirismo e apoio.

A colega Layse do Prado Córdoba, pela amizade e ajuda em análises.

A Prof^a. Ananda Virgínia Aguiar, pela amizade, incentivo e apoio.

Aos professores e funcionários do MESCTA, DEA e LABMU da Universidade Estadual de Ponta Grossa que contribuíram para elaboração deste trabalho.

Aos pesquisadores e funcionários da Embrapa Florestas que contribuíram para elaboração deste trabalho.

À Embrapa Florestas por todo suporte para desenvolver o trabalho.

Ao CNPq pela bolsa de estudo concedida.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

RESUMO

O amido é o principal constituinte de diversas plantas, amplamente utilizado em indústrias de papel, têxtil, farmacêutica, e alimentos. A *Araucaria angustifolia*, uma conífera nativa brasileira, possui sementes conhecidas como “pinhões” com alto teor amiláceo. O objetivo deste estudo foi modificar amidos de pinhão com soluções de diferentes concentrações de permanganato de potássio (KMnO_4). As amostras foram caracterizadas por Termogravimetria (TG-DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Viscoamilográfica (RVA), Difratomia de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e colorimetria. Nas curvas TG-DTA com ar sintético foram observadas três perdas de massas nas amostras. Nesta análise houve alterações nas temperaturas de pico e nas intensidades dos eventos térmicos das amostras, sendo que na amostra (3) de amido de pinhão tratado com a concentração de $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de KMnO_4 , foram mais evidentes devido às reações consecutivas. Na mesma análise realizada em atmosfera de nitrogênio as amostras apresentaram dois eventos endotérmicos de perdas de massas e apenas a amostra (3) apresentou um último evento de perda de massas exotérmico indicativo do maior índice de oxigênio. Nas análises de DSC observou-se uma redução nos valores de entalpia de gelatinização das amostras tratadas. Estas mesmas amostras apresentaram menor tendência a retrogradação (*setback*) e menor viscosidade, em comparação com a amostra nativa nas análises de propriedade de pasta (RVA). Os difratogramas de raios X das amostras nativa e tratadas mostraram perfis semelhantes ao padrão tipo “A” de amidos. As micrografias obtidas no MEV indicaram que não houve mudanças significativas no diâmetro e na forma dos grânulos de amido após a modificação. Através da espectroscopia de reflectância foi observada alteração de cor para as amostras de amido modificadas devido ao escurecimento provocado pelo KMnO_4 . Estes resultados demonstram que as propriedades dos amidos de pinhão foram alteradas pela ação oxidativa do KMnO_4 e futuras aplicações poderão ser estudadas.

Palavras chaves: pinhão, permanganato de potássio, amido modificado, análise térmica.

Abstract

Starch is the main constituent of many plants, widely used in paper, textile, pharmaceutical and food industries. The *Araucaria angustifolia*, a Brazilian native conifer, there is seeds known as "pinhões" with high starch content. The aim of this study was to modify the "pinhão" starches with different concentrations of potassium permanganate (KMnO_4) solutions. The samples were characterized by Thermogravimetry (TG-DTA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Viscoamilografic Analysis (RVA), X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy (SEM) and colorimetry. In the TG-DTA curves with synthetic air were observed three mass loss in the samples. In this analysis were changes in the peak temperature and the intensity of thermal events of samples, where in the sample (3) of the "pinhão" starch treated with a concentration of $0.005 \text{ mol L}^{-1} \text{ KMnO}_4$ were more evident due to consecutive reactions. In the same analysis, but in nitrogen atmosphere, the samples showed two endothermic events of masses losses and only the sample (3) had a last exothermic event of mass loss indicative of the largest oxygen index. The DSC analyzes showed a reduction in gelatinization enthalpy values of all treated samples. These same samples showed less retrogradation tendency (setback) and lower viscosity compared with the native sample in the pasta property analysis (RVA). The X-ray diffraction of the native and treated samples showed similar profiles to the starches A - type pattern. The micrography obtained by SEM showed no significant changes regarding to the diameter and starches granules shape after modification. Through reflectance spectroscopy was showed color change for modified starch samples due to darkening caused by KMnO_4 . These results showed that the properties of the "pinhão" starches were changed by oxidative action of KMnO_4 and future applications will be studied.

Keywords: *pinhão*, potassium permanganate, modified starch, thermal analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: <i>Araucaria angustifolia</i> .	16
Figura 2: Seção transversal do pinhão.	17
Figura 3: Estrutura da amilose.	19
Figura 4: Estrutura da amilopectina.	20
Figura 5: Imagens dos grânulos de amido de pinhão obtidas pelas técnicas: (a) Microscopia Ótica; (b) Microscopia Ótica com luz polarizada; (c) Microscopia Eletrônica de Varredura.	23
Figura 6: Estruturas dos grupos funcionais obtidos no processo de oxidação do amido (a) grupos carbonílicos e (b) grupos carboxílicos, onde R' e R'' são substituintes orgânicos.	26
Figura 7: Interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra.	34
Figura 8: Curva de viscosidade típica do RVA mostrando os parâmetros comumente avaliados.	36
Figura 9: Parâmetros de cor L*, a* e b*.	38
Figura 10: Fluxograma representativo do procedimento experimental.	39
Figura 11: Parâmetros para cálculo de cristalinidade relativa, onde A _p (área de pico) e A _b (parte amorfa).	44
Figura 12: Curvas de TG (A) e DTA (B) em atmosfera de ar sintético: (N) amido de pinhão nativo (massa inicial m _i = 2,10 mg); (1, 2, 3) amido pinhão modificado com soluções de KMnO ₄ 0,001 mol L ⁻¹ (massa inicial = 2,44 mg), 0,002 mol L ⁻¹ (massa inicial = 2,69 mg) e 0,005 mol L ⁻¹ (massa inicial = 2,86 mg) por 30 minutos.	48
Figura 13: Curvas de TG (A) e DTA (B) em atmosfera de nitrogênio: (N) amido de pinhão nativo (massa inicial m _i = 1,70 mg); (1, 2, 3) amido pinhão modificado com soluções de KMnO ₄ 0,001 mol L ⁻¹ (massa inicial = 1,60 mg), 0,002 mol L ⁻¹ (massa inicial = 1,50 mg) e 0,005 mol L ⁻¹ (massa inicial = 1,50 mg) por 30 minutos.	51
Figura 14: Curvas DSC de gelatinização: (N) amido de pinhão nativo; (1, 2, 3) amido pinhão tratado com soluções de KMnO ₄ 0,001 mol L ⁻¹ , 0,002 mol L ⁻¹ e 0,005 mol L ⁻¹ por 30 minutos.	53
Figura 15: Curvas de RVA: (N) amido de pinhão nativo; (1, 2, 3) amido pinhão modificado com soluções de KMnO ₄ 0,001 mol L ⁻¹ , 0,002 mol L ⁻¹ e 0,005 mol L ⁻¹ por 30 minutos.	55

Figura 16: Difractometria de raios X: (N) amido de pinhão nativo; (1, 2, 3) amido pinhão modificado com soluções de KMnO_4 $0,001 \text{ mol L}^{-1}$, $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ por 30 minutos. 57

Figura 17: Micrografias de MEV (ampliação 1.50 kx): (N) amido de pinhão nativo; (1, 2, 3) amido pinhão modificado com soluções de KMnO_4 $0,001 \text{ mol L}^{-1}$, $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ por 30 minutos. 59

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1: Resultados das curvas de TG-DTA em atmosfera de ar sintético: (N) amido de pinhão nativo; (1, 2, 3) amido pinhão modificado com soluções de KMnO_4 $0,001 \text{ mol L}^{-1}$, $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ por 30 minutos. 49
- Tabela 2: Resultados das curvas de TG-DTA em atmosfera de nitrogênio: (N) amido de pinhão nativo; (1, 2, 3) amido pinhão modificado com soluções de KMnO_4 $0,001 \text{ mol L}^{-1}$, $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ por 30 minutos. 52
- Tabela 3: Resultados DSC de gelatinização: (N) amido de pinhão nativo; (1, 2, 3) amido pinhão modificado com soluções de KMnO_4 $0,001 \text{ mol L}^{-1}$, $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ por 30 minutos. 54
- Tabela 4: Resultados de RVA: (N) amido de pinhão nativo; (1, 2, 3) amido pinhão modificado com soluções de KMnO_4 $0,001 \text{ mol L}^{-1}$, $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ por 30 minutos. 56
- Tabela 5: Resultados de XRD e MEV: (N) amido de pinhão nativo; (1, 2, 3) amido pinhão modificado com soluções de KMnO_4 $0,001 \text{ mol L}^{-1}$, $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ por 30 minutos. 58
- Tabela 6: Resultados de Parâmetros de cor: (N) amido de pinhão nativo; (1, 2, 3) amido pinhão modificado com soluções de KMnO_4 $0,001 \text{ mol L}^{-1}$, $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ por 30 minutos. 60

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivo Geral	15
2.2	Objetivos específicos	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	Araucaria angustifolia	16
3.2	Pinhão	17
3.3	Amido	18
3.3.1	Amilose	18
3.3.2	Amilopectina	19
3.4	Propriedades morfológicas e térmicas do grânulo de amido	20
3.4.1	Gelatinização	21
3.4.2	Retrogradação	22
3.5	Amido de Pinhão	22
3.5.1	Processo extração do amido	24
3.6	Amido Modificado	25
3.6.1	Processo de oxidação do amido	26
3.7	Processo de oxidação do amido do pinhão	27
3.7.1	Processo de oxidação de amido com permanganato de potássio	27
3.8	Análises Térmicas	29
3.8.1	Termogravimetria (TG)	29
3.8.2	Análise Térmica Diferencial (DTA)	30
3.8.3	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	31
3.9	Difratometria de Raios X	32
3.10	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	33
3.11	Propriedades de Pasta (RVA)	35
3.12	Análise Colorimétrica	37
4	MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1	Matéria Prima	39

4.2	Fluxograma do Procedimento Experimental	39
4.3	Extração do amido de pinhão	40
4.4	Preparo das Soluções de Permanganato de Potássio (KMnO_4)	40
4.5	Modificação do amido por tratamento oxidativo com permanganato de potássio	41
4.6	Estudos Termogravimétricos e DTA	42
4.7	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	42
4.8	Propriedades de Pasta (RVA)	43
4.9	Difratometria de Raios X (XRD)	43
4.10	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	45
4.11	Análise Colorimétrica	45
4.12	Análises Estatísticas	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1	Estudos Termogravimétricos (TG-DTA)	46
5.1.1	Análises TG-DTA em atmosfera de ar sintético	46
5.1.2	Análises TG-DTA em atmosfera de nitrogênio (inerte)	50
5.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	53
5.3	Propriedades de Pasta (RVA)	55
5.4	Difratometria de Raios X (XRD)	57
5.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	58
5.6	Análise Colorimétrica	60
6	CONCLUSÕES	61
7	REFERÊNCIAS	62

1 INTRODUÇÃO

A *Araucaria angustifolia* é uma conífera pertencente à família *Araucariaceae*, encontrada nos estados do sul do Brasil, Argentina, Chile e Paraguai. No Brasil, recebe diversas denominações, sendo a mais popular “Pinheiro do Paraná” devido à maior incidência neste estado (BITTENCOURT et al., 2004; BICUDO et al., 2009; RIBEIRO et al., 2014). Apesar da grande importância comercial e cultural, a *Araucaria angustifolia* encontra-se na lista de espécies ameaçadas de extinção do IBAMA. Isto devido à exploração desordenada da madeira, derrubadas para expansão de território e limitações na propagação da própria espécie (SPADA et al., 2012; SOUSA e AGUIAR 2012).

As sementes desta conífera são conhecidas como pinhões, considerada fonte de carboidratos complexos. O pinhão possui como principal constituinte o amido em torno de 61% (base seca) e outros constituintes em menor proporção, como proteínas, lipídeos, açúcares solúveis, compostos fenólicos, cálcio, ferro, fósforo e ácido ascórbico (CORDENUNSI et al., 2004; BELLO-PÉREZ et al., 2006; HENRÍQUEZ et al., 2008).

O amido é o principal polissacarídeo de reserva encontrado nas plantas, seu consumo na alimentação humana representa 70-80% das calorias ingeridas. Quando extraído sem alteração é denominado nativo, tendo diversas aplicações na indústria alimentícia, farmacêutica, papelreira, têxtil, plástica, siderúrgica (CEREDA, 2003). No entanto os amidos nativos são funcionalmente restritos para as aplicações industriais. Diversos tratamentos podem ser realizados nos amidos nativos para melhorar suas propriedades físico-químicas e reológicas (BELLO-PÉREZ et al., 2006). A modificação oxidativa gera uma pasta fluída e adesiva, que não forma gel rígido após resfriamento. Essas propriedades são resultados da reação de oxidação onde alguns grupos hidroxila, das moléculas de amido, são modificados a grupos carbonila e carboxila (CEREDA, 2003).

O permanganato de potássio (KMnO_4) associado com ácido láctico é um agente oxidante bastante utilizado para modificação de amido, possibilitando sua utilização em diversos tipos de indústrias. Pois promove a redução do peso molecular e diminui a viscosidade (SILVA et al., 2008).

As amostras de amido de pinhão foram tratadas pelas soluções padronizadas de KMnO_4 nas concentrações de ($0,001 \text{ mol L}^{-1}$, $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,005 \text{ mol L}^{-1}$) por 30 minutos a 25°C . Para a caracterização as amostras foram analisadas através de análise térmica, estruturais, fotométricas e reológicas. Este trabalho visa o beneficiamento do pinhão e valorizar a cultura regional incentivando a preservação da *Araucaria angustifolia*.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo desse trabalho foi caracterizar o amido de pinhão (*Araucaria angustifolia*) nativo e tratado com permanganato de potássio (KMnO_4) em diferentes concentrações.

2.2 Objetivos específicos

- 1- Extrair o amido de pinhão;
- 2- Modificar o amido de pinhão com diferentes concentrações de permanganato de potássio;
- 3- Determinar o comportamento por TG-DTA e DSC do amido nativo e dos amidos tratados com o oxidante;
- 4- Verificar as propriedades de pasta e gel de amido por RVA e DSC;
- 5- Analisar as modificações estruturais dos grânulos de amido por difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e as propriedades fotométricas por Espectroscopia de Reflectância (colorimetria).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 *Araucaria angustifolia*

Durante a colonização da região sul, os sistemas florestais foram explorados de forma indiscriminada, sem preocupação com a preservação ou com o método extrativista (SANQUETTA et al., 2007). Devido à qualidade da madeira, Araucárias foram derrubadas para fins comerciais como construções e fabricação de papel (devido ao alto teor de celulose). Em decorrência deste fato, a *Araucaria angustifolia* encontra-se em risco de extinção (SPADA et al., 2012).

A *Araucaria angustifolia*, Figura 1, é uma conífera pertencente à família *Araucariaceae*, encontrada especialmente no sul do Brasil, destacando-se nos estados do Paraná e Santa Catarina. Podendo ocorrer no Rio Grande do Sul, Minas Gerais e São Paulo. Assim como na Argentina, Chile e Paraguai (BITTENCOURT et al., 2004; BICUDO et al., 2009; RIBEIRO et al., 2014). Além da denominação botânica a *Araucaria angustifolia* também é conhecida como: Pinheiro do Paraná, Pinheiro Araucária, Pinheiro Brasileiro, Pinheiro Chorão, Pinheiro Macaco, Pinho Brasileiro, Pinho do Paraná, Araucária entre outros (SANQUETTA et al., 2007).



Figura 1: *Araucaria angustifolia*.

Fonte: Menezes (2008).

3.2 Pinhão

As sementes da *Araucaria angustifolia* são conhecidas por pinhões (Figura 2), sendo constituída de envoltório, amêndoa e embrião (CORDENUNSI et al., 2004). A casca do pinhão é composta por três camadas, externa (marrom avermelhado), mediana (branco amarelado a marrom) e interna (marrom a rosa avermelhado). As camadas, externa e mediana, conferem maior resistência às sementes, assemelhando-se a madeira. Já o envoltório interno é mais fino e membranáceo (COSTA et al., 2014). A polpa é constituída por uma massa amilácea, sendo a parte comestível, extremamente dura quando crua, mas quando cozida ocorre um abrandamento de sua textura, devido à gelatinização do amido, permitindo, assim, o seu consumo (LEITE et al., 2008; CLADERA-OLIVEIRA et al., 2008). Os pinhões são colhidos anualmente, no período de abril a agosto (GAMA et al., 2010).



Figura 2: Seção transversal do pinhão.

Fonte: Cordenunsi et al. (2004).

O pinhão possui como principal constituinte o amido em torno de 61% (base seca) e outros constituintes em menor proporção, como proteínas, lipídeos, açúcares solúveis, compostos fenólicos, cálcio, ferro, fósforo e ácido ascórbico (CORDENUNSI et al., 2004; BELLO-PÉREZ et al., 2006; HENRÍQUEZ et al., 2008).

O teor dos constituintes depende do clima, época de colheita e variedade do pinhão (CORDENUNSI et al., 2004; BELLO-PÉREZ et al., 2006). Estudos sugerem que a semente de pinhão é considerada fonte de carboidratos complexos (CORDENUNSI et al., 2004; BELLO-PÉREZ et al., 2006).

3.3 Amido

O amido é originário de diversas fontes botânicas, muito utilizado nas indústrias de alimentos, papéis, químicas, farmacêuticas, têxteis e outras. (BICUDO et al., 2009). Na indústria de alimentos e farmacêutica é utilizado para alterar diversas características, tais como textura, aparência, umidade, consistência e estabilidade durante o processamento e armazenagem. Os componentes majoritários do amido são a amilose e a amilopectina. A grande maioria dos amidos contém aproximadamente 20-30% de amilose e 70-80% de amilopectina. (SILVA et al., 2008; HENRÍQUEZ et al., 2007). Este polímero natural é o mais importante carboidrato de reserva em plantas, constituído por unidades de glicose e apresenta papel primordial na alimentação humana e de animais (ZOBEL E STEPHEN, 1995). Representa cerca de 70 a 80% das calorias consumidas pelo homem (LEONEL e CEREDA, 2002). A interpretação de que o amido é um polissacarídeo nutricionalmente disponível é baseado na hipótese de que seus polímeros amilose e amilopectina sejam facilmente hidrolisados no intestino, obtendo carboidratos de menor massa molecular (HORNUNG, 2014).

A proporção de amilose e amilopectina interfere diretamente na funcionalidade do amido. A forma e o tamanho dos grânulos de amido dependem de sua origem botânica e de seus constituintes, a proporção de amilose e amilopectina depende também do estágio de maturação do vegetal, acarretando variações nas propriedades de pasta do amido (RIBEIRO et al., 2014; BICUDO et al., 2009).

3.3.1 Amilose

A amilose, Figura 3, é preferencialmente linear com poucas ramificações, diminuindo a afinidade do polímero pela água e facilitando a formação de filmes mais resistentes, estáveis e flexíveis (KARIM, NORIZAH, SEOW; 2000; SHIMAZU et al., 2007). As cadeias de D-glicose apresentam ligações α -glicosídicas e tendem a assumir um arranjo em hélice, com o interior hidrófobo (SOLOMONS e FRYHLE, 2006). Esta estrutura helicoidal propicia a formação de um complexo de cor azulada com o iodo, desde que a cadeia tenha pelo menos 40 unidades de glicose. Isto ocorre devido à inserção de uma cadeia de iodo-iodeto no interior da hélice. Na

presença de cadeias menores de amilose o complexo se apresenta na cor vermelha, amarela ou marrom (GUPTA et al., 2003). A distribuição da massa molar é variável com as fontes botânicas e com a forma de extração, podendo conter de 200 a 2000 unidades de glicose (BULÉON, 1998). O teor médio de amilose que o amido contém pode variar de quase zero a 75%, mas geralmente apresenta valores entre 20 e 25% (FENNEMA, 2000).

A amilose apresenta semelhança com a celulose diferenciando-se pelo arranjo espacial das ligações entre os carbonos 1 e 4. A celulose apresenta fortes ligações intermoleculares tornando-a não digerível pelo ser humano. No entanto, a amilose apresenta ligações que permite que a molécula seja flexível e digerível para o ser humano (MUCCILLO, 2009).

O aumento da proporção de amilose no amido provoca o deslocamento da energia e da temperatura de pico de gelatinização. Por possuir cadeias mais curtas exige menores temperaturas (HORNUNG et al., 2014). Amidos com elevado teor de amilose proporcionam produtos com força e resistência superiores e filmes mais homogêneos (ALMEIDA et al., 2010, KROGARS, 2003).

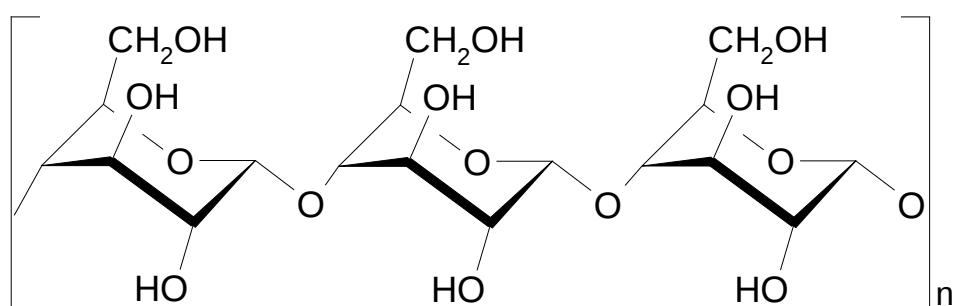


Figura 3: Estrutura da amilose.

Fonte: A autora.

3.3.2 Amilopectina

A amilopectina, Figura 4, é um polissacarídeo altamente ramificado. Sua estrutura é constituída por resíduos de α-D-glicose unidas por ligações glicosídicas α-1,4 com pontos de ramificações em α-1,6. É constituída por centenas de cadeias interconectadas de 20 a 25 unidades de glicose em cada, e apresenta estrutura

esférica. A ramificação da molécula produz redução nas interações intramoleculares, relacionadas às ligações de hidrogênio entre suas cadeias (LIU, 2005; COSTA et al., 2013). A amilopectina apresenta um papel importante na cristalinidade dos grânulos de amido, proporcionando maior resistência à gelatinização e estabilidade na estrutura dos grânulos (HORNUNG et al., 2014).

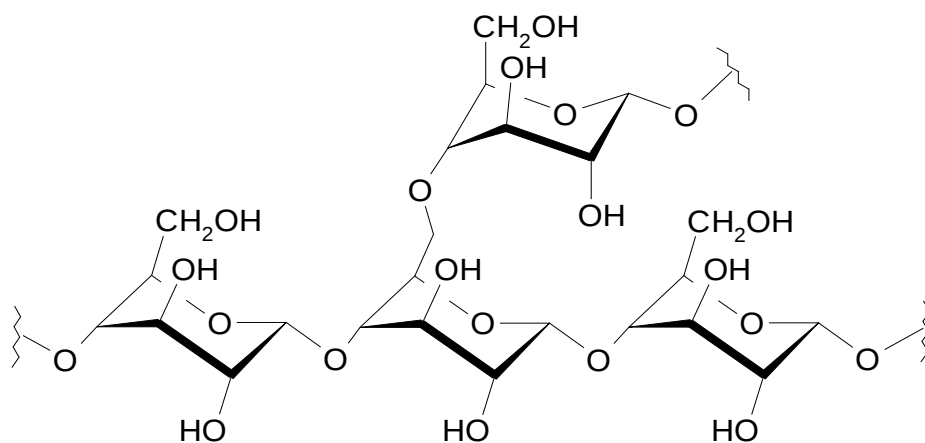


Figura 4: Estrutura da amilopectina.

Fonte: A autora.

3.4 Propriedades morfológicas e térmicas do grânulo de amido

O amido se organiza em forma de grânulos, que são pequenas unidades individuais e densas, a forma e tamanho variam entre os vegetais. O estudo da estrutura dos grânulos de amido é importante para o entendimento de suas propriedades físico-químicas, as quais influenciam no seu desempenho nos mais diversos processos industriais (STAHL et al., 2006).

O grânulo de amido é birrefringente e sob a luz polarizada, apresenta uma típica “cruz de malta”. A birrefringência implica um elevado grau de orientação molecular dentro do grânulo de amido, e não necessariamente com uma forma cristalina. Deste modo são as áreas cristalinas do amido que mantém a estrutura do grânulo, controlam seu comportamento na presença de água e controlam sua resistência aos ataques químicos (BELLO-PÉREZ et al., 2006).

3.4.1 Gelatinização

Para alimentos amiláceos o processo de gelatinização é uma propriedade importante a ser avaliada. Trata-se de uma propriedade relacionada a todos os tipos de amido. O processo de gelatinização ocorre em excesso de água com aquecimento, provocando a absorção de água pelo grânulo do amido. Essa absorção começa nas áreas menos densas e posteriormente nas regiões mais cristalinas. As ligações de hidrogênio são rompidas, desordenando o arranjo molecular dentro do grânulo. Os grupos hidroxila das unidades de glicose das áreas cristalinas são hidratados, inchando progressivamente o grânulo e a birrefringência é perdida. À medida que o grânulo continua expandindo, mais água é absorvida, a transparência aumenta, mais espaço é ocupado, o movimento passa a ser restrito e a viscosidade aumenta. Agitação e maior aquecimento permitem a desintegração da estrutura do grânulo, a solubilização do amido e perda de viscosidade (DAUDT, 2012)

A gelatinização ocorre em uma faixa específica de temperatura para cada amido e é influenciada pela quantidade de água presente e se há outros componentes presentes, como sal e açúcar (ELIASSON e TATHAM, 2001). Devido às características individuais, nem todos os grânulos começam a inchar na mesma temperatura, geralmente os maiores incham antes que os menores (VACLAVIK e CHRISTIAN, 2008).

A gelatinização depende de vários fatores relativos ao amido como origem, composição (proporção amilose e amilopectina, proteínas, enzimas, etc.), morfologia e distribuição dos grânulos de amido. A temperatura de gelatinização da maioria dos amidos está entre 60-80°C e em geral existe uma relação inversa entre o teor de amilose, a temperatura de gelatinização e a viscosidade de pico (COSTA et al., 2013).

As principais mudanças que ocorrem no grânulo do amido durante a gelatinização é: i) o aumento da superfície devido à absorção de água, ii) a perda de birrefringência, iii) diminuição da cristalinidade, iv) despolimerização das macromoléculas do amido; v) a formação do gel. O inchamento do grânulo de amido e a sua desintegração em aquecimento prolongado levam ao aumento da viscosidade e as mudanças nas propriedades reológicas da pasta, que são características particulares de cada tipo de amido (SILVA et al.; 2003).

A gelatinização do amido pode ser observada através de vários métodos, como microscopia óptica com luz polarizada, microscopia eletrônica de varredura, técnicas de difração de raios X, ressonância magnética nuclear e viscoamilógrafos (Brabender ou RVA) (ELIASSON e TATHAM, 2001). Atualmente o método mais utilizado para estudar a gelatinização do amido é por calorimetria exploratória diferencial (DSC). As características do evento endotérmico gerado pela análise por DSC diferem de acordo com a origem botânica do amido, revelando valores diferentes para a faixa de temperatura de gelatinização e entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}) (ELIASSON e TATHAM, 2001).

3.4.2 Retrogradação

A retrogradação é um processo em que as moléculas de amido gelatinizado se reaproximam formando uma estrutura organizada (ATWELL; HOOD; LINEBACK, 1998). É um fenômeno que ocorre durante o resfriamento da pasta de amido gelatinizado, forçando as moléculas de água a sair do sistema, reordenando-se em um sistema mais cristalino. Essa expulsão da água da rede do gel é denominada sinérese (KLEIN et al., 2013). A amilose é a principal responsável pela retrogradação do amido, com estrutura linear facilita a aproximação molecular (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004).

A retrogradação é inibida quando são introduzidas na molécula do amido grupos substituintes através da acetilação, hidroxietilação ou oxidação (Barros, 1984). A tendência do amido a retrogradação é uma característica importante para estimar a estabilidade do gel na estocagem. Através de técnicas como Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Viscoamilográfica (RVA) pode ser determinada a retrogradação de amidos.

3.5 Amido de Pinhão

O amido é o principal componente do pinhão, representando aproximadamente 61% da matéria seca da semente (HENRÍQUEZ et al., 2008). A estrutura química do amido do pinhão apresenta aproximadamente 42% de amilose

e 58% de amilopectina (HENRÍQUEZ et al., 2008). Possui outros componentes em menores proporções como fibras, proteínas, lipídeos e alguns minerais como Mg e Cu o que facilita sua aplicação em diversos tipos de alimentos, sendo um bom substituto para fontes convencionais de amido no ponto de vista tecnológico (CASTAÑO et al., 2012; CORDENUSSI et al., 2004). O amido de pinhão cozido possui baixa influência sobre o índice glicêmico, podendo ser utilizado como uma possível fonte de alimentação para pacientes diabéticos (CORDENUSSI et al., 2004).

O amido de pinhão nativo é uma mistura de formas granulares arredondadas e ovais. Grânulos de superfícies lisas sem irregularidades ou erosão; hilo central e estrutura intacta, com um padrão birrefringência bem definida, Figura 5 (DAUDT et al.; 2013). Sthal et al.; 2007 observou que a diminuição da sinérese do amido de pinhão induziu a perda de birrefringência .

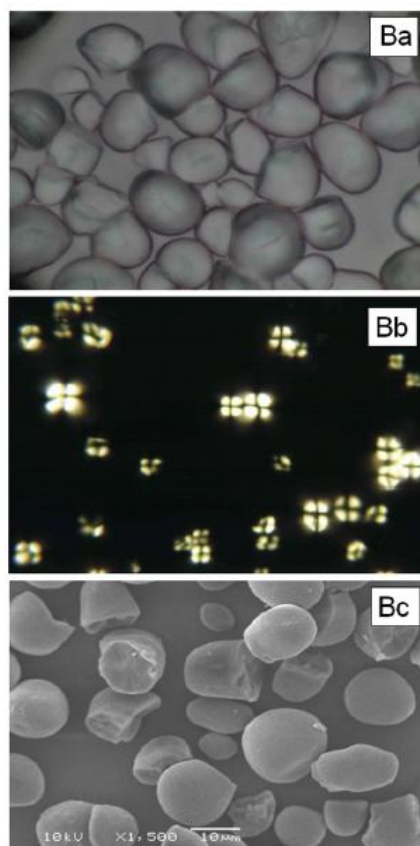


Figura 5: Imagens dos grânulos de amido de pinhão obtidas pelas técnicas: (a) Microscopia Ótica; (b) Microscopia Ótica com luz polarizada; (c) Microscopia Eletrônica de Varredura.

Fonte: Daudt et al. (2013).

3.5.1 Processo extração do amido

A extração do amido pode ser realizada em diversas espécies botânicas utilizando técnicas diferentes de purificação (CONFORTI e LUPANO, 2007). Atualmente têm sido investigados inúmeros métodos de extração para manter o estado original dos grânulos de amido e para melhorar o rendimento durante o processo de extração. Porém, alguns destes métodos podem provocar alterações irreversíveis na organização estrutural do amido, prejudicando a sua aplicabilidade na indústria. Portanto, antes de selecionar o método de extração, é importante avaliar a extensão das alterações que serão provocadas (THYS et al., 2010).

Os métodos de extração e purificação dos amidos variam conforme a fonte de estudo. Normalmente, a espécie estudada é macerada em água ou solução de metabissulfito de sódio por 24 a 48 horas, triturado, peneirado, purificado com sucessivas lavagens de água, centrifugado, seco a temperaturas inferiores a 50°C e pulverizado (CRUZ, 1982). Wosiacki e Cereda (1985) afirmam que não há necessidade de maceração por 24 horas para extração do amido de pinhão e sugerem um método de extração e purificação com sucessivas lavagens com hidróxido de sódio e por fim uma lavagem com etanol.

Com o intuito de preservar ao máximo os grânulos de amido de pinhão, Bello-Pérez et al.; (2006) desenvolveu um método de extração. Utilizando a maceração como facilitador da extração e não como uma etapa da extração, e a purificação realizada sem a necessidade do uso de hidróxido de sódio.

Costa et al.; (2014), também desenvolveu um método para extração de amido de pinhão que não provoca modificações no grânulo do amido. O processo consiste em várias etapas, iniciando pela lavagem das sementes e remoção manual das cascas. Posterior trituração em liquidificador, na proporção pinhão: água de 1:2 (m/m). O amido precipitado deve ser seco em estufa com circulação de ar à 40 °C por 24 hs. Macerado e moído para ser peneirado através de tamiz (250 e 100 mesh).

3.6 Amido Modificado

O amido, na sua forma nativa, nem sempre possui propriedades adequadas para alguns processamentos industriais, mas quando modificado aumenta seu espectro de utilização. As modificações dos amidos podem ser classificadas como físicas, químicas, enzimáticas ou combinadas, ou como reações degradativas e não degradativas. As reações degradativas alteram a estrutura física e química do amido, de forma que suas propriedades não são mais reconhecidas. Nas reações não degradativas a aparência e até algumas características da estrutura física e química do amido são mantidas, de forma que pode ser difícil de reconhecer se o amido foi ou não modificado. Modificações por processo físico incluem o uso do calor, radiações e cisalhamento (CEREDA et al., 2003; DEMIATE; CEREDA, 2000).

A modificação química é muito utilizada, pois promove alterações na estrutura das unidades de glicose nas cadeias do amido. Existem diversos métodos para modificações químicas, como por exemplo, acidificação e oxidação. As principais razões para a modificação do amido estão relacionadas com alteração das características de cocção, aumento da estabilidade do processo de congelamento e descongelamento, diminuir a retrogradação e o poder geleificante, melhorar a propriedade de formação de filmes ou tornar o polímero eletrostaticamente carregado (BEMILLER, 1997).

A Legislação Brasileira que regulamenta amidos modificados é a RESOLUÇÃO N° 38/76 (BRASIL, 1978), obedecendo também às normas definidas pelo Grupo Mercado Comum pela Resolução MERCOSUL/GMC/Res. N° 106/94, que é reforçada pela Portaria N° 42 – D.O.U. 16/01/98. Nesta Portaria, define-se amido modificado por meio químico como sendo “qualquer amido tratado, no estado úmido ou seco, na presença de uma ou mais substâncias químicas autorizadas previamente pela Comissão de Normas e Padrões Alimentares, não devendo ultrapassar os limites máximos de 80 mg.kg⁻¹ de dióxido de enxofre, 2 % de cinzas, 0,5 % de proteínas e 0,15 % de gorduras, e ainda, apresentar aroma e sabor próprios”.

3.6.1 Processo de oxidação do amido

Oxidação de amidos ocorre pela reação controlada entre o amido e o agente oxidante, podendo gerar diferentes produtos dependendo dos agentes modificadores utilizados (CEREDA et al., 2003). Os amidos podem ser oxidados pela ação de diversos agentes como hipoclorito de sódio e de cálcio, persulfato de amônio e potássio, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio, ácido peracético, cloridrato de sódio, perboratos (CEREDA et al., 2003; TAKIZAWA et al., 2004; COSTA et al., 2011; ZHANG et al., 2012).

No processo de oxidação ocorre a clivagem das moléculas ocasionando a despolimerização e também pode haver inclusão de grupos carbonílicos e carboxílicos (Figura 6), que evitam a retrogradação do amido. Os amidos oxidados apresentam características de baixa viscosidade, alta estabilidade, claridade, formação de filme e propriedade de retenção de água. Devido a estas características tais modificações são amplamente aplicadas nas indústrias papelreira, têxtil e de alimentos.

Na indústria de alimentos são empregados em processamentos de coberturas, agentes ligantes, emulsificantes balas de goma, sorvetes, sopas, conservas, doces pastosos, além de empanados de peixe e carne bovina (CEREDA et al., 2003; TAKIZAWA et al., 2004; COSTA et al., 2011; ZHANG et al., 2012).



Figura 6: Estruturas dos grupos funcionais obtidos no processo de oxidação do amido (a) grupos carbonílicos e (b) grupos carboxílicos, onde R' e R'' são substituintes orgânicos.

Fonte: A autora.

3.7 Processo de oxidação do amido do pinhão

O amido pode ser quimicamente modificado através da introdução de grupos funcionais na sua estrutura, utilizando reações de esterificação, pela formação de *crosslinks*, *grafts* (enxertia), reações de decomposição que incluem hidrólise ácida, enzimática e oxidação (SINGH, KAUR e MAcCARTHY, 2007).

Para a reação de oxidação do amido pode ser utilizados vários agentes oxidantes, como hipoclorito de sódio (KUAKPETOON e WANG, 2007; ZHANG et al.; 2007; SHANDU et al.; 2008), peróxido de hidrogênio (DIAS et al.; 2011) e permanganato de potássio (SILVA et al.; 2008).

Costa de Conto et al.; (2011) estudou a aplicação do hipoclorito de sódio no amido de pinhão nativo sob diferentes temperaturas proporcionou modificações nas suas propriedades físico-químicas. A concentração de cloro ativo exerceu efeito significativo sobre o índice de solubilidade em água, teor de carbonilas e carboxilas, teor de amilose e percentual de transmitância de luz (650nm) do amido de pinhão. A oxidação do amido de pinhão pelo hipoclorito de sódio promoveu uma redução na viscosidade de pasta. Em tratamentos mais severos (maiores concentrações do agente oxidante) as pastas apresentaram um comportamento praticamente retilíneo após leve pico de viscosidade, indicando a despolimerização destes amidos.

3.7.1 Processo de oxidação de amido com permanganato de potássio

Desde 1967, há relatos da utilização do permanganato de potássio (KMnO_4) como agente oxidativo em amidos na indústria de alimentos. KODET et al.; (1974) trataram amostras de féculas de batata com KMnO_4 e hipoclorito de sódio (NaClO), através dos resultados de viscosidade constataram aplicação na indústria de alimentos. HEBEISH et al.; (1978) estudaram a copolimerização de enxertia em amido de arroz empregando KMnO_4 como agente iniciador. ZHUSHMAN et al.; (1986) obteve fécula de mandioca oxidada com KMnO_4 em meio ácido para ser adicionada em formulações de sorvetes. Em 1992 HEBEISH et al.; sintetizou e caracterizou compósitos de amido-poliacrílico, para colagem de tecidos de algodão na indústria têxtil. Em 1994 HEBEISH et al.; estudaram a oxidação do amido de

milho e arroz usando KMnO_4 em meio ácido, visando ampliar a viabilidade técnica de dimensionamento e desengomagem de tecidos de algodão usando amidos oxidados como agentes de acabamento. MOSTAFA (1995) estudou sobre polimerização de enxertia de ácido acrílico em amido de arroz egípcio utilizando KMnO_4 em meio ácido como agente iniciador, mensurando o rendimento da reação de enxertia pela presença de carboxilas ligadas ao amido. DEMIATE et al. (1997) modificaram a fécula de mandioca com KMnO_4 e ácido cítrico e posteriormente com ácido lático, procurando obter fécula de mandioca auto-expansível. DEMIATE (1999) oxidou a fécula de mandioca com KMnO_4 e ácido lático, para obter fécula de mandioca auto-expansível. TAKIZAWA et al., (2004) realizaram a modificação de amidos tropicais com KMnO_4 e ácido lático. Todas as amostras modificadas adquiriram maiores valores de expansão, teor de carboxilas e poder redutor. A análise viscográfica mostrou um decréscimo no pico de viscosidade e alta instabilidade ao cozimento. A análise dos componentes principais dos espectros de infravermelho médio (FTIR) permitiu a separação entre as amostras nativas e modificadas devido à presença de carboxilas. A expansão das amostras foi inversamente relacionada com os teores de amilose. SILVA et al., (2008) modificaram os amidos de batata, batata doce, mandioca, mandioquinha salsa, milho e milho ceroso com permanganato de potássio/ácido lático e hipoclorito de sódio/ácido lático. Constataram que os amidos oxidados com permanganato de potássio/ácido lático apresentaram picos de viscosidade inferiores aos tratados com hipoclorito de sódio. WU et al., (2010) modificaram o amido de ervilha com KMnO_4 em meio ácido, preparam filmes do amido modificado com quitosana. Através das análises observaram que os grupos carboxílicos introduzidos no amido melhoraram as propriedades dos compósitos. Concluíram que estes compósitos têm potenciais aplicações na agricultura, liberação de drogas, medicina, filmes comestíveis e embalagens para alimentos. Com base nos estudos anteriores podemos observar que os amidos modificados por agentes oxidantes, em especial o permanganato de potássio, adquirem características que possibilitam diversas aplicações industriais.

3.8 Análises Térmicas

Análise térmica é um termo que compreende um grupo de técnicas que permitem monitorar uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, em função do tempo ou temperatura, sob uma atmosfera específica e uma programação controlada de temperatura (IONASHIRO, CAIRES e GOMES, 2014; WENDLANT, 1986). Nas últimas duas décadas houve uma crescente difusão dos métodos termoanalíticos, que possuem uma ampla utilização em investigações científicas, principalmente em pesquisas que estudam o fenômeno do tratamento térmico em alimentos, em particular o estudo do comportamento de amidos (BENINCA et al., 2013a; SCHNITZLER et al., 2004).

Termogravimetria (TGA), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) são as técnicas mais difundidas e utilizadas. Estas técnicas permitem obter sobre variação de massa, estabilidade térmica; água livre; água ligada; pureza, ponto de fusão, ponto de ebulição, calores de transição, calores específicos, diagramas de fase, cinética da reação e transições vítreas (IONASHIRO, CAIRES e GOMES, 2014).

3.8.1 Termogravimetria (TG)

Termogravimetria (TG) ou Análise Termogravimétrica (TGA) é uma técnica analítica que mede a variação da massa de uma amostra em função da variação de temperatura ou tempo, quando uma amostra é submetida a uma variação controlada de temperatura. Durante este processo de variação de massa em função da variação da temperatura é gerada uma curva termogravimétrica também conhecida como curva TG ou TGA. As curvas TG fornecem dados necessários para prever a estequiometria, estabilidade térmica, composição e estabilidade dos compostos intermediários e a composição final da amostra (WENDLANT, 1986). Segundo Ionashiro, Caires e Gomes (2014), em uma curva de TG ou TGA, os desníveis em relação ao eixo das ordenadas correspondem às variações de massa sofridas pela amostra e isto permite a análise quantitativa dos

dados. Pode auxiliar a observar o comportamento dos grânulos de amido quando sofrem aumento da temperatura (LACERDA et al., 2008).

Existem fatores que podem afetar a curva TG ou TGA como, razão de aquecimento, atmosfera, tipo de cadinho, tamanho das partículas da amostra, quantidade da amostra, solubilidade dos gases liberados na própria amostra, calor da reação, compactação da amostra, natureza e condutividade térmica da amostra (IONASHIRO, CAIRES e GOMES, 2014).

A Termogravimetria Derivada (DTG) é um recurso matemático que corresponde à primeira derivada da curva TG. Determina os picos formados nos pontos que são mais difíceis a observação da curva TG, pois referem-se a qualquer variação sofrida pela massa da amostra. As curvas obtidas são parecidas com as curvas térmicas diferenciais e permitem a obtenção de informações mais aprofundadas (WENDLANT, 1986; IONASHIRO, CAIRES e GOMES, 2014).

Dentre as vantagens da utilização da curva DTG, de acordo com Ionashiro, Caires e Gomes (2014), destacam-se:

- A indicação com exatidão das temperaturas de início e no momento em que a velocidade da reação é máxima;
- Os picos agudos permitem distinguir claramente uma sucessão de eventos e reações que geralmente não podem ser visualizadas nas curvas TGA;
- As áreas dos picos correspondem à perda ou ganho de massa, sendo utilizadas para determinações quantitativas.

3.8.2 Análise Térmica Diferencial (DTA)

É uma técnica que mede a diferença de temperatura entre uma amostra e um material de referência. Essas medições de temperatura são consideradas diferenciais, pois se detecta a diferença entre a temperatura de referência (T_r) e da amostra (T_a), em função da temperatura ou do tempo, onde o aquecimento ou resfriamento determinados serão sempre realizados em ritmo linear (IONASHIRO, CAIRES e GOMES, 2014). Por meio da utilização desta técnica é possível acompanhar os efeitos e variações de calor relacionados a alterações físicas ou químicas da amostra, como por exemplo, as transições de fase. Incluem-se nestas transições: fusão, ebulição, sublimação, congelamento e inversões de estruturas

cristalinas; reações de desidratação, de dissociação, de decomposição, de oxidação-redução, entre outras (IONASHIRO, CAIRES e GOMES, 2014).

3.8.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é a técnica na qual a diferença de energia a amostra e um material de referência em função da temperatura ou tempo, durante o processo de aquecimento ou resfriamento de ambos, o registro desta variação é a curva DSC (WENDLANT, 1986). Através desta técnica podem-se acompanhar os efeitos de calor associados a alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase ou reações de desidratação, decomposição, etc., capazes de causar variações de calor. Geralmente transições de fase, desidratação e decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto cristalização, oxidação e algumas reações de decomposição produzem efeito exotérmico (IONASHIRO, CAIRES e GOMES, 2014).

O equipamento de DSC de compensação de potência mede a diferença de potência elétrica entre uma amostra e um material de referência, em função da temperatura (Perkin-Elmer). O equipamento de DSC com fluxo de calor mede a diferença na razão do fluxo de calor entre uma amostra e um material de referência, também em função da temperatura (IONASHIRO, CAIRES e GOMES, 2014), sendo este o modelo que será utilizado no presente trabalho.

Os dados obtidos nesta análise são as temperaturas de início da gelatinização – *onset* (T_o), de pico endotérmico – (T_p) e de conclusão da gelatinização (T_f ou T_c), assim como a entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}). A entalpia de gelatinização para amidos nativos é aproximadamente 15 J.g^{-1} , sendo mais elevadas para amidos de tuberosas (FRANCO et al., 2002).

3.9 Difractometria de Raios X

A difratometria de raios X é uma das principais técnicas de caracterização de materiais cristalinos. Isto é possível devido na maior parte dos sólidos os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de ondas dos raios X. Esta técnica possui aplicações em várias áreas do conhecimento, mais particularmente na engenharia e ciência dos materiais (ALBERS et al.; 2002).

A radiação de raios X é gerada a partir do bombardeamento do ânodo por elétrons do cátodo, esta radiação eletromagnética pode ser polarizada, refratada ou refletida. Nos processos de colisão, os elétrons incidentes podem arrancar elétrons dos átomos do meio, produzindo íons ou átomos excitados. Durante o processo de retorno ao estado fundamental ocorre a emissão de fótons característicos do material, correspondentes a transições entre níveis atômicos. Quando o elétron arrancado pertence a uma camada atômica profunda, um fóton é emitido com energia na faixa correspondente a raios X, por ocasião da reocupação da camada. Se um elétron da camada K for retirado, elétrons da camada L, M, N podem preenchê-la emitindo raios X de diferentes comprimentos de onda. Uma radiação muito importante para o estudo de raios X é a K_{α} , que ocorre quando um elétron da camada L preenche uma valência na camada K (CULLITY, 1978).

De acordo com Carvalho Filho (2000), as radiações eletromagnéticas mais utilizadas são as K_{α} com comprimentos de onda (λ) entre 0,56 a 2,29 Å. Normalmente as linhas K_{α} e K_{β} são emitidas simultaneamente, então é necessário fazer a seleção do feixe ideal para eliminar a radiação indesejável. A difração de raios X pelos cristais resulta de um processo em que a radiação é dispersa pelos elétrons dos átomos sem mudança do comprimento de onda (dispersão de Bragg).

Esta radiação não destrói a estrutura da amostra e oferece vantagens como: (i) elevada capacidade de penetração, (ii) determinação da propriedade e (iii) sensibilidade a pequenas alterações estruturais. Através desta análise é possível uma compreensão mais completa da estrutura do amido (JAROSLAV e GILBERT, 2011). A difratometria de raios X aplicada a amidos permite a determinação matemática da porção cristalina do polímero que em geral reemite a radiação em uma faixa de 5° a 25° (2θ) (BENINCA et al., 2013a).

A cristalinidade do grânulo do amido gira em torno de 15 a 45%, devido às cadeias externas de a amilopectina (Muccillo, 2006). Com o auxílio das análises de difratometria de raios X os grânulos de amido revelam três padrões cristalográficos principais, denominados como “A”, “B” e “C”. Segundo Mestres (1996) os padrões cristalográficos dos amidos possuem as seguintes características:

- O Tipo “A” apresenta maiores picos de intensidade para os ângulos a 2 Å a 15, 17, 18 e 23 Å, sendo típico dos amidos de cereais;
- O Tipo “B” apresenta maiores picos de intensidade para os ângulos a 2 Å a 5, 6, 15, 17,22 e 23 Å, sendo mais comum nos amidos de tuberosas;
- O Tipo “C” é uma mistura do Tipo “A” e Tipo “B”, mas predomina as características do Tipo “A”. O amido de mandioca o exemplo clássico.

Um padrão cristalográfico adicional ocorre em grânulos inchados, denominado tipo V. A forma cristalina V é característica do complexo formado por amilose e ácidos graxos e monoglicerídeos, que ocorrem durante a gelatinização do amido, é raramente detectada em amidos nativos (BULÉON et al., 1998).

3.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através da microscopia eletrônica de varredura são alcançadas aproximações muito superiores aos da microscopia óptica (UGUCLONI, 2005). Estes aumentos podem chegar a 400.000 vezes, no entanto, para as micrografias de amidos normalmente utiliza-se aumentos de aproximadamente 3.000 vezes.

O princípio de funcionamento do microscópio eletrônico baseia-se no fato de que a área a ser analisada é irradiada por um feixe de elétrons. A interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra faz com que estes elétrons percam energia, a qual é liberada de diferentes formas, como elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X, elétrons auger e fótons (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**). Estas radiações quando captadas corretamente fornecem informações características sobre a amostra como topografia da superfície, composição e cristalografia (MALISKA, 2004).

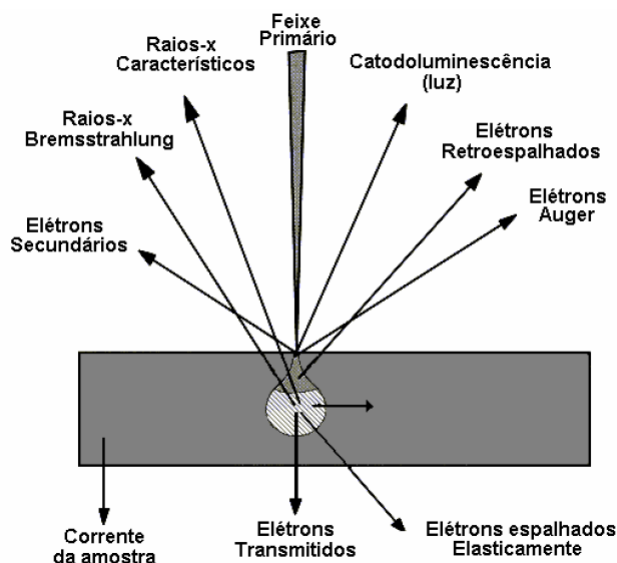


Figura 7: Interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra.

Fonte: Maliska (2004).

Os elétrons secundários e os retroespalhados são os sinais de maior interesse para a formação da imagem da superfície da amostra. Os elétrons secundários são resultantes da interação do feixe primário com a amostra. Os elétrons retroespalhados do feixe primário após choques com o núcleo dos átomos da amostra mudam de direção são liberados do material. O contraste nas imagens obtidas decorre das diferenças de número atômico dos elementos que compõem a amostra. Os números atômicos mais elevados retroespalham mais elétrons resultando em pontos mais brilhantes na amostra (MALISKA, 2004).

A microscopia eletrônica de varredura fornece informações importantes sobre a origem dos amidos. Daudt (2012) observou através das imagens de MEV que o amido de pinhão nativo apresentou forma arredondada e o amido de pinhão cozido um grânulo maior, com poros e irregularidades na superfície. Muccillo (2009) estudou a modificação do amido de pinhão através de hidrólise ácida e observou em suas micrografias de MEV que o tratamento ácido afetou a estrutura dos grânulos, porém o tratamento não foi uniforme, pois alguns grânulos parecem mais afetados que outros. Bello-Pérez et al.; 2006 em seu estudo de isolamento e caracterização do amido de pinhão, evidenciou através das micrografias de MEV uma mistura de os grânulos ovais e arredondados de tamanhos variaram de 10 – 25 μm . A superfície dos grânulos apresentou-se lisa e sem irregularidades.

Costa de Conto et al.; 2011 que estudou a oxidação do amido de pinhão com hipoclorito de sódio em diferentes níveis. A micrografia do amido de pinhão nativo apresentou poucos grânulos com formas irregulares, à tendência é que sejam arredondados, tamanho médio 10 – 25 μm e com superfície sem irregularidades, semelhante a estudos anteriores (BELLO-PÉREZ et al.; 2006). O amido de pinhão modificado por oxidação apresentou irregularidades na superfície dos grânulos indicando a ação do hipoclorito de sódio.

3.11 Propriedades de Pasta (RVA)

As mudanças que ocorrem nos grânulos de amido durante a gelatinização e retrogradação são os principais efeitos no comportamento de pastas desses amidos. As mudanças de viscosidade durante o aquecimento e resfriamento de dispersões de amido são determinadas através do Rápido Visco Analisador (RVA) (THOMAS e ATWELL, 1999).

No RVA durante a fase inicial de aquecimento de uma suspensão aquosa de amido, um aumento de viscosidade é registrado quando os grânulos começam a inchar. A temperatura na qual a viscosidade começa a aumentar é denominada temperatura de pasta. Este ponto, polímeros com menor peso molecular, particularmente moléculas de amilose, começam a ser lixiviadas dos grânulos. Um pico de viscosidade é obtido durante o empastamento, havendo também grânulos intactos e o alinhamento molecular dos polímeros solubilizados ainda não ocorreu dentro do campo de atrito do instrumento. Durante a temperatura de 95 °C e sob agitação constante os grânulos começam a quebrar, a solubilização dos polímeros continua e o alinhamento molecular ocorre dentro do campo de atrito do instrumento, causando uma diminuição da viscosidade (THOMAS e ATWELL, 1999). Este segundo aumento da viscosidade é conhecido como tendência a retrogradação ou *setback*. A tendência a retrogradação (*setback*) é obtida pela diferença entre a viscosidade final (viscosidade de pasta fria) e a viscosidade mínima (viscosidade de pasta quente) (SHIRAI et al.; 2007). Geralmente para aqueles amidos que são facilmente geleificados, quanto maior o teor de amilose, maior o *setback*.

Dependendo do tipo de amido (fonte botânica, amido natural ou modificado), do pH da suspensão aquosa e da programação de aquecimento, vários perfis de gelificação e empastamento podem ser gerados (WHISTLER e BEMILLER, 1997).

Os parâmetros comumente avaliados para a obtenção do perfil de empastamento dos amidos pelo RVA (Figura 8) são:

- Temperatura de pasta: temperatura em °C, calculada com base no tempo de funcionamento do RVA (6°C/min); corresponde ao ponto onde se inicia a formação da curva;
- Viscosidade de pico: valor de máxima viscosidade do amido, durante o ciclo de aquecimento;
- Quebra (*breakdown*): diferença de viscosidade entre o pico máximo e a viscosidade mínima a 95 °C;
- Viscosidade final: valor da viscosidade a temperatura final de resfriamento (50 °C);
- Tendência a retrogradação (*setback*): diferença de viscosidade mínima a 95 °C e a viscosidade final.

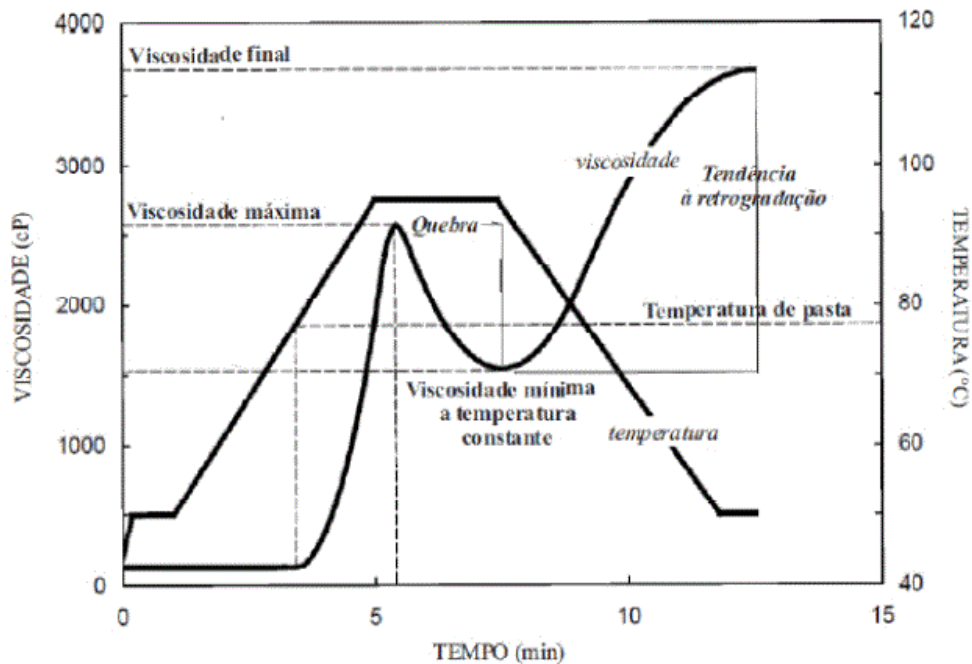


Figura 8: Curva de viscosidade típica do RVA mostrando os parâmetros comumente avaliados.

Fonte: A autora.

De acordo com Jane et al.; (1999), as propriedades de pasta de amidos são afetadas pelos teores de amilose, lipídeos, fósforo e pela distribuição dos comprimentos de cadeias ramificadas da amilopectina. A amilopectina favorece o inchamento do grânulo de amido e empastamento, enquanto a amilose e lipídeos os inibem.

Na indústria de alimentos os parâmetros analisados pelo RVA são extrema importância para o desenvolvimento de produtos. Os perfis de viscosidade de pasta de amidos são fundamentais para o melhoramento do produto final. A viscosidade final é um ponto crucial nos processamentos que afeta diretamente na apreciação do consumidor final. Uma sopa pronta, por exemplo, não deve ter viscosidade final muito elevada, mas um recheio de tortas deve ter para que não transborde durante o transporte. Para que possamos desenvolver produtos com as características que melhor se adaptem ao mercado, são necessários estudos sobre os perfis de empastamento de amidos.

Estudos realizados por Costa et al.; (2013), para amidos de pinhão de diferentes procedências demonstram que as temperaturas de pasta das amostras foram proporcionais a ΔH_{gel} (DSC). A temperatura de pasta das amostras foi de 65,57°C, maior que o encontrado por Stahl et al.; (2007) em seus estudos com amido de pinhão que observou a temperatura de pasta a 59,6°C. Porém, a baixa temperatura de pasta encontrada por Stahl et al.; (2007) pode estar associada ao teor de amilose, conforme citado por Zaidul et al. (2007) no estudo com amido de batata.

3.12 Análise Colorimétrica

A colorimetria é a parte da ciência que estuda as cores com o propósito de especificar numericamente a cor de um determinado estímulo visual (WYSZECKY, 1982). Os parâmetros de cor são definidos pela reflectância de um feixe de luz disparado em direção da amostra. Os valores captados pelo colorímetro são matematicamente distribuídos em três eixos de forma a criar um espaço tridimensional de determinação de cor chamado de espaço CIELAB, Figura 9. Neste modelo temos os três eixos que são definidos por:

- Eixo L^* este eixo varia de 0 que identifica falta de luz (escuro) a 100 que identifica o máximo de luminosidade (branco).
- Eixo a^* que pode variar de -120 que identifica a cor verde a +120 que identifica a cor vermelha.
- Eixo b^* que pode variar de -120 que identifica a cor azul a +120 que identifica a cor amarela;

Este modelo funciona como ponto de conversão universal, pois pode ser relacionado matematicamente com os demais modelos de aferição de cor existentes como o RGB ou CMYK (MINOLTA, 1998). Lorlowhakarn e Naivikul (2006) utilizaram a colorimetria por reflectância para analisar o efeito da temperatura em amostras de farinha de arroz. Estudos semelhantes foram realizados por Balasubramanian et al., (2011) com amido de milheto (*Pennisetum typhoides*). Hornung et al.; (2015) empregaram a colorimetria para analisar o efeito da foto-oxidação causada pelo peróxido de hidrogênio e radiação UV no amido de mandioca.

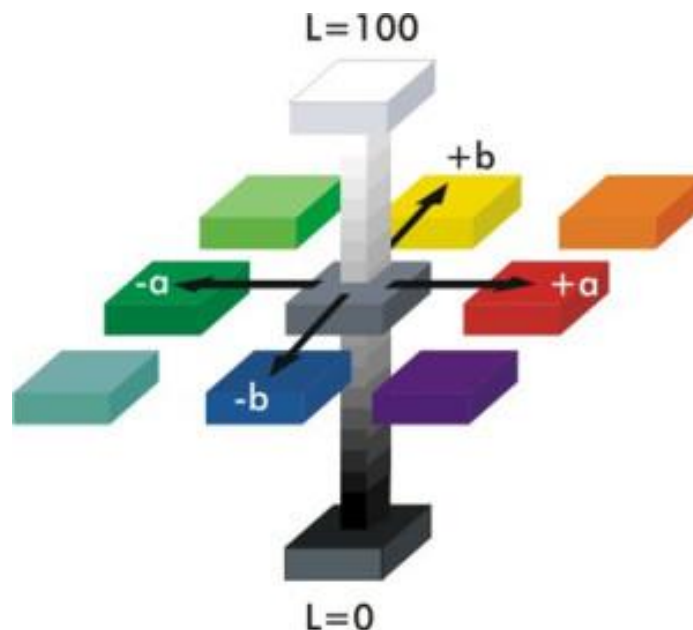


Figura 9: Parâmetros de cor L^* , a^* e b^* .

Fonte: Manual Hunter Lab.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Matéria Prima

Foram utilizados pinhões da safra de 2014, adquiridas no mercado local da cidade de Colombo, PR. Estes pinhões foram selecionados, limpos, acondicionados em embalagens plásticas de polietileno e refrigerados até o momento do processo de extração do amido de pinhão.

4.2 Fluxograma do Procedimento Experimental

Neste trabalho foram executadas diversas operações, Figura 10. Estas operações visavam a modificação do amido de pinhão e a caracterização dos produtos obtidos.

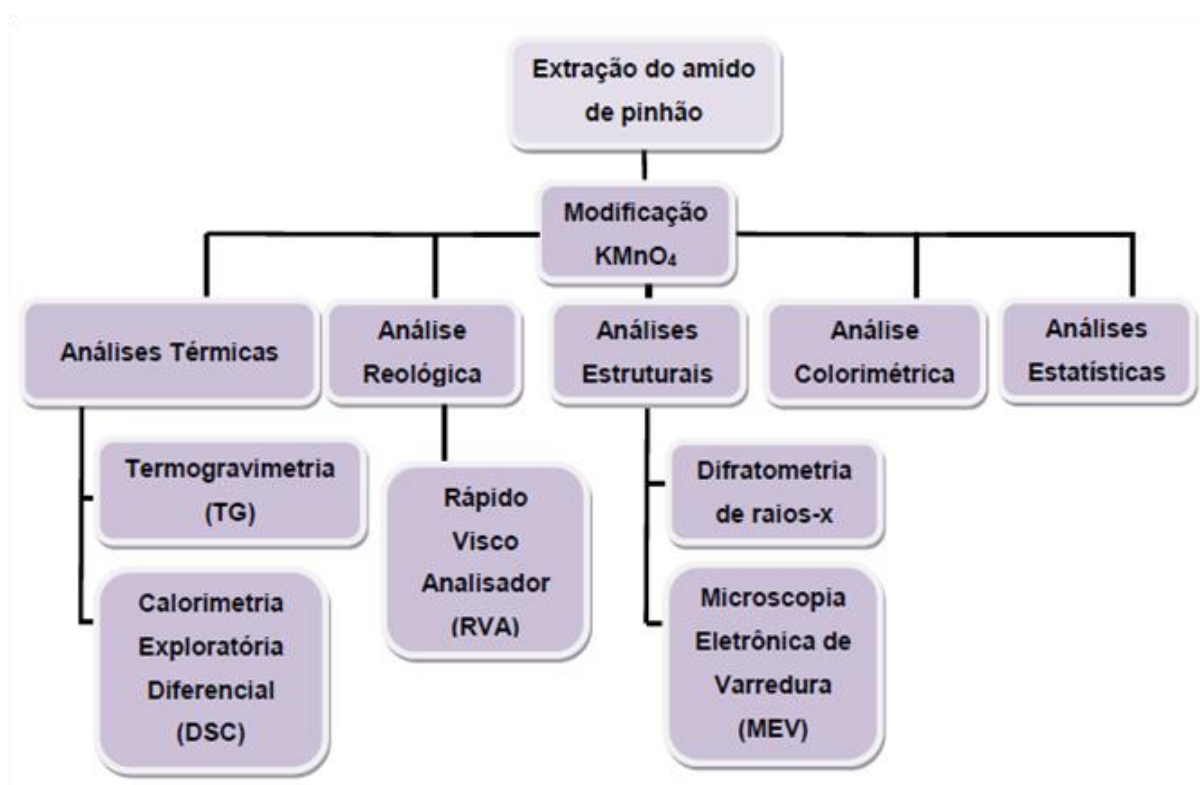


Figura 10: Fluxograma representativo do procedimento experimental.

Fonte: A autora.

4.3 Extração do amido de pinhão

A metodologia de extração foi realizada conforme Costa et al.; 2014. A primeira etapa foi o descascamento manual do pinhão. Na segunda etapa a remoção da película e do embrião para facilitar o isolamento do amido, pois o embrião é rico em lipídios. Na terceira etapa a trituração dos pinhões, realizada em liquidificador doméstico (marca Britânia, modelo diamante, potência 600 W) na proporção pinhão : água de 1:2 (massa:massa) por 5 minutos. Na quarta etapa foi feita a filtração da massa de pinhão triturada, com o uso de um coador. Essa massa de pinhão retida na filtração foi encaminhada para uma segunda trituração e nova filtração, até a remoção máxima de água. A quinta etapa foi referente à decantação da fração líquida obtida anteriormente, sendo depositada em formas de alumínio por cerca de 2 a 3 horas. Após esta etapa, foi eliminado o excesso de água, sem desprezar o precipitado que formou no fundo do recipiente. A massa obtida deste processo foi encaminhada para a sexta etapa, onde foi realizado o processo de secagem em estufa à 40 °C por 24 horas. Após seco o amido de pinhão foi moído em moinho analítico (IKA®, modelo A11 Basic) e peneirado com tamis de 100 e 250 mesh. Até o momento de realizar as análises o amido de pinhão foi acondicionado em frasco de vidro e mantido em dessecador com sílica gel.

4.4 Preparo das Soluções de Permanganato de Potássio (KMnO_4)

As soluções de permanganato de potássio foram padronizadas com oxalato de sódio (padrão primário). Esta foi usada como solução estoque para preparo das demais soluções de trabalho, nas concentrações $0,001 \text{ mol L}^{-1}$; $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,005 \text{ mol L}^{-1}$. O pH das soluções de trabalho de KMnO_4 foram corrigidos para 3 com ácido láctico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, conforme Demiate (1999).

4.5 Modificação do amido por tratamento oxidativo com permanganato de potássio

Os amidos foram modificados por tratamento oxidativo com KMnO_4 , conforme metodologia de Demiate (1999) adaptada. Foram pesadas três porções de 20 gramas de amido nativo (base seca) em béquer de vidro (250 mL) e esses numerados de um a três. Ao béquer (1) foi adicionado 100 mL da solução de KMnO_4 na $0,001 \text{ mol. L}^{-1}$. No béquer (2) adicionado 100 mL da solução de KMnO_4 na $0,002 \text{ mol. L}^{-1}$ e no béquer (3) foi adicionado 100 mL da solução de KMnO_4 $0,005 \text{ mol. L}^{-1}$. Os béqueres foram homogeneizados e o pH=6 de todas as soluções (HEIBEISH et al.; 1994). Na seqüência os béqueres contendo o amido de pinhão e as soluções de KMnO_4 nas diferentes concentrações foram colocadas em agitação magnética constante a 25°C por 30 minutos.

Após este processo o pH ficou em torno de 8 pra todas as amostras. A seguir as amostras oxidadas foram filtradas á vácuo, utilizando Kitassato e funil de Büchner com papel filtro 125 mm. O objetivo desta filtragem foi para recuperar as amostras de amido de pinhão oxidadas pelo reagente e eliminar o excesso de reagente. Neste processo foram necessárias aproximadamente cinco lavagens de 500 mL com água do tipo II para cada amostra, até que água resultante da filtração não apresentasse coloração alguma. Cada papel filtro contendo as amostras oxidadas foi retirado cuidadosamente dos funis de Büchner para serem levados para secagem.

As amostras foram secas em estufa de circulação de ar a 35°C por 24 horas. Após a secagem, as amostras foram maceradas em gral e peneiradas em tamis de 80 e 170 mesh. As amostras foram acondicionadas em embalagens de vidro e mantidas em dessecador. A nomenclatura adotada para as amostras foi: (N) amostra de amido de pinhão nativo (não modificado), (1; 2; 3) amostras de amido de pinhão modificado com KMnO_4 $0,001 \text{ mol L}^{-1}$; $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ por 30 minutos. As amostras tratadas foram comparadas com a amostra nativa (totalizando quatro amostras), através de análises térmicas, reológicas, microscópicas e colorimétricas.

4.6 Estudos Termogravimétricos e DTA

As curvas termogravimétricas foram obtidas com o sistema de análise térmica DTG 60 (*Shimadzu-Japão*), calibrado com oxalato de cálcio monohidratado. Cada amostra de amido foi pesada em microcadinhos de α -alumina, previamente tarados na termobalança.

A termogravimetria (TG-DTA) foi realizada nas seguintes condições:

- Massa de amostra: ~2 mg
- Atmosfera: ar sintético e nitrogênio
- Vazão: 100 mL min⁻¹
- Razão de aquecimento: 10 °C min⁻¹
- Temperatura inicial: 30 °C
- Temperatura final: 600 °C

As curvas de TG foram empregadas para determinar o grau dos tratamentos aplicados às amostras. Esta determinação foi realizada através da avaliação das curvas e do cálculo das perdas de massas de cada amostra em função do tempo e temperatura. Desta forma os amidos foram avaliados em atmosfera de ar sintético e de nitrogênio (inerte).

4.7 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC para determinação da gelatinização das amostras foram obtidas no equipamento DSC 60 (*Shimadzu-Japão*) calibrado com padrão de índio (99,99%). Cada amostra foi pesada em balança analítica para se obter o valor aproximado da massa a ser analisada, e a esta massa foi adicionado um volume 3 vezes maior de água. Para as análises os cadinhos foram lacrados. As condições de análise para determinação da gelatinização foram as seguintes:

- Massa de amostra: ~1,5 mg
- Volume de água: ~4,5 μ L
- Atmosfera: nitrogênio
- Vazão: 50 mL min⁻¹
- Razão de aquecimento: 10 °C min⁻¹

- Temperatura inicial: 30 °C
- Temperatura final: 100 °C

Para obter os valores observados nas curvas, foi utilizado o programa UNIVERSAL ANALYSIS 2000.

4.8 Propriedades de Pasta (RVA)

Para determinar as propriedades de pastas das amostras foi utilizado o equipamento RVA-4 (*Newport Scientific, Austrália*), método Standard 2. Inicialmente foi determinada a porcentagem de umidade utilizando a balança de infravermelho Sartorius MA 35 M-AG (*Germany*). Esta porcentagem de umidade foi utilizada para correção da massa de amido. Após pesou-se 2,24g de amido em base seca, completando para 28 gramas com água destilada. A dispersão preparada foi submetida a um ciclo de aquecimento e resfriamento controlado, sob agitação circular constante de 160 rpm. O programa de aquecimento e resfriamento seguiu os seguintes parâmetros: foi mantida a temperatura de 50 °C por dois minutos, seguido do aquecimento até 95°C a uma razão de aquecimento de 6 °C min⁻¹ e a temperatura foi mantida a 95 °C durante cinco minutos, em seguida a amostra foi arrefecida a 50 °C a 6 °C min⁻¹ ao fim do ciclo a temperatura foi mantida a 50 °C por dois minutos. Todo o processo teve uma duração de 23 minutos. O software utilizado para obtenção dos dados de propriedades de pasta foi o Thermocline for Windows, versão 2.2.

4.9 Difractometria de Raios X (XRD)

As amostras foram analisadas no difratômetro de Raios X Ultima IV (*Rigaku*), empregando radiação Cu K α ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) configurada a 40 kV e 30 mA. A radiação dispersa foi detectada no intervalo angular de 5° a 50° (2θ), a velocidade de escaneamento foi de 2° min⁻¹ e passo de 0,02°.

O grau de cristalinidade relativa foi estimado, utilizando o Software Microcal Origin 8.0, seguindo metodologia descrita na literatura (BENINCA et al.; 2013a; COLMAN; DEMIATE; SCHNITZLER, 2014).

Onde os para calcular o grau de cristalinidade dos picos mais acentuados considera-se a região entre 10° a 50°, e os difratogramas foram tratados previamente com smoothing de 10 pontos.

Na Figura 11 são apresentados os parâmetros utilizados para o cálculo do grau de cristalinidade relativa.

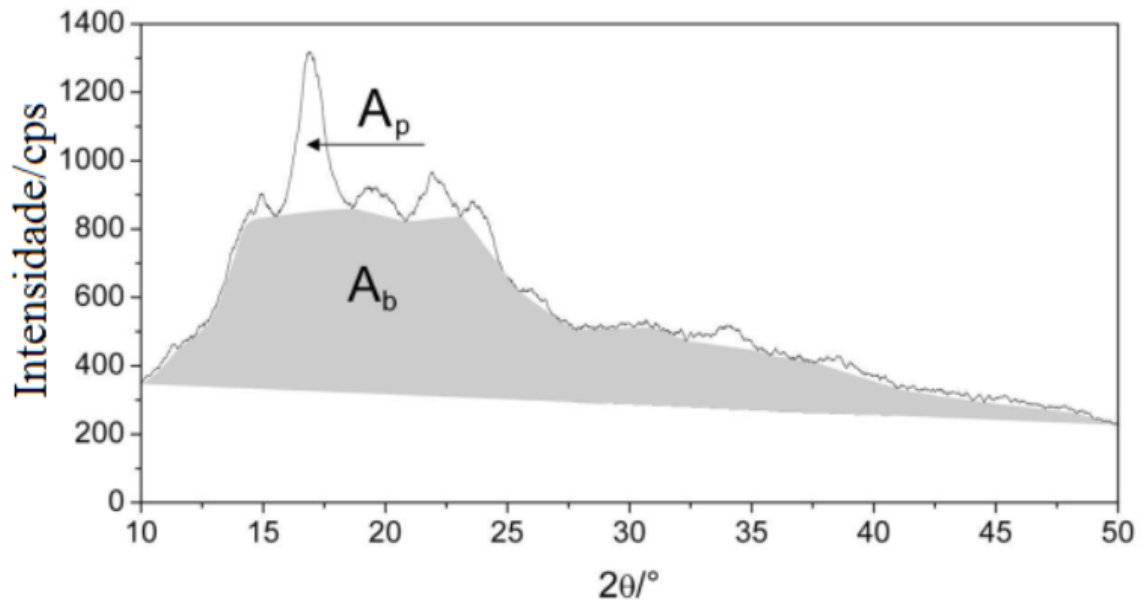


Figura 11: Parâmetros para cálculo de cristalinidade relativa, onde A_p (área de pico) e A_b (parte amorfa).

Fonte: Colman (2013).

Na Figura 11 foram considerados A_p (área de pico) como parte cristalina e A_b como parte amorfa. Foi realizada a integração das áreas do pico de difração superior e total para que se pudesse obter o grau de cristalinidade relativa como mostra a Equação 1, onde o X_c se refere a cristalinidade relativa:

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

Equação 1: Cálculo Grau de Cristalinidade Relativa: A_p (área de pico), A_b (parte amorfa) e X_c (cristalinidade relativa).

4.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Microscopia eletrônica de varredura foi realizada no equipamento VEGA3 do fabricante TESCAN (Republica Tcheca). A escala de leitura foi 20 μm , com 15 kV de tensão no feixe de elétrons, filamento de tungstênio e detector de elétrons retro espelhado. O equipamento se baseia na passagem de elétrons através da amostra, previamente preparada pelo processo de metalização com plasma de ouro e platina.

A leitura da imagem se dá a partir do detector de elétrons, que registra as imagens e as transmite a um software instalado no computador acoplado ao equipamento.

4.11 Análise Colorimétrica

Para a determinação dos parâmetros de cor do amido antes e após o tratamento, foi utilizado o espectrofotômetro de reflectância MiniScan XE 45/0-L Plus (Hunter Inc., EUA), que consiste na determinação de três componentes de cor: L^* , a^* e b^* . A cor das amostras tratadas e não tratada de amido de pinhão, serão avaliados pelos parâmetros L^* , que é o brilho que varia de 0 (preto) a 100 (branco), a^* varia de a^* positivo (vermelho) a a^* negativo (verde) e b^* que varia de b^* positivo (amarelo) para b^* negativo (azul), Figura 9.

4.12 Análises Estatísticas

Teste de Tukey e desvio padrão foram utilizados para comparar as médias amostrais com nível de confiança de 95% ($p < 0,05$), com o *software Microsoft Excel 2007 for Windows* (Microsoft, USA) e com o *software SASM-Agri 8.2* (CANTERI et al.; 2001).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a extração do amido de pinhão conforme metodologia proposta por Costa et al.; 2014. Três porções de 20 gramas de amido de pinhão foram tratadas com soluções de KMnO_4 0,001 mol. L^{-1} (amostra 1), 0,002 mol. L^{-1} (amostra 2), 0,005 mol. L^{-1} (amostra 3) e comparadas com uma amostra de amido de pinhão não tratada (N).

5.1 Estudos Termogravimétricos (TG-DTA)

5.1.1 Análises TG-DTA em atmosfera de ar sintético

Três intervalos característicos são observados nas curvas TG, para o amido de pinhão nativo e as amostras tratadas com KMnO_4 (Figura 12).

A primeira perda de massa é referente às perdas água e compostos voláteis, correspondendo à umidade presente nas amostras (RIBEIRO et al., 2014). A umidade das amostras, obtida pelo TG, foi respectivamente: (N) 3,33%, (1) 4,43%, (2) 8,17% e (3) 5,99%. As variações de temperaturas na primeira perda de massa das amostras ocorreram entre 31-99 °C (Tabela 1).

A segunda perda de massa corresponde à degradação da matéria orgânica (amilose e amilopectina). De acordo com a literatura, o tratamento térmico dos amidos leva a sua despolimerização quando a temperatura utilizada ultrapassa 300°C, sob atmosfera oxidativa. O amido sofre uma série de alterações irreversíveis, de modo que a alteração estrutural do polímero leva inicialmente a formação de pirodextrinas e a degradação de macromoléculas, a temperaturas mais elevadas, resulta na formação de levoglucosano, furfural e de produtos voláteis de menor massa molecular (LACERDA et al.; 2008b; LACERDA et al.; 2014a; MALUCELLI et al.; 2015).

As variações de temperaturas na segunda perda de massa das amostras ocorreram entre 269-333 °C, Tabela 1. Os eventos que ocorrem posteriormente representam a oxidação dos compostos formados na degradação da matéria orgânica até a formação dos resíduos finais (cinzas).

A amostra 3 sofreu as degradações oxidativas, 3ª perda de massa, a temperaturas mais baixas que as demais amostras neste estudo. O perfil encontrado nas curvas TG para o amido de pinhão nativo e tratados com KMnO_4 , foi semelhante a outros estudos, como amidos de pinhão (COSTA et al., 2013), amido de mandioca (HORNUNG et al., 2015b) e amido de milho (MALUCELLI et al., 2015).

Verificou-se no estudo que as amostras tratadas apresentaram teores mais elevados de cinzas restantes (1) 5,84 %, (2) 7,32 %, e (3) 4,94 % do que o amido sem tratamento (N) 4,38 % (Figura 12). No estudo de Cordoba (2015) com amido de pinhão nativo e tratado enzimaticamente, observou-se que os valores de cinzas restantes foram semelhantes aos encontrados no presente estudo. Em tratamentos e fontes de amido distintas os valores de cinzas residuais observados foram inferiores (HORNUNG et al., 2015a, HORNUNG et al., 2015b, BENINCA et al., 2013a; BENINCA et al., 2013b).

Observa-se nas curvas DTA, Figura 12, picos endotérmicos para todas as amostras, durante a 1ª perda de massa. Este evento ocorre devido a absorção de calor para a desidratação da amostra. No segundo evento de perda de massa observou-se um pico endotérmico intenso em todas as amostras. Na 3ª perda de massa das amostras (N), (1) e (2) observa-se dois picos exotérmicos e na amostra (3) três picos exotérmicos. Estes picos exotérmicos consecutivos ocorrem devido a amostra emanar calor, por meio da ocorrência da degradação, carbonização e oxidação da matéria orgânica. Na amostra (3) os eventos exotérmicos são mais intensos devido as reações consecutivas relacionadas ao maior índice de oxigênio presente na amostra. Comportamento semelhante foi obtido em outros estudos com amido de mandioca (BENINCA et al., 2013a; BENINCA et al., 2013b, HORNUNG et al., 2015b).

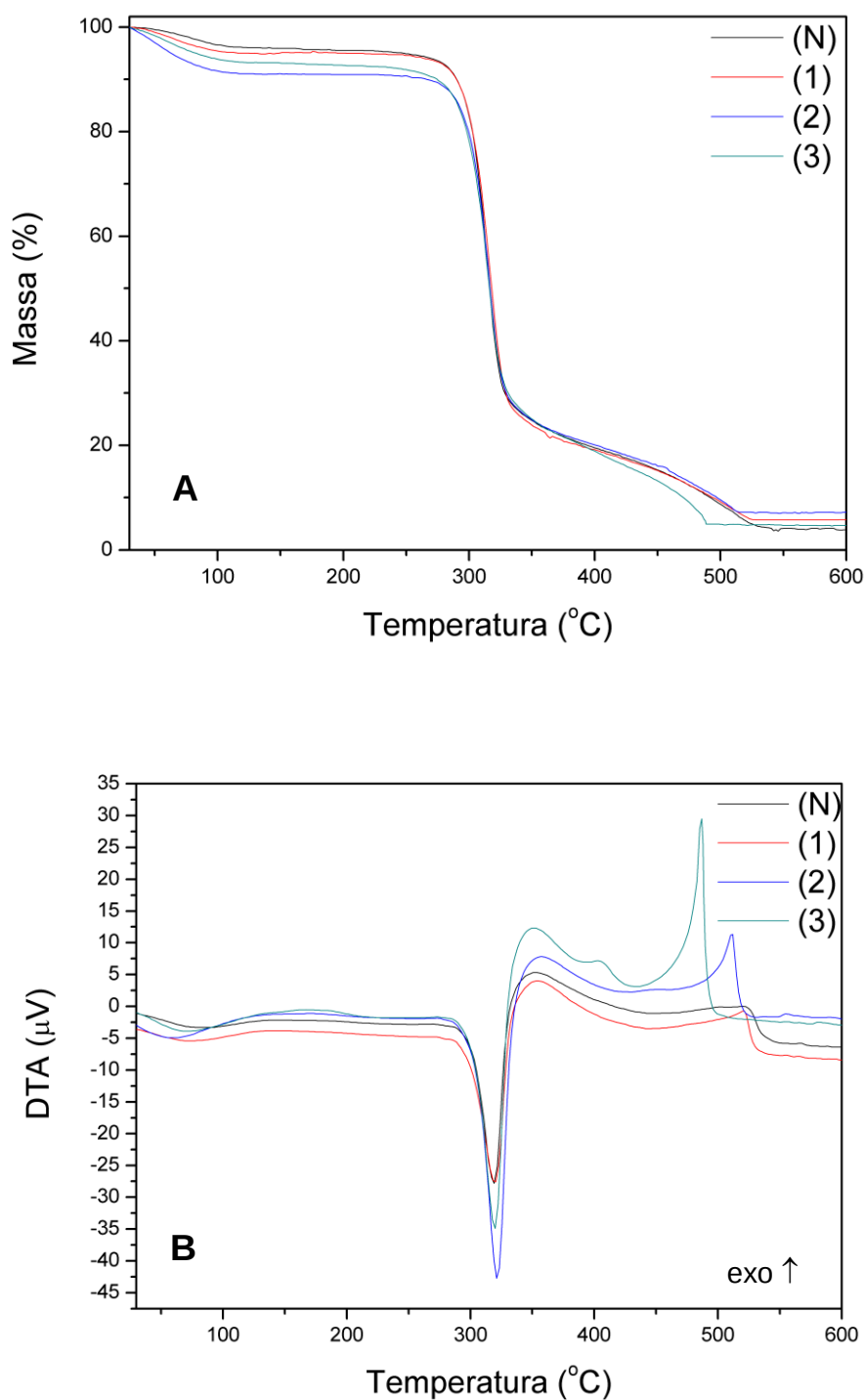


Figura 12: Curvas de TG (A) e DTA (B) em atmosfera de ar sintético: (N) amido de pinhão nativo (massa inicial $m_i = 2,10$ mg); (1, 2, 3) amido pinhão modificado com soluções de KMnO_4 $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ (massa inicial = 2,44 mg), $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ (massa inicial = 2,69 mg) e $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ (massa inicial = 2,86 mg) por 30 minutos.

Tabela 1: Resultados das curvas de TG-DTA em atmosfera de ar sintético: (N) amido de pinhão nativo; (1, 2, 3) amido pinhão modificado com soluções de KMnO_4 $0,001 \text{ mol L}^{-1}$, $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ por 30 minutos.

Amostra	TG		DTA	
	Etapas	$\Delta m(\%)$	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	$T_p(^{\circ}\text{C})$
(N)	1 ^a	03,33	33-99	84(endo)
	estabilidade	-	99-269	-
	2 ^a	64,56	269-326	319(endo)
	3 ^a	27,73	326-533	352(exo), 521(exo)
	cinzas	4,38		
(1)	1 ^a	4,43	32-98	74(endo)
	estabilidade	-	98-270	-
	2 ^a	67,66	270-333	320(endo)
	3 ^a	22,07	333-525	353(exo), 521(exo)
	cinzas	5,84		
(2)	1 ^a	8,17	31-96	60(endo)
	estabilidade	-	96-275	-
	2 ^a	62,67	275-332	321(endo)
	3 ^a	21,84	332-513	356(exo), 512(exo)
	cinzas	7,32		
(3)	1 ^a	5,99	32-99	71(endo)
	estabilidade	-	99-271	-
	2 ^a	63,67	271-331	320(endo)
	3 ^a	25,40	331-493	351(exo), 402(exo), 487(exo)
	cinzas	4,94		

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

5.1.2 Análises TG-DTA em atmosfera de nitrogênio (inerte)

Nas curvas TG o gás inerte é empregado para remover os produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica (IONASHIRO, CAIRES e GOMES, 2014). As amostras de pinhão nativo (N), e tratadas com KMnO_4 (1 e 2) apresentaram perfil semelhante nas curvas TG (Figura 13). A primeira etapa de perda de massas foi uma reação reversível de desidratação, onde o gás inerte (N_2) transportou o calor e removeu o vapor de água da superfície da amostra. Após o período de estabilidade as amostras apresentaram perdas de massas correspondentes à decomposição da matéria orgânica presente, com a formação de um resíduo carbonáceo. Os eventos citados são endotérmicos, Figura 13, devido a ausência de reações de oxidativas durante as análises. No entanto, a amostra (3), quando submetida a temperaturas superiores a $340\text{ }^\circ\text{C}$, Tabela 2, apresenta eventos exotérmicos relativos a decomposição da matéria orgânica. A energia envolvida neste evento pode ser atribuída reações consecutivas relacionadas ao maior índice de oxigênio presente na amostra. Esta amostra (3) foi submetida ao tratamento com $0,005\text{ mol L}^{-1}$ de KMnO_4 .

Os resíduos carbonáceos, Tabela 2, são semelhantes para as amostras (N), (1) e (2) conforme descrito na literatura (COSTA et al., 2011). A amostra (3) apresentou resíduo carbonáceo de apenas 5,72 %. Este resultado diferenciou-se das demais em virtude das perdas de massas referentes aos eventos exotérmicos a temperaturas superiores a $340\text{ }^\circ\text{C}$.

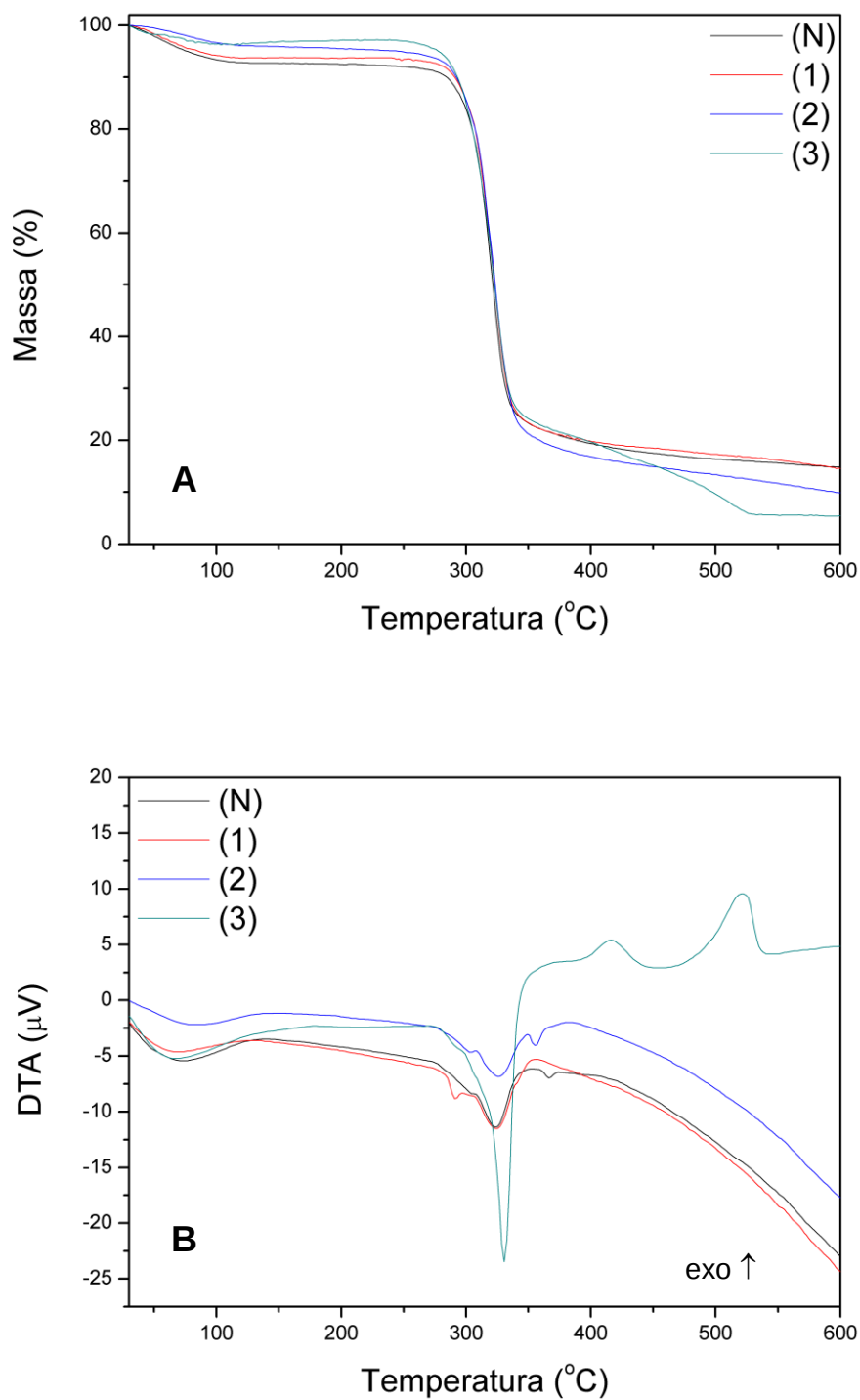


Figura 13: Curvas de TG (A) e DTA (B) em atmosfera de nitrogênio: (N) amido de pinhão nativo (massa inicial $m_i = 1,70$ mg); (1, 2, 3) amido pinhão modificado com soluções de KMnO_4 $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ (massa inicial = $1,60$ mg), $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ (massa inicial = $1,50$ mg) e $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ (massa inicial = $1,50$ mg) por 30 minutos.

Tabela 2: Resultados das curvas de TG-DTA em atmosfera de nitrogênio: (N) amido de pinhão nativo; (1, 2, 3) amido pinhão modificado com soluções de KMnO_4 $0,001 \text{ mol L}^{-1}$; $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ por 30 minutos.

Amostra	TGA		DTA	
	Etapa	$\Delta m(\%)$	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	$T_p(^{\circ}\text{C})$
(N)	1 ^a	6,43	31-97	72 (endo)
	estabilidade	-	97-270	-
	2 ^a	74,72	270-412	323 (endo)
	resíduo carbonáceo	18,85		
(1)	1 ^a	5,67	32-97	70 (endo)
	estabilidade	-	97-276	-
	2 ^a	74,38	276-397	323 (endo)
	resíduo carbonáceo	19,95		
(2)	1 ^a	3,21	30-97	84 (endo)
	estabilidade	-	97-271	-
	2 ^a	79,62	271-393	326 (endo)
	resíduo carbonáceo	17,17		
(3)	1 ^a	3,55	38-98	67 (endo)
	estabilidade	-	98-253	-
	2 ^a	69,51	253-340	331 (endo)
	3 ^a	21,23	340-531	416 (exo), 521 (exo)
	resíduo carbonáceo	5,72		

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

5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Através da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram avaliadas as propriedades de gelatinização do amido de pinhão. As curvas de DSC das amostras nativa e tratadas com KMnO_4 foram realizadas na proporção amido:água de 1:4 em cadinho de alumínio selado, Figura 14. Nestas análises foram observados eventos endotérmicos para todas as amostras analisadas.

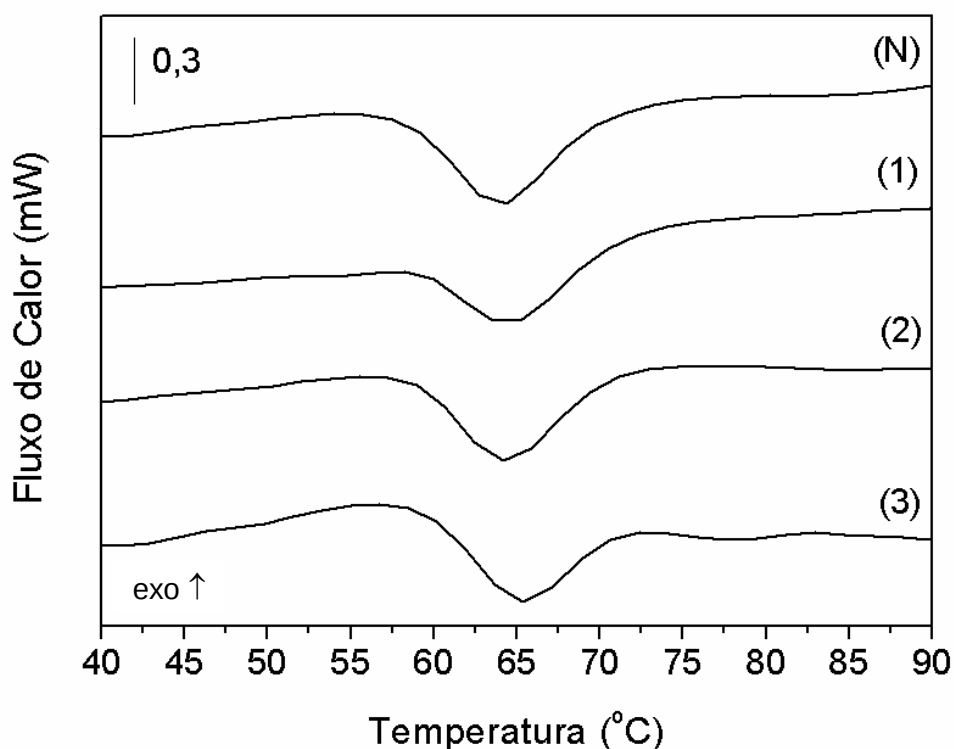


Figura 14: Curvas DSC de gelatinização: (N) amido de pinhão nativo; (1, 2, 3) amido pinhão tratado com soluções de KMnO_4 0,001 mol L⁻¹, 0,002 mol L⁻¹ e 0,005 mol L⁻¹ por 30 minutos.

As temperaturas iniciais de gelatinização (T_o) obtidas no DSC corroboram com as temperaturas de pasta do RVA (Tabela 4), para todas as amostras analisadas. Hornung et al. (2015b) e Beninca et al. (2013a) também obtiveram valores de T_o inferiores aos de temperatura de pasta. De acordo com Péret, Breene e Bahnassey (1998) valores maiores de temperatura de pasta (RVA) ocorrem devido à detecção dos primeiros acréscimos na viscosidade de pasta dos amidos e o DSC registra o valor da temperatura (T_o) quando os grânulos de amido se desorganizam.

O tratamento com KMnO_4 proporcionou uma influência pouco significativa sobre as temperaturas dos eventos do processo de gelatinização das amostras. No entanto, afetou a energia necessária para ocorrer o processo de gelatinização (ΔH_{gel}). A entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}) indica desordem molecular no interior do grânulo, durante a gelatinização do amido (HORNUNG et al., 2015a). Como pode ser observado na Tabela 3, todas as amostras analisadas tiveram uma entalpia de gelatinização significativamente menor do que a amostra (N). Para a amostra (3), tratada com a maior concentração da solução de KMnO_4 , foi observada a menor entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}). A redução da entalpia de gelatinização de amidos após o tratamento oxidativo foi evidenciada por Sangseethong, Termvejsayanon e Sriroth (2010) em amido de mandioca oxidado com hipoclorito de sódio (3 %) e peróxido de hidrogênio (3 %), Lacerda et al. (2014) após oxidação de amido de abacate com hipoclorito de sódio (0,5 %, 1 % e 2 %). Estudos em amido de pinhão empregando tratamentos como, calor e umidade (PINTO et al., 2012 e KLEIN et al., 2013) e tratamento enzimático (CORDOBA, 2015) obtiveram valores de entalpia de gelatinização reduzidos. As reduções de ΔH_{gel} podem ser atribuídas à degradação das cadeias de amido (SANGSEETHONG; TERMVEJSAYANON; SRIROTH, 2010), decorrentes dos tratamentos pelos quais o amido é submetido.

Tabela 3: Resultados DSC de gelatinização: (N) amido de pinhão nativo; (1, 2, 3) amido pinhão modificado com soluções de KMnO_4 0,001 mol L⁻¹, 0,002 mol L⁻¹ e 0,005 mol L⁻¹ por 30 minutos.

Amostra	DSC de gelatinização			
	$T_o(^{\circ}\text{C})$	$T_p(^{\circ}\text{C})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_{gel}(\text{J.g}^{-1})$
(N)	65,25 ± 0,02 ^c	60,37 ± 0,08 ^b	70,52 ± 0,30 ^b	12,28 ± 0,57 ^b
(1)	64,24 ± 0,03 ^b	59,39 ± 0,02 ^a	70,32 ± 0,09 ^b	10,13 ± 0,64 ^{ab}
(2)	64,17 ± 0,02 ^b	60,04 ± 0,09 ^b	69,88 ± 0,03 ^a	11,71 ± 0,72 ^b
(3)	63,98 ± 0,02 ^a	59,26 ± 0,17 ^a	69,80 ± 0,11 ^a	9,51 ± 0,82 ^a

(*) T_o “onset” temperatura inicial, T_p temperatura de pico, T_c “endset” temperatura de conclusão, ΔH_{gel} entalpia de gelatinização (**) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

5.3 Propriedades de Pasta (RVA)

Nas propriedades de pasta, determinadas pelo Rápido Visco analisador, foram observadas grandes variações nos valores de pico de viscosidade, Figura 15. A amostra (N) apresentou o maior valor seguido das amostras (1) e (2) e o menor valor encontrado para a amostra (3). As amostras apresentaram valores similares de tempo e temperatura para a formação da pasta, sugerindo que o processo de gelatinização não é influenciado significativamente pela temperatura.

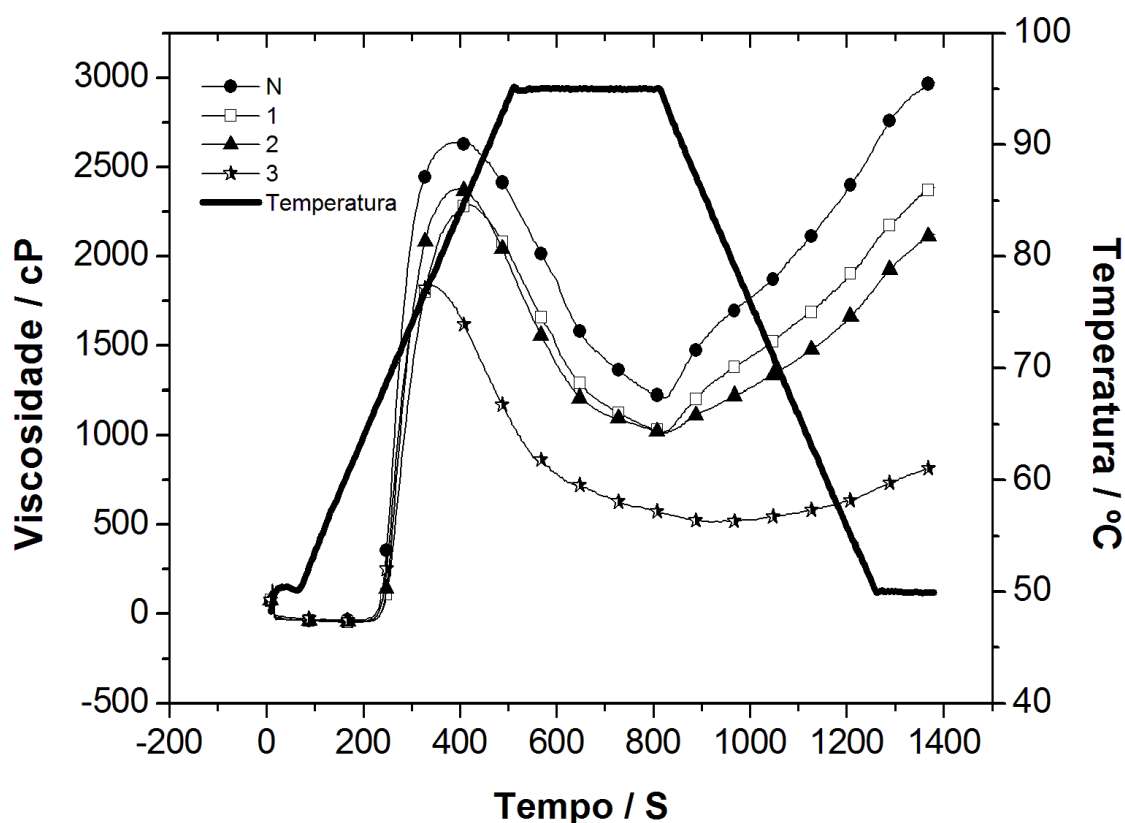


Figura 15: Curvas de RVA: (N) amido de pinhão nativo; (1, 2, 3) amido pinhão modificado com soluções de KMnO_4 $0,001 \text{ mol L}^{-1}$, $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ por 30 minutos.

Os valores de viscosidade final seguiram a mesma ordem do pico de viscosidade, Tabela 4. Estes resultados de viscosidades podem ser atribuídos à degradação das cadeias do amido promovida pelo oxidante, onde a amostra (3) foi tratada pela solução mais concentrada do KMnO_4 , com a consequente alteração da

massa molecular (SILVA et al.; 2008; KUAKPETOON e WANG, 2001). A formação da pasta do amido é um processo que ocorre após a gelatinização, depois que o amido é dissolvido em água. Neste processo ocorre o inchamento do grânulo do amido, lixiviação de polímeros de baixa massa molecular e pode ocorrer a degradação dos grânulos. Estas alterações estão diretamente relacionadas às propriedades reológicas presentes no amido dissolvido em água.

Tabela 4: Resultados de RVA: (N) amido de pinhão nativo; (1, 2, 3) amido pinhão modificado com soluções de KMnO_4 0,001 mol L⁻¹, 0,002 mol L⁻¹ e 0,005 mol L⁻¹ por 30 minutos.

Amostra	Temperatura Pasta (°C)	Pico de Viscosidade (cP)	Tempo de Pico (sec)	Setback (cP)	Quebra (cP)	Viscosidade Final (cP)
(N)	66,35 ± 0,36 ^a	2641 ± 1,53 ^d	396,0 ± 21,6 ^b	1764 ± 2,00 ^d	1432 ± 1,53 ^d	2973 ± 0,58 ^d
(1)	67,15 ± 0,43 ^b	2288 ± 1,00 ^b	412,2 ± 19,2 ^b	1367 ± 1,00 ^c	1272 ± 1,00 ^a	2383 ± 1,73 ^c
(2)	67,15 ± 0,42 ^b	2379 ± 1,00 ^c	400,2 ± 25,2 ^b	1111 ± 1,53 ^b	1366 ± 0,58 ^c	2124 ± 1,00 ^b
(3)	66,75 ± 0,21 ^a	1840 ± 0,58 ^a	340,2 ± 25,2 ^a	309 ± 1,15 ^a	1324 ± 1,00 ^b	825 ± 1,00 ^a

Setback - Tendência a Retrogradação; (*) cP “centipoises”, sec “seconds”, (**) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Podemos observar na Tabela 4 que as amostras de pinhão tratadas com KMnO_4 , mostraram diminuição na tendência de retrogradação (*setback*). Para a amostra (3), tratada com a maior concentração de KMnO_4 , foi observado o menor valor, seguida das amostras (2) e (1).

A modificação influenciou no comportamento de pasta, tendo em vista que as amostras tratadas apresentam picos de viscosidade final com redução gradativa e baixa tendência a retrogradação.

5.4 Difractometria de Raios X (XRD)

De um modo geral, os difratogramas de raios X para as amostras de pinhão estudadas apresentam perfis semelhantes, Figura 16, com picos: (N) 14,8°, 16,8° e 22,5°; (1) 14,3°, 16,9° e 22,6°; (2) 14,8°, 16,8° e 22,7°; (3) 14,9°, 17,5° e 22,8°. No perfil observado nos difratogramas de raios X para as amostras de pinhão nativo e tratadas com KMnO_4 os ângulos principais dos picos não mudaram consideravelmente, uma vez que os padrões obtidos são muito próximos do nativo, característico do amido tipo “A”, como encontrado em estudos anteriores (CONFORTI e LUPANO, 2007; DAUDT et al.; 2013; RIBEIRO et al.; 2014) para amido de pinhão nativo.

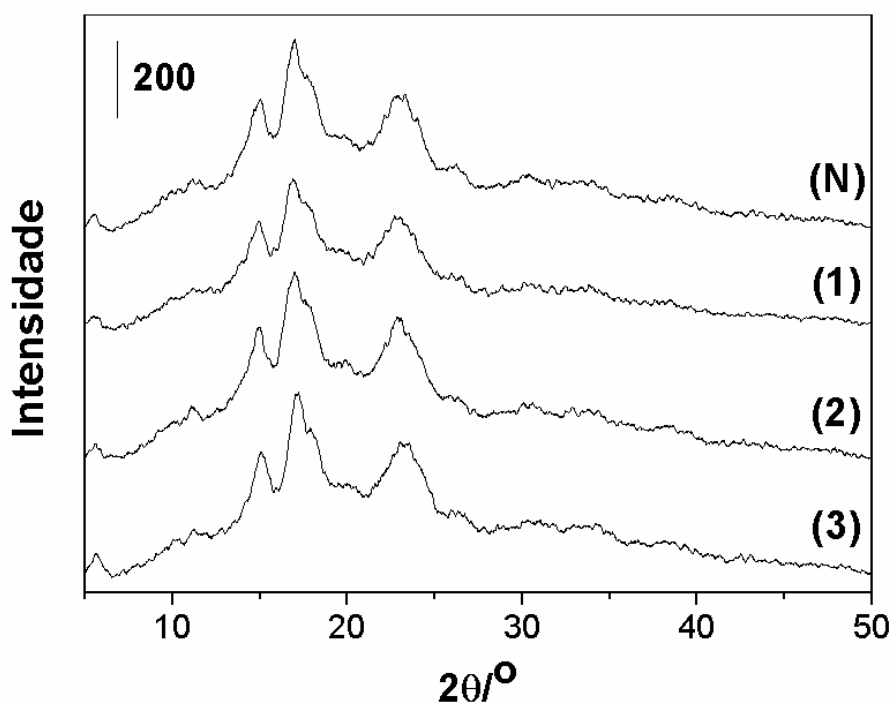


Figura 16: Difractometria de raios X: (N) amido de pinhão nativo; (1, 2, 3) amido pinhão modificado com soluções de KMnO_4 0,001 mol L⁻¹, 0,002 mol L⁻¹ e 0,005 mol L⁻¹ por 30 minutos.

Através dos valores de cristalinidade relativa das amostras de amido de pinhão Tabela 5, observa-se que não existem diferenças entre as estruturas dos grânulos de amido.

Tabela 5: Resultados de XRD e MEV: (N) amido de pinhão nativo; (1, 2, 3) amido pinhão modificado com soluções de KMnO_4 $0,001 \text{ mol L}^{-1}$, $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ por 30 minutos.

Amostra	XRD GCR (%)	SEM d_a
(N)	$21,05 \pm 0,35^a$	$15,01 \pm 4,68^a$
(1)	$21,23 \pm 0,38^a$	$15,01 \pm 4,68^a$
(2)	$19,87 \pm 0,48^a$	$15,54 \pm 4,01^a$
(3)	$20,85 \pm 0,53^a$	$15,10 \pm 3,72^a$

(*) d_a = diâmetro médio; GCR = Grau de Cristalinidade Relativa foi calculado como porcentagem, com picos determinados em 2θ . (**) Valores seguidos da mesma letra não são estatisticamente diferentes ($p > 0,05$).

5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Através das micrografias de MEV (Figura 17) foi possível observar, que os grânulos de amido das amostras de pinhão nativo e tratadas com KMnO_4 apresentam formas arredondadas e superfície com poucas irregularidades. Conforme os dados apresentados na Tabela 5, não houve diferença significativa entre os diâmetros médios das amostras pelo Teste de Tukey a 5 % de significância. Os valores foram semelhantes aos obtidos por Cordoba (2015) e Ribeiro et al., 2014 que obtiveram $14 \mu\text{m}$ de diâmetro médio para o amido de pinhão analisado. O formato dos grânulos foi semelhante ao encontrado por Costa et al., 2013, Bello-Perez et al. (2006) e Costa de Conto et al. (2011), com forma arredondada e superfície do grânulo com poucas irregularidades.

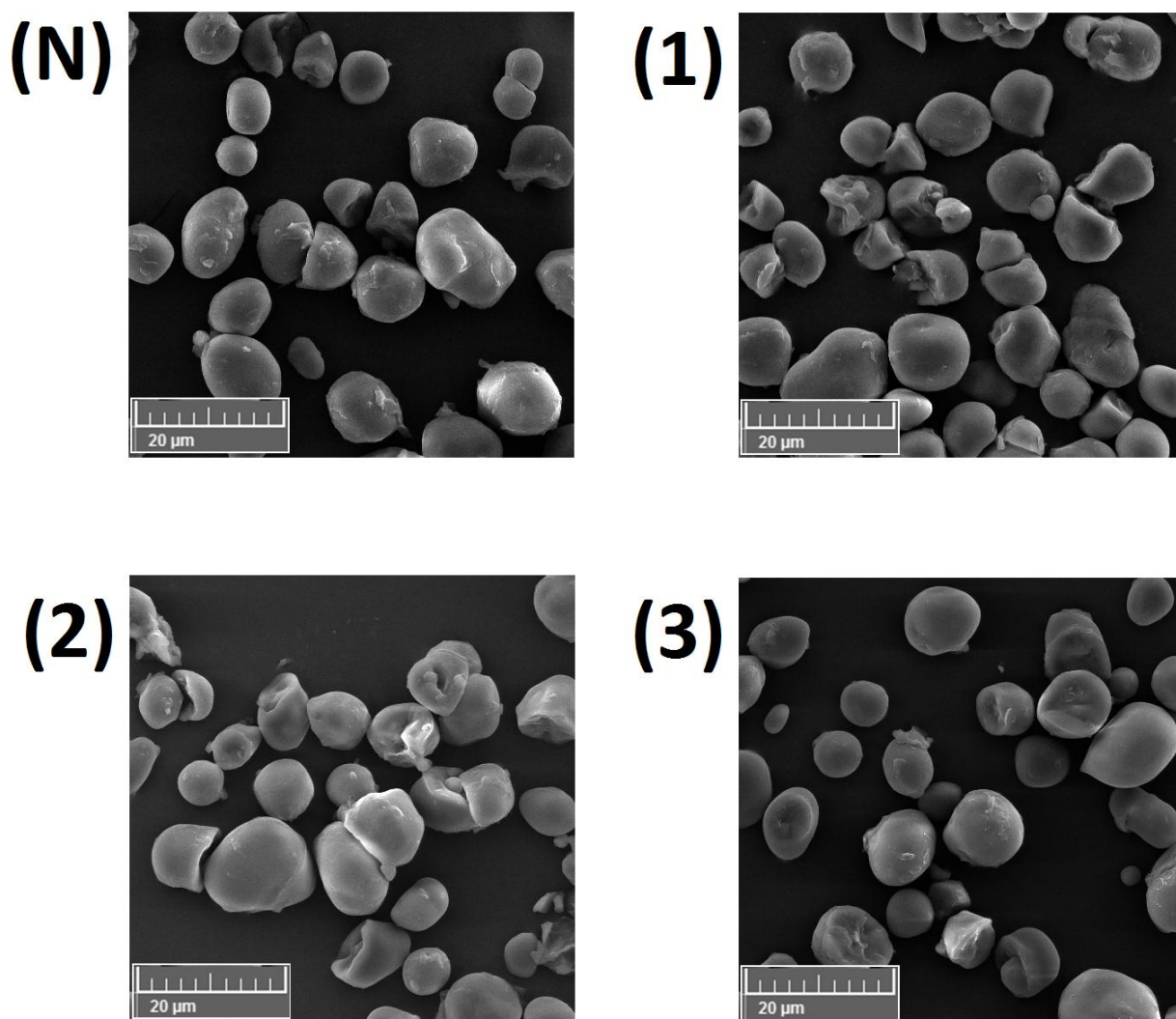


Figura 17: Micrografias de MEV (ampliação 1.50 kx): (N) amido de pinhão nativo; (1, 2, 3) amido pinhão modificado com soluções de KMnO₄ 0,001 mol L⁻¹, 0,002 mol L⁻¹ e 0,005 mol L⁻¹ por 30 minutos.

5.6 Análise Colorimétrica

Visualmente foi possível observar que o tratamento com KMnO_4 , escureceu as amostras de amido de pinhão em comparação com a amostra nativa. Na Tabela 6, pode-se observar os parâmetros de cor das amostras, onde a amostra (3) apresentou valores de $72,87 \pm 0,03$ para L^* (tendência ao branco) e $19,29 \pm 0,07$ para b^* (+ tendência ao amarelo). Indicando que com o aumento da concentração de KMnO_4 utilizada para o tratamento oxidativo das amostras ocorre o escurecimento das mesmas.

Tabela 6: Resultados de Parâmetros de cor: (N) amido de pinhão nativo; (1, 2, 3) amido pinhão modificado com soluções de KMnO_4 $0,001 \text{ mol L}^{-1}$, $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ por 30 minutos.

Amostra	Parâmetros de cor		
	L^*	a^*	b^*
(N)	$85,73 \pm 0,98^b$	$1,34 \pm 0,02^c$	$12,96 \pm 0,12^c$
(1)	$86,82 \pm 0,10^a$	$1,13 \pm 0,01^d$	$11,89 \pm 0,04^d$
(2)	$84,50 \pm 0,05^c$	$1,86 \pm 0,01^d$	$15,15 \pm 0,01^d$
(3)	$72,87 \pm 0,03^d$	$3,76 \pm 0,03^a$	$19,29 \pm 0,07^a$

(*) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

6 CONCLUSÕES

Os tratamentos propostos proporcionaram alterações nas características dos amidos. Através das técnicas usadas neste estudo foi possível a caracterização estrutural e comportamento térmico dos grânulos de amido de pinhão modificado com permanganato de potássio (KMnO_4) em diferentes concentrações.

Observou-se um padrão semelhante nas curvas TG-DTA obtidas com ar sintético para as amostras com três perdas de massa, como descrito na literatura. No entanto foi observada uma alteração nas temperaturas e na intensidade dos eventos térmicos das amostras, sendo isto mais evidente na amostra (3) que apresentou reações consecutivas. Nas curvas TG-DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio as amostras (N), (1) e (2) apresentaram duas perdas de massa, e a amostra (3) três perdas de massas (maior índice de oxigênio incorporado na amostra).

Através das curvas de DSC observou-se redução nos valores de entalpia de gelatinização das amostras de amido de pinhão com o aumento da concentração de KMnO_4 nas soluções usadas nos tratamentos. Nos resultados obtidos nas análises de RVA observa-se que as amostras tratadas com KMnO_4 , apresentaram menor tendência a retrogradação (*setback*) e menor viscosidade, em comparação com amostra nativa.

Os difratogramas de raios X das amostras nativa e tratadas com KMnO_4 mostraram perfis semelhantes com o padrão tipo “A” de amidos. Não houve diferenças significativas nos valores de grau de cristalinidade relativa. As micrografias de MEV possibilitaram a visualização da estrutura e superfície e a obtenção dos diâmetros médios dos grânulos de amido pinhão. Pode-se concluir através dos valores de diâmetros médios que não houve diferença significativa entre as amostras. Os grânulos permaneceram apresentando forma arredondada e superfície com poucas irregularidades.

As características de cor observadas e analisadas por espectroscopia de reflectância, mostraram que a ação do KMnO_4 provoca mudanças na cor, causando o escurecimento das amostras tratadas.

7 REFERÊNCIAS

ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, n. 305, p. 34-37, 2002.

ALMEIDA, M. R.; ALVES, R. S.; NASCIMBEM, L.; STEPHANI, R.; POPPI, R. J.; OLIVEIRA, L. F. de. Determination of amylose content in starch using Raman spectroscopy and multivariate calibration analysis. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 397, 2693-2701, 2010.

ATWELL, W. A.; HOOD, L. F.; LINEBACK, D. R. The terminology and methodology associated with basic starch phenomena. **Cereal Foods World**, v.33, n.3, p.306-311, 1998.

BALASUBRAMANIAN, S.; SHARMA, R.; KAUR, J.; BHARDWAJ, N. Characterization of modified pearl millet (*Pennisetum typhoides*) starch. **Journal of Food Science and Technology**, v.51(2), p. 294-300, 2014.

BARROS, R. B. Obtenção de amido e seus derivados. **Refinações de Milho Brasil Ltda**, p.35, 1984.

BELLO-PÉREZ, L. A.; GARCÍA-SUÁREZ, F. J.; MÉNDEZ-MONTEALVO, G.; DO NASCIMENTO, J. R. O.; LAJOLO, F. M.; CORDENUNSI, B. R. Isolation and Characterization of Starch from Seeds of *Araucaria brasiliensis*: A Novel Starch for Application in Food Industry. **Starch/Stärke**, v.58, p. 283–291, 2006.

BEMILLER, J. N. Starch modification: challenges and properties. **Starche/Starke**, v.49, n.4, p. 31-127, 1997.

BENINCA, C.; COLMAN, T. A. D.; LACERDA, L. G.; FILHO, M. A. S. C.; DEMIATE, I. M.; BANNACH, G.; SCHNITZLER, E. Thermal, rheological and structural behavior of natural and modified cassava starch granules, with sodium hypochlorite solutions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 111, p. 2217-2222, 2013a.

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, 2013b.

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

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do Processamento de Alimentos**. 2. Ed. São Paulo: Varela. 1992. 151p.

BRASIL, Ministério da Saúde, Resolução n, 12 de Julho de 1978 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos, Aprova as normas técnicas especiais do estado de São Paulo, revistas pelo CNNPA, relativas a alimentos e bebidas, Diário Oficial da União, Brasília, p. 23-24, 1978.

BULÉON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALLS, S. Starch granules: structure and biosynthesis. **International Biomacromolecules**, v. 23, p. 85-112, 1998.

CANTERI, M. G., ALTHAUS, R. A., VIRGENS FILHO, J. S., GIGLIOTI, E. A., GODOY, C. V. SASM - Agri : Sistema para análise e separação de médias em experimentos agrícolas pelos métodos Scoft - Knott, Tukey e Duncan. **Revista Brasileira de Agrocomputação**, v.1, n.2, p.18-24, 2001.

CASTAÑO, J.; BOUZA, R.; RODRIGUEZ-LLAMAZARES, S.; CARRASCO, C.; VINICIUS, R. V .B. Processing and characterization of starch-based materials from pehuen seeds (*Araucaria araucana* (Mol) K, Koch). **Carbohydrate Polymers**, v.88, p. 299-307, dez. 2012.

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas**. 1. ed. São Paulo: Fundação Cargill, v.1, p.711, 2003.

CLADERA-OLIVERA, F.; PETTERMANN, A. C.; NOREÑA, C. P .Z.; WADA, K.; MARCZAK, L. D. F. Thermodynamic properties of moisture desorption of raw pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds). **International Journal of Food Science and Technology**, v. 43, p. 900–907, dez. 2006.

COLUSSI, R.; PINTO, V. Z.; EL HALAL, S. L. M.; VANIER, N. L.; VILLANOVA, F.A.; SILVA, R. M.; ZAVAREZE, E. R.; DIAS, A. R. G. Structural, morphological, and physicochemical properties of acetylated high-, medium-, and low-amylose rice starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 103, p. 405- 413, 2014.

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

COLMAN, T. A. D.; DEMIATE, I. M.; SCHNITZLER, E. The effect of microwave radiation on some thermal, rheological and structural properties of cassava starch. **Journal of Thermal Analysis Calorimetry**, v. 115, p. 2245-52, 2014.

CONFORTI, P. A.; LUPANO, C. E. Comparative Study of the Starch Digestibility of *Araucaria angustifolia* and *Araucaria araucana* Seed Flour. **Starch/Stärke**, v.60, p. 192–198, jan. 2008.

CONFORTI, P. A.; LUPANO, C. E. Starch Characterisation of *Araucaria angustifolia* and *Araucaria araucana* Seeds. **Starch/Stärke**, v.59, p. 284–289, mar. 2007.

COSTA DE CONTO, L.; PLATA-OVIEDO, M. S. V.; JOY STEEL, C.; CHANG, Y. K. Physico–chemical, morphological, and pasting properties of Pine nut (*Araucaria angustifolia*) starch oxidized with different levels of sodium hypochlorite. **Starch/Stärke**, v. 63(4), p. 198-208, dez. 2011.

CORDENUNSI, B. R.; DE MENEZES E. W.; GENOVESE, M.I.; COLLI, C.; DE SOUZA, A. G. A.; LAJOLO, F. M. Chemical Composition and Glycemic Index of Brazilian Pine (*Araucaria angustifolia*) Seeds. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.52, p. 3412-3416, mar. 2004.

CORDOBA, P. L. **Efeito da modificação enzimática nas propriedades térmicas, reológicas e estruturais do amido de pinhão (*Araucaria angustifolia*)**. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Departamento de Pró-reitoria de Pesquisa e Pós Graduação, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2015.

COSTA, F. J. O. G.; ALMEIDA, R. R.; LACERDA, L. G.; FILHO, M. A. S. C.; BANNACH, G.; SCHNITZLER, E. Thermoanalytical study of native cassava starch and treated with hydrogen peroxide. **Alimentos e Nutrição**, v. 22, p. 7–15, 2011.

COSTA, F. J. O. G.; LEIVAS, C. L.; WASZCZYNSKYJ, N.; DE GODOI, R. C. B.; HELM, C. V.; COLMAN, T. A. D.; SCHNITZLER, E. Characterisation of native starches of seeds of *Araucaria angustifolia* from four germplasm collections. **Thermochimica Acta**, v. 565, p. 172–177, mai. 2013.

COSTA, F. J. O. G.; COUTO, J. M. C.; WASZCZYNSKYJ, N.; DE GODOI, R. C. B.; CARVALHO, C. W. P.; WALTER, E. H. M. Extração de amido de pinhão. Colombo: **Embrapa Florestas, Comunicado Técnico**, n. 349, 2014.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Massachusetts, 1978.

DAUDT, R. M. **Estudo das propriedades do amido de pinhão visando a sua utilização como excipiente farmacêutico**. 2012. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre. 2012.

DAUDT, R. M.; KULKAMP-GUERREIRO, I. C.; CLADERA-OLIVERA, F.; THYS R. C. S.; MARCZAK, L. D. F. Determination of properties of pinhão starch: Analysis of its applicability as pharmaceutical excipient. **Industrial Crops and Products**, v.52, p. 420-429, out. 2013.

DEMIATE, I. M.; SENGER, S. A.; VOGLER, Z.; CEREDA, M. P.; WOSIACKI, G. Characteristics of quality of sour starch samples produced or commercialized in Paraná State. **Arquivos de Biologia e Tecnologia**, Curitiba, v.40(2), p.321-30, 1997.

DEMIATE, I. M. **Desenvolvimento de fécula de mandioca auto-expansível por reação com permanganato de potássio e ácido láctico**. 1999. Tese (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrônômicas da UNESP, Botucatu – SP, 1999.

DEMIATE, I. M.; CEREDA, M. P. Some physico-chemical characteristics of modified cassava starches presenting baking property. **Energia na Agricultura**, v. 15, n. 3, p. 36-46, 2000.

DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. R.; HELBIG, E.; MOURA, F. A.; VARGAS, C. G.; CIACCO, C. F. Oxidation of fermented cassava starch using hydrogen peroxide. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p. 185-191, 2011.

ELIASSEN, A. C.; TATHAM, A. Cereal Starches and Proteins. In: Dendy, D. A. V. e Dobraszczyk, B. J. **Cereals and Cereals Products: Chemistry and Technology**. Gaithersburg: Aspen Publishers. p.68-89. 2001.

ELLIS, R. P., COCHRANE, M. P., DALE, M. F. B., DUFFUS, C. M., LYNN, A., MORRISON, I. M., PRENTICE, R. D. M., SWANSTON, J. S. e TILLER, S. A. Starch production and industrial use. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.77(3), p.289-311. 1998.

FENNEMA, O. **Química de los alimentos**. 2.ed. Zaragoza: Acríbia, 2000.

FRANCO, C. M. L.; DAIUTO, E. R.; DEMIATE, I. M.; CARVALHO, L. J. C. B.; LEONEL, M.; VILPOUX, O. F.; SARMENTO, S. B. S. **Propriedades gerais do amido**. São Paulo: Fundação Cargill, 2002. 221p

FRANCO, C. M. L.; OGAWA, C.; RABACHINI, T.; ROCHA, T. S.; CEREDA, M. P.; JANE, J. Effect of lactic acid and UV irradiation on the cassava and corn starches. **Brazilian archives of biology and technology**, v. 53 (2), abr. 2010.

GAMA, T. M. M. T. B.; MASSON, M. L.; HARACEMIY, S. M. C.; ZANETTE, F.; CÓRDOVA K. R. V. A influência de tratamentos térmicos no teor de amido, cor e aparência microscópica de pinhão nativo (*Araucaria angustifolia*) e pinhão proveniente de polinização controlada. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, v. 4(2), p. 161-178, 2010.

GUPTA, R.; GIGRAS, P.; MOHAPATRA, H.; GOSWAMI, V. K.; CHAUHAN, B. Microbial α -amylases: a biotechnological perspective. **Process Biochemistry**, v.38, p.1559-1616, 2003.

HEBEISH, A.; EL-THALOUTH, I. A.; EL-KASHOUTI, M. A.; ABDEL-FATTAH, S.H. Graft copolymerization of acrylonitrile onto starch using potassium permanganate as initiator. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, v.78(1104), p. 101-108, 1979.

HEBEISH, A.; EL-RAFIE, M. H.; HIGAZY, A.; RAMADAN, M. A. Poly (acrylic acid)-starch composites. A key for improving sizeability and desizeability of starch from cotton textiles. **Starch/Stärke**, v.44(3), p. 101-107, 1992.

HEBEISH, A.; EL-RAFIE, M. H.; EL-SISI, F.; ABDEL HAFIZ, S.; ABDEL-RAHMAN, A. A. Oxidation of maize and rice starches using potassium permanganate with various reductants. **Polymer Degradation and Stability**, v. 43, p. 363-372, 1994.

HENRÍQUEZ, C.; ESCOBAR, B.; FIGUEROLA, F.; CHIFFELLE, I.; SPEISKY, H.; ESTÉVEZ, A. M. Characterization of piñon seed (*Araucaria araucana* (Mol) K, Koch) and the isolated starch from the seed. **Food Chemistry**, v. 107, p. 592–601, ago. 2008.

HORNUNG, P. S. **Efeito da radiação ultravioleta na oxidação induzida de amido de mandioca**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Departamento de Pró-reitoria de Pesquisa e Pós Graduação, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2014.

HORNUNG, P. S.; LAZZAROTTO, S. R. S.; SCHNITZLER, E.; LAZZAROTTO, M. **Estudo da gelatinização do amido modificado de mandioca: potencial matéria-prima para indústria papeleira**. Colombo: Embrapa Florestas, 2014. 4 p. (Embrapa Florestas. Comunicado técnico, 344).

HORNUNG, P. S.; OLIVEIRA, C. S.; LAZZAROTTO, M.; LAZZAROTTO, S. R. S.; SCHNITZLER, E. Investigation of the photo-oxidation of cassava starch granules. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.120, p. 3, 2015a.

HORNUNG, P. S.; GRANZA, A. G.; OLIVEIRA C. S. de; LAZZAROTTO, M.; SCHNITZLER, E. Study of the Effects of Ultraviolet Light and Sodium Hypochlorite Solutions on Properties of Cassava Starch Granules. **Food Biophysics**, v. 10, p. 368–374, 2015b.

HUNTERLAB. CIE L*a*b* Color Scale. **Applications Note**, v. 8, n. 7, 1996. Disponível em: <www.hunterlab.com/appnotes/an07_96a.pdf>. Acesso: 20 jun. 2015.

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

JANE, J., CHEN, Y. Y., LEE, L. F., McPHERSON, A. E., WONG, K. S. Effects of amylose branch chain length and amylose content on the gelatinization and pasting properties of starch. **Cereal Chemistry**, v.76(5), p.629-637, 1999.

JAROSLAV, B.; GILBERT, E. P. Application of small-angle X-ray and neutron scattering techniques to the characterisation of starch structure: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, p. 281–293, 2011.

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

KLEIN, B.; PINTO, V. Z.; VANIER, N. L.; ZAVAREZE, E. da R.; COLUSSI, R.; DO EVANGELHO, J. A.; GUTKOSKI, L. C.; DIAS, A. R. G. Effect of single and dual heat-moisture treatments on properties of rice, cassava, and pinhão starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, p. 1578–1584, jul. 2013.

KODET, J.; MASILOKOVA, A.; STERBA, S. Study of the preparation of gelling starches. **Prumysl Potravin.**, v.25(9), p. 270-3, 1974.

KOEHNLEIN, E. A.; CARVAJAL, A. E. S.; KOEHNLEIN, E. M.; COELHO-MOREIRA, J. da S.; INÁCIO, F. D.; CASTOLDI, R.; BRACHT, A.; PERALTA, R. M. Antioxidant activities and phenolic compounds of raw and cooked Brazilian pinhão (*Araucaria angustifolia*) seeds. **African Journal of Food Science**, v. 6, p. 512-518, nov. 2012.

KROGARS, K. **Aqueous-based amylose-rich maize starch solution and dispersion: a study on free films and coatings**. 2003. Academic Dissertation. Faculty of Science of the University of Helsinki, 2003.

KUAKPETOON, D.; WANG, Y. Internal structure and physicochemical properties of corn starches as revealed by chemical surface gelatinization. **Carbohydrate Research**, v.342, p.2253-2263, 2007.

LACERDA, L. G.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; DEMIATE, I. M.; BANNACH, G.; IONASHIRO, M.; SCHNITZLER, E. Thermal behavior of corn starch granules under action of fungal α -amylase. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 93(2), p. 445-449, 2008.

LACERDA, L. G.; AZEVEDO, J. A. M.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; DEMIATE, I. M.; SCHNITZLER, E.; VANDERBERCHE, L. P. S.; SOCCOL, C. R. Thermal characterization of partially hydrolyzed cassava (*Manihot esculenta*) starch granules. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 51(6), p. 1209-1215, 2008b.

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

LEITE, D. M. C.; DE JONG, E. V.; NOREÑA, C. P. Z.; BRANDELLI, A. Nutritional evaluation of *Araucaria angustifolia* seed flour as a protein complement for growing rats. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 88, p. 1166–1171, mar. 2008.

LI, X.; GAO, W. Y.; HUANG, L. J.; WANG, Y. L.; HUANG, L. Q.; LUI, C. X. Preparation and physicochemical properties of carboxymethyl *Fritillaria ussuriensis* Maxim. starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, 768-773, 2010.

LIU, Q. Understanding Starches and Their Role in Foods. In: CUI, S. W. (ed) **Food Carbohydrates: chemistry, physical properties and applications**. Boca Raton: CRC Press, 2005. 309-355p.

LORLOWHAKARN, K.; NAIVIKUL, O. Modification of rice flour by heat moisture treatment (HMT) to produce rice noodles. **Kasetsart Journal (Nat Sci)**, v. 40, p.135–43, 2006.

MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. 2004. 98 p. Disponível em: http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf.

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

MINOLTA, K. **Comunicação precisa da cor: controle de qualidade da percepção à instrumentação**. Japão: Minolta Corporation. 59 p. 1998.

MOSTAFA, Kh. M. Graft polymerization of acrylic acid onto starch using potassium permanganate acid (redox system). **Journal of Applied Polymer Science**, v.56, p.263-9, 1995.

MUCCILLO, R. C. S. T. **Caracterização e Avaliação de Amido Nativo e Modificado de Pinhão Mediante Provas Funcionais e Térmicas**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

NEELAM, K.; VUJAY, S.; LATIT, S. Various techniques for the modification of starch and the applications of its derivatives. **International research journal of pharmacy**. India, v. 5, p. 25-31, 2012.

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

PARKER, R.; RING, S. G. Aspects of the Physical Chemistry of Starch. **Journal of Cereal Science**, v. 34, p. 1-17, 2001.

PÉRET, E. E.; BREENE, W. M.; BAHNASSEY, Y. A. Variations in the gelatinization profiles of cassava, sagu and arrowroot native starches as measured with different thermal and mechanical methods. **Starch/Starke**, v. 50(2-3), p.70-72, 1998.

PINTO, V. Z.; VANIER, N. L.; KLEIN, B.; ZAVAREZE, E. da R.; ELIAS, M. C.; GUTKOSKI, L. C.; HELBIG, E.; DIAS, A. R. G. Physicochemical, crystallinity, pasting and thermal properties of heat-moisture-treated pinhão starch. **Starch/Stärke**, v. 64, p. 855–863, abr. 2012.

RIBEIRO, L. S.; CORDOBA, L. P.; COLMAN, T.A.D.; OLIVEIRA, C. S.; ANDRADE, M. M. P.; SCHNITZLER, E. Influence of some sugars on the thermal, rheological and morphological properties of “pinhão” starch. **Journal of Thermal Analysis Calorimetry**, v. 117, p. 935-942, 2014.

RIBEIRO, E. P., SERAVALLI, E. A. G. **Química de Alimentos**. São Paulo: Edgard Blücher, 2004.

SANQUETTA, C. R. **Pinheiro do Paraná: lendas e realidades**, Curitiba: Optagraf editora e gráfica, 2007, 120p.

SANGSEETHONG, K.; TERMVEJSAYANON, N.; SRIROTH, K. Characterization of physicochemical properties of hypochlorite- and peroxide oxidized cassava starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 446- 453, 2010.

SCHNITZLER, E.; KOBELNIK, M.; SOTELO, G. F. C.; BANNACH, G.; IONASHIRO, M. Thermoanalytical study of purine derivatives compounds. **Eclética Química**, v. 29, p. 71- 78, 2004.

SANDHU, K.S.; KAUR, M.; SINGH, N.; LIM, S. A comparison of native and oxidized normal and waxy corn starches: Physicochemical, thermal, morphological and pasting properties. **LWT. Food Science and Technology**, v.41, p.1000-1010, 2008.

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Seminário Ciências Agrárias**, Londrina, v. 28, n. 1, p. 79 – 88, 2007.

SINGH, J.; KAUR, L.; MCCARTHY, O. J. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications – A review. **Food Hydrocolloids**, v. 21, p. 1-22, 2007.

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

SILVA, G. D. O.; KONKEL, F. E.; OLIVEIRA, S. M. R.; TAKIZAWA, F. F.; DEMIATE, I. M. Amidos nativos e modificados: propriedades e aplicações em alimentos. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.37, p.101-106. 2003.

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

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química orgânica**. v. 2. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora, 2006.

SOUZA, A. F.; MATOS, D. U.; FORGIARINI, C.; MARTINEZ, J. Seed crop size variation in the dominant South American conifer *Araucaria angustifolia*. **Acta Oecologica**, v.36, p. 126-134, 2010.

SPADA, J. C.; NOREÑA, C. P. Z.; MARCZAK, L. D. F.; TESSARO, I. C. Study on the stability of β -carotene microencapsulated with pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds) starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, p. 1166–1173, abr. 2012a.

SPADA, J. C.; MARCZAK, L. D. F.; TESSARO, I. C.; NOREÑA, C. P. Z. Microencapsulation of β -carotene using native pinhão starch, modified pinhão starch and gelatin by freeze-drying. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 47, p. 186–194, set. 2012b.

STAHL, J. A.; LOBATO, L. P.; BOCHI, V. C.; KUBOTA, E. H.; GUTKOSKI, L.C.; EMANUELLI, T. Physicochemical properties of Pinhão (*Araucaria angustifolia*, Bert, O, Ktze) starch phosphates. **LWT – Food Science and Technology**, v.40, p. 1206-1214, jul. 2006.

TAKIZAWA, F. F.; SILVA, G. O.; KONKEL, F. E.; DEMIATE, I. M. Characterization of tropical starches modified with potassium permanganate and lactic acid. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 47, p. 921-931, 2004.

THOMAS, D. J.; ATWELL, W. A. **Practical Guide for Food Industry In: Starches**. Minnesota: Eagan Press, 1999.

THYS, R. C. S.; AIRES, A. G.; MARCZAK, L. D. F.; NOREÑA, C. P. Z. The effect of acid hydrolysis on the technological functional properties of pinhão (*Araucaria brasiliensis*) starch. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.33, p. 89-94, fev. 2013.

UGUCIONI, J. C. **Iodeto de mercúrio (HgI₂) para aplicações em detectores de radiação**. 2005. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, USP, Programa de Física Aplicada a Medicina e Biologia, 2005.

VACLAVIK, V. A.; CHRISTIAN, E. W. **Essentials of Food Science**. 3rd. ed. New York: Springer. 571 p. 2008.

WENDLANDT, W. W. M. **Thermal Analysis**. A Wiley Interscience publication, Ed. : 3, p. 815, 1986.

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

WU, H.; LIU, C.; CHEN, J.; CHEN, Y.; ANDERSON, D. P.; CHANG, P. R. Oxidized pea starch/chitosan composite films: structural characterization and properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 118, p. 3082–3088, 2010.

WYSZECKY, G; STILES, W. S. **Color Science: Concepts and Methods, quantitative data and formulas**. Wiley. New York. 1982.

ZANETTE, S. I. **Introdução à Microscopia de Força Atômica**. Ed, livraria da física, p. 112, 2010.

ZHANG, S.D.; ZHANG, Y. R.; ZHU, J.; WANG, X. L.; YANG, K. K.; WANG, Y. Z. Modified corn starches with improved comprehensive properties for preparing thermoplastics. **Starch/Stärke**, v. 59, p. 598- 604, 2007.

ZHANG, Y. R.; WANG, X. L.; ZHAO, G. M.; WANG, Y. Z. Preparation and properties of oxidized starch with high degree of oxidation. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 2554–2562, 2012.

ZHUSHMAN, A. I.; BURAVLERA, T. N.; VEKSLER, R. I. Cassava starch - a prospective raw material for the production of modified starches. **Sakharnaya Promyshlennost**, n.3, p.49-50, 1986.