

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

FERNANDA TABORDA KUBIAKI

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS, REOLÓGICAS E ESTRUTURAIS
DO AMIDO DE CASTANHA PORTUGUESA (*Castanea sativa*, Mill) MODIFICADO
POR HIDRÓLISE ÁCIDO-ALCOÓLICA**

PONTA GROSSA

2016

FERNANDA TABORDA KUBIAKI

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS, REOLÓGICAS E
ESTRUTURAIS DO AMIDO DE CASTANHA PORTUGUESA (*Castanea sativa*, Mill)
MODIFICADO POR HIDRÓLISE ÁCIDO-ALCOÓLICA**

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos, do programa de Pós- Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Ponta Grossa – PR.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Gustavo Lacerda

PONTA GROSSA

2016

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

K95 Kubiaki, Fernanda Taborda
 Avaliação das propriedades térmicas,
 reológicas e estruturais do amido de
 castanha portuguesa (*Castanea sativa*,
 Mill) modificado por hidrólise
 ácido-alcoólica/ Fernanda Taborda Kubiaki.
 Ponta Grossa, 2016.
 74f.

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

 Orientador: Prof. Dr. Luiz Gustavo
 Lacerda.

 1.Amido. 2.Castanha portuguesa.
 3.Modificação. 4.Técnicas termoanalíticas.
 5.Reologia. I.Lacerda, Luiz Gustavo. II.
 Universidade Estadual de Ponta Grossa.
 Mestrado em Ciência e Tecnologia de
 Alimentos. III. T.

CDD: 664.2

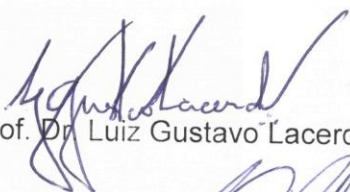
TERMO DE APROVAÇÃO

FERNANDA TABORDA KUBIAKI

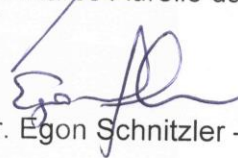
AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS, REOLÓGICAS E ESTRUTURAIS DO AMIDO DE CASTANHA PORTUGUESA (*Castanea sativa*, Mill) MODIFICADA POR HIDRÓLISE ÁCIDO-ALCOÓLICA.

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. Luiz Gustavo Lacerda – UEPG


Prof. Dr. Marco Aurélio da Silva Carvalho Filho – UP/PR


Prof. Dr. Egon Schnitzler – UEPG

Ponta Grossa, 16 de fevereiro de 2016.

Dedico aos meus pais Lourdes e José com todo meu amor e gratidão, por tudo o que fizeram por mim ao longo da minha vida. E aos meus avós Lúcia, Maria, Sady (*in memoriam*) e Fermino, por todos os momentos!

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter acompanhado meus passos nesta jornada, me amparar e dar forças nos momentos mais difíceis;

Aos meus pais Lourdes Taborda Rocha e José Kubiaki que dedicaram suas vidas à minha educação e minha felicidade sempre me dando muito amor, confiança e força, por terem ficado ao meu lado sempre, até mesmo nos momentos mais difíceis;

As minhas irmãs Bruna Taborda Kubiaki, Maria Eduarda Kubiaki e Laura Vitória Kubiaki, que mesmo com a distância se fizeram presentes e acalmavam meus momentos mais difíceis;

Ao meu amor Abílio Leonel, por todas as palavras de conforto, paciência, incentivo e não me deixar desanimar nos momentos mais difíceis;

Aos meus amigos Ariadne Roberto Karnopp, Gabrieli de Souza Romano e Paulo Ricardo Los que sempre estiveram comigo nos momentos alegres e tristes, pela amizade, companheirismo e ensinamentos;

A Amanda Miléo Figueroa por toda a paciência em ensinar, pelas conversas e amizade, a quem considero uma irmã;

A Cristina Soltovski de Oliveira por todos os ensinamentos e pela amizade;

Ao Prof. Dr. Luiz Gustavo Lacerda pela oportunidade e dedicação na orientação deste trabalho;

À Denise Mendes da Silva, pela paciência para sempre ensinar, e pelo bom humor de todos os dias;

Ao curso e aos professores da pós-graduação pelos auxílios prestados;

Aos professores membros da banca de qualificação que enriqueceram o trabalho com suas sugestões e pela disposição em corrigir este trabalho;

A CAPES, pelo auxílio financeiro concedido;

A Amaré, meu anjo de quatro patas, que torna meus dias mais felizes;

Enfim, a todos que direta ou indiretamente tornaram possível o cumprimento de mais esta etapa.

MUITO OBRIGADA!

“As nuvens mudam sempre de posição, mas são sempre nuvens no céu. Assim devemos ser todo dia, mutantes, porém leais com o que pensamos e sonhamos; lembre-se, tudo se desmancha no ar, menos os pensamentos”.

Paulo Beleki

RESUMO

A castanha portuguesa (*Castanea sativa*, Mill) possui vários nutrientes, sendo o amido o componente principal quimicamente formado por amilose e amilopectina. O amido é a principal substância de reserva para as plantas e a principal fonte energética para o homem, fornecendo de 70 a 80% das calorias diárias necessárias. Está presente em diversas fontes botânicas e pode ser utilizado em diversos setores industriais, sendo um ingrediente importante para os alimentos processados. Pode ser utilizado *in natura* ou modificado por vias químicas, físicas, biológicas ou técnicas combinadas. O amido modificado é uma alternativa que está em contínuo desenvolvimento para superar as limitações para algumas aplicações industriais do amido nativo, como a baixa resistência e alta tendência a retrogradação. O objetivo deste trabalho foi realizar a extração do amido de castanha portuguesa (*Castanea sativa*, Mill) e avaliar a modificação com HCl em duas concentrações (0,1 mol/L e 0,5 mol/L) diluído em soluções ácido-alcoólica. O comportamento dos grânulos de amido nativo e modificados foram analisados por técnicas termoanalíticas (TG-DTA e DSC), reológicas (RVA), estruturais (DRX e MEV), e de cor. Ainda, análises físico-químicas foram realizadas na farinha da castanha, sendo elas proteína, cinzas, lipídios, fibra alimentar total, carboidratos e umidade. As amostras mostraram três principais perdas de massa na análise TG-DTA, e observou-se apenas na amostra de amido nativa um forte evento de caráter oxidativo. Houve um aumento da entalpia de gelatinização para as amostras modificadas se comparadas à amostra nativa. Por outro lado a viscosidade e temperatura de empastamento diminuíram, isso se deu provavelmente pelo enfraquecimento estrutural após a modificação. A modificação dos grânulos foi observada na análise da microscopia eletrônica de varredura, porém, na análise de difração por raios X a intensidade das amostras variou pouco a partir do tratamento. Nas análises físico-químicas a farinha da castanha apresentou um alto teor de fibras e um baixo teor de lipídios. O presente trabalho, a partir da realização da modificação de amido de castanha portuguesa permitiu o conhecimento dos grânulos e evidenciou uma alteração de acordo com as modificações realizadas, tornando-a favorável para o uso industrial alimentar (marrom glacé e doces), papel e também como uma matéria-prima para futuros estudos de amidos modificados.

Palavras-Chave: amido; castanha portuguesa; modificação; técnicas termoanalíticas; reologia.

ABSTRACT

The chestnut (*Castanea sativa*, Mill) has lots of nutrients, including starch that is the main compound and is chemically composed of amylose and amylopectin. The starch is the main storage substance for plants and the main energetic source for humans, providing from 70 to 80% of the required daily calories. It is present in many botanical sources and can be used in various industrial sectors, being an important ingredient for processed foods. It can be used *in natura* or modified by chemical ways, physical, biological or combined techniques. The modified starch is an alternative under continuous development in order to overcome the limitation for some industrial applications of native starch such as low resistance and high tendency to retrogradation, which makes the starch like native. The objective of this study was the chestnut starch (*Castanea sativa*, Mill) extraction and to evaluate the modification with HCl in two concentrations (0,1 mol/L e 0,5 mol/L) diluted in alcoholic-acid solutions. The behavior of native and modified starch granules were analyzed by thermoanalytical techniques (TG-DTA and DSC), rheological (RVA), structural (XDR and SEM), and color. Furthermore, physical-chemical analyzes were performed on chestnut flour, like protein, ash, lipids, total dietary fiber, carbohydrates and moisture. The samples presented three major weight losses in the TG-DTA analysis, and showed only on native starch sample a strong oxidative character event. There was an increase in the gelatinisation enthalpy for modified samples if compared to the native one. On the other hand, the viscosity and impasting temperature decreased, this probable happened due to the structural weakening after the modification. The granules modification was observed in the scanning electron microscopy, but in the analysis by x ray diffraction the intensity of the samples had a low variation due to the treatments. In the physical-chemical analysis the chestnut flour presented a high content of fiber and low lipids content. This work by performing the chestnut starch modification allowed the knowledge of granules and noticed a change according to the performed modifications, becoming favorable for food industrial uses (marron glacé and candies), non-food and also as a raw material for futures studies of modified starches.

Keywords: starch; chestnut; modification; thermoanalytical techniques; rheology.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Castanha Portuguesa (<i>Castanea sativa</i> , Mill)	18
FIGURA 2 – Estrutura Química do polímero amilose	21
FIGURA 3 – Estrutura Química do polímero amilopectina	22
FIGURA 4 – Fluxograma do preparo da farinha de Castanha Portuguesa (<i>Castanea sativa</i> , Mill)	33
FIGURA 5 – Fluxograma da extração do amido da Castanha Portuguesa (<i>Castanea sativa</i> , Mill)	34
FIGURA 6 – Fluxograma das análises físico-químicas realizadas na farinha da Castanha Portuguesa (<i>Castanea sativa</i> , Mill)	35
FIGURA 7 – Fluxograma das análises realizadas no amido nativo e modificados da Castanha Portuguesa (<i>Castanea sativa</i> , Mill)	39
FIGURA 8 – Curva TG-DTA de amostra de amido nativo de Castanha Portuguesa	45
FIGURA 9 – Curva TG-DTA de amostra de amido modificado de castanha portuguesa com HCl 0,1 mol/L + Água	46
FIGURA 10 – Curva TG-DTA de amostra de amido modificado de castanha portuguesa com HCl 0,5 mol/L + Água.....	46
FIGURA 11 – Curva TG-DTA de amostra de amido modificado de castanha portuguesa com HCl 0,1 mol/L + Etanol.....	47
FIGURA 12 – Curva TG-DTA de amostra de amido modificado de castanha portuguesa com HCl 0,5 mol/L + Etanol.....	47
FIGURA 13 – Curva TG-DTA de amostra de amido modificado de castanha portuguesa com HCl 0,1 mol/L + Metanol	48
FIGURA 14 – Curva TG-DTA de amostra de amido modificado de castanha portuguesa com HCl 0,5 mol/L + Metanol	48
FIGURA 15 – Resultados de DSC para os amidos nativo e modificados de castanha portuguesa.....	53
FIGURA 16 – Curvas da análise de RVA das amostras de amido nativo e modificados de castanha portuguesa.....	55
FIGURA 17 – Micrografias em microscopia eletrônica de varredura em aumento de 2000X: (a) amido de castanha portuguesa nativo, (b) amido de castanha	

portuguesa HCl 0,1 mol/L + Água, (c) amido de castanha portuguesa HCl 0,5 mol/L + Água, (d) amido de castanha portuguesa HCl 0,1 mol/L + Etanol, (e) amido de castanha portuguesa HCl 0,5 mol/L + Etanol, (f) amido de castanha portuguesa HCl 0,1 mol/L + Metanol, (g) amido de castanha portuguesa HCl 0,5 mol/L + Metanol.....58

FIGURA 18 – Curvas da análise de DRX para as amostras de amido nativo e modificado de Castanha Portuguesa60

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Composição química das farinhas de castanha, milho e mandioca.....	22
TABELA 2 – Modificação ácido-alcoólica do amido de castanha portuguesa (<i>Castanea sativa</i> , Mill)	38
TABELA 3 – Resultados das análises físico-químicas da farinha de castanha portuguesa, representado por valores médios com seus respectivos desvios padrões.	43
TABELA 4 – Resultados da TG-DTA das amostras de amido nativo e modificados de castanha portuguesa.....	50
TABELA 5 – Resultados de DSC das amostras de amido nativo e modificados de castanha portuguesa.....	52
TABELA 6 – Resultados do RVA das amostras de amido nativo e modificados de castanha portuguesa.....	56
TABELA 7 – Resultados do DRX das amostras de amido nativo e modificados de castanha portuguesa.....	61
TABELA 8 – Resultados da análise de cor das amostras de amido nativo e modificados de castanha portuguesa.....	63

LISTA DE ABREVIATURAS

AgNo ₃	Nitrato de Prata
CLabMu	Complexo de Laboratórios Multiusuários
cP	Centipoises
CTA	Centro de Tecnologia de Alimentos
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
FA	Fibras Alimentares Totais
FAO	<i>Food and Agriculture Organization</i>
HCl	Ácido Clorídrico
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MUFA	Ácidos Graxos Monoinsaturados
NaOH	Hidróxido de Sódio
PUFA	Ácidos Graxos Poliinsaturados
RVA	Viscoamilografia
SFA	Ácidos Graxos Saturados
T _c	Temperatura de Conclusão
TG	Termogravimetria
T _o	Temperatura Inicial
T _p	Temperatura de Pico
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa
ΔH	Entalpia
Δm	Perda de massa
ΔT	Variação de temperatura

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	16
2.1. OBJETIVO GERAL	16
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3. REVISÃO DE LITERATURA	17
3.1. CASTANHA PORTUGUESA (<i>Castanea sativa</i> , Mill)	17
3.2. AMIDO.....	19
3.3. ESTRUTURA QUÍMICA DO AMIDO	20
3.3.1. Amilose.....	20
3.3.2. Amilopectina.....	21
3.3.3. Outros Constituintes do Amido	22
3.3.4. O Amido da Castanha Portuguesa	23
3.4. PROPRIEDADES FUNCIONAIS.....	23
3.4.1. Gelatinização.....	23
3.4.2. Retrogradação.....	24
3.5. MODIFICAÇÕES EM AMIDOS	25
3.6. TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS	27
3.6.1 Termogravimetria (TG).....	27
3.6.2. Análise Térmica Diferencial (DTA)	28
3.6.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	28
3.7 PROPRIEDADES REOLÓGICAS	29
3.7.1. Viscoamilografia (RVA)	29
3.8 ANÁLISES ESTRUTURAIS.....	30
3.8.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	30
3.8.2. Difração de Raios X (DRX).....	30
3.9. ANÁLISE DE COR	31
4. MATERIAL E MÉTODOS	32
4.1. MATERIAL	32
4.1.1. Matéria-Prima.....	32
4.2. MÉTODOS	32
4.2.1. Obtenção da farinha e extração do amido.....	32
4.3 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DA FARINHA DA CASTANHA PORTUGUESA	35
4.3.1. Proteína.....	35
4.3.2. Lipídios	36
4.3.3. Umidade	36
4.3.4. Cinzas	37
4.3.5. Fibra Alimentar Total	37
4.3.6. Carboidratos.....	38
4.4. Modificação ácido-alcoólica do amido	38
4.5. TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS	39
4.5.1. Termogravimetria/ Análise Térmica Diferencial	39
4.5.2. Calorimetria Exploratória Diferencial	40
4.6. PROPRIEDADES REOLÓGICAS	40
4.6.1. Viscoamilografia	40
4.7. ANÁLISES ESTRUTURAIS.....	40
4.7.1. Microscopia Eletrônica de Varredura	40
4.7.2. Difração de Raios X.....	41

4.8. ANÁLISE COMPLEMENTAR	41
4.8.1. Análise de Cor	41
4.9. ANÁLISES ESTATÍSTICAS	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DA FARINHA DA CASTANHA PORTUGUESA	43
5.2. TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS	45
5.2.1. Termogravimetria/ Análise Térmica Diferencial	45
5.2.2. Calorimetria Exploratória Diferencial	51
5.3. PROPRIEDADES REOLÓGICAS	54
5.3.1. Viscoamilografia	54
5.4. ANÁLISES ESTRUTURAIS	57
5.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura	57
5.4.2. Difração de Raios X.....	59
5.5. ANÁLISE COMPLEMENTAR	62
5.5.1. Análise de Cor	62
6. CONCLUSÃO	65
7. REFERÊNCIAS.....	67

1. INTRODUÇÃO

Em 2010, a China foi o maior produtor mundial de castanha, em termos quantitativos, mas estatísticas da FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations) não distinguiram as espécies do gênero *Castanea* sp.. A República da Coreia e a China foram os dois maiores produtores, e produziram essencialmente as espécies *Castanea molíssima* e *Castanea crenata* que possuem uma qualidade inferior à espécie *Castanea sativa*. Considerando apenas os países europeus que produziram a *Castanea sativa*, Mill, em primeiro lugar ficou a Turquia, seguido da Itália e em terceiro Portugal (FAO, 2010).

A produção de castanha portuguesa no Brasil não possui muitos dados estatísticos, em termos de comercialização deste produto. Em 2010, 60% das castanhas foram oriundas de importação (98,5% de Portugal) (FAO, 2010).

As castanhas portuguesas são uma boa fonte de nutrientes essenciais, possuem baixo conteúdo de lipídios e alto teor de ácidos graxos poli-insaturados, o que faz delas um alimento muito saudável. Produtos derivados de castanha e sua farinha foram criados para substituir o centeio, trigo e aveia (VASCONCELOS et al., 2010).

O amido é o principal constituinte da castanha portuguesa, tem como constituinte em maior quantidade os carboidratos e os lipídeos, sais minerais, cinzas e proteínas também estão em sua composição, mas em menores quantidades. Quanto menor o teor dessas substâncias melhor será a qualidade do amido. Pode ser utilizado na indústria com diferentes propósitos, como gelificante, espessante, estabilizante, agente de retenção de água e adesivo, contribuindo grandemente para as propriedades de textura de muitos alimentos (PERONI; ROCHA; FRANCO, 2006; SINGH et al., 2003).

Este biopolímero é também um importante ingrediente para os alimentos processados e tem muitas aplicações industriais. O amido pode ser utilizado *in natura* ou então através de processamentos serem modificados e empregados em vários segmentos industriais como o alimentício, de papel, têxtil e o de siderurgia, sendo o primeiro o seu maior consumidor (ALVES; GROSSMANN; SILVA, 1999).

A modificação da estrutura do amido visa especificar determinada propriedade tecnológica, que passa a ter maior versatilidade em condições de processamento e ambientes de preparo diferentes, e que conferem características

multifuncionais exclusivas, sendo alguns motivos de se fazer as modificações na estrutura de amidos (SCHMIDELL et al., 2001).

A indústria vem buscando produtos que suportem suas exigências, com isso, o mercado do amido vem crescendo nos últimos anos. A forma modificada é uma alternativa que está em contínuo desenvolvimento de superar as limitações dos amidos nativos com o objetivo de estender suas possibilidades de uso e seu valor agregado, para assim aumentar as utilidades deste polímero por aplicações industriais (CHUNG; LAI, 2005; LACERDA et al., 2009).

Neste trabalho, o amido nativo de castanha portuguesa (*Castanea sativa*, Mill) foi extraído por método convencional e modificado por hidrólise ácido-alcoólica, as análises realizadas foram: Reológica: Viscoamilografia (RVA), Técnicas termoanalíticas: Termogravimetria/ Análise térmica diferencial (TG-DTA), Calorimetria exploratória diferencial (DSC), além de Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análise de cor, todas com o objetivo de caracterizar os grânulos do amido nativo e também dos amidos modificados.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

- Este trabalho teve como objetivo caracterizar o amido da castanha portuguesa submetido à modificação ácido-alcoólica através de análises termoanalíticas, reológicas, estruturais e cor.

2.2. Objetivos Específicos

- Extrair a farinha de castanha portuguesa (*Castanea sativa*, Mill) e realizar as análises físico-químicas.

- Modificar os grânulos de amido nativo de castanha portuguesa (*Castanea sativa*, Mill) através de hidrólise ácido-alcoólica empregando HCl 0,1 mol/L e 0,5 mol/L com soluções padronizadas de etanol e metanol.

- Utilizar técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difratomia de Raios X (DRX) para visualizar e interpretar as alterações ocasionadas na estrutura e cristalinidade dos amidos após modificação.

- Avaliar os efeitos entre os diferentes tratamentos e grau de modificação frente às propriedades térmicas (entalpia, gelatinização e estabilidade).

- Realizar análise complementar de cor dos amidos modificados de castanha portuguesa (*Castanea sativa*, Mill).

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Castanha portuguesa (*Castanea sativa*, Mill)

A origem da castanha é na Ásia Menor, provavelmente foi introduzida na Europa através da Grécia, a castanha portuguesa (*Castanea sativa*, Mill) é pertencente à família das Fagaceae, seu fruto é encontrado no sul do Brasil e pouco utilizado no país sendo quase que exclusivamente para alimentação de suínos e também para fins ornamentais (DEMIATE; OETTERER; WOSIACKI, 2001; SOUZA et al., 2014; LAGE, 2006; SILVA, 2007).

Das 13 espécies frutíferas do gênero *Castanea* apenas quatro tem interesse comercial, sendo elas a *Castanea dentata* (originária da América do Norte), *Castanea mollissima* (indígena da China), *Castanea crenata* (com origem no Japão) e a *Castanea sativa* (cultivada na Europa) (SILVA, 2007).

No sul e sudeste do Brasil foram introduzidas espécies de árvores da castanha, que se adaptaram bem ao clima e nas altitudes mais elevadas, isto se assemelha a zona temperada do Hemisfério Norte. Em São Paulo, o campo comercial das castanhas inclui as castanhas chinesas (*Castanea mollissima*), (*Castanea crenata*), e principalmente a castanha portuguesa (*Castanea sativa*) (SCHMIELE et al., 2015).

O valor econômico dos castanheiros europeus é considerável, eles estão espalhados por todo o mundo, produzindo madeira e castanhas (*Castanea sativa*, Mill). As castanhas possuem alto valor comercial, no Brasil em julho de 2015 o preço médio da castanha foi de R\$ 34,00/kg (CEASA, 2015). Segundo a FAO, no ano de 2012 a China foi o maior produtor mundial de castanha, com 1,65 milhões de toneladas, seguida pela República da Coréia.

A castanha portuguesa (*Castanea sativa*, Mill) possui vários nutrientes, sendo amido o componente principal e também açúcares livres, lipídios com destaque para ácidos graxos poli-insaturados e ácidos graxos monoinsaturados, proteínas com um bom perfil de aminoácidos, minerais, vitaminas e fibras e portanto, seu consumo tem potenciais benéficos à saúde (SOUZA et al., 2014).

Como aspecto geral, Figura 1, a castanha é composta pelo fruto, pela casca (interna e externa) e está protegida pelo ouriço.

Figura 1 - Castanha portuguesa (*Castanea sativa*, Mill). Fonte: (BRAGA, 2014).



Até os primeiros anos do século XX, na Europa, as preparações a base de farinha de castanha eram consideradas alimentos de povos menos favorecidos, hoje, tornou-se uma inversão de valores, onde a farinha é procurada em ocasiões festivas (CRUZ et al., 2013). Caracteriza-se por possuir um sabor adocicado, com cores variando entre branco-amarelado e arruivado, aromas olfativos e gustativos únicos, não apresentando umidade superior a 10%.

A maior composição observada nestas castanhas se faz por carboidratos, especialmente o amido que possui efeitos benéficos para a saúde (fornecimento de energia, funções do intestino) (VASCONCELOS et al., 2010).

Estudos comparativos realizados por Demiate; Oetterer e Wosiacki (2001) observaram que a farinha de milho e a farinha de castanha apresentaram semelhanças, diferindo da mandioca especialmente em termos de lipídios, fibras e cinzas. As farinhas apresentaram elevados teores de amido. A farinha da castanha, comparada com outras farinhas, mostrou teores maiores de proteínas, fibras, lipídios e cinzas.

O teor de proteína bruta da castanha fresca comparada a outras sementes comestíveis e castanhas é relativamente baixo, mais possui alto valor biológico, pois esta possui todos os aminoácidos essenciais (NAZZARO et al., 2011).

Nazzaro et al. (2011) também concluíram que a castanha portuguesa (*Castanea sativa*, Mill) contém quantidades de fibras significativas quando em comparação com outras sementes comestíveis e castanhas. Sendo este um dos efeitos nutricionais positivos das castanhas, que têm sido associados com efeito

benéfico sobre a saúde humana e também considerado útil para a prevenção da obesidade.

A castanha é considerada uma fonte importante de energia, de acordo com o seu perfil nutricional, que contém teores elevados de amido e sais minerais (fósforo, potássio e ferro). No entanto, pessoas com insuficiência renal devem ser cuidadosas com o seu consumo, a castanha pode ser associada na prevenção de doenças cardiovasculares, por ser constituída por ácidos graxos poli-insaturados, como o ácido linoleico (BARREIRA et al., 2012; VASCONCELOS et al., 2010).

3.2. Amido

O amido é a principal substância de reserva para as plantas e a principal fonte energética para o homem, fornecendo de 70 a 80% das calorias diárias necessárias. De acordo com a Resolução RDC Nº 263, de 22 de setembro de 2005, “amidos são os produtos amiláceos extraídos de partes comestíveis de cereais, tubérculos, raízes ou rizomas” (BRASIL, 2005).

São extraídas 60 milhões de toneladas de amido anualmente em todo o mundo, sendo 60% usado em alimentos. O amido é usado na indústria alimentar como produtos de padaria, sopas, xaropes de açúcar, produtos cárneos, substitutos de gordura, e ainda pode ser usado em aplicações para melhorar a textura, espessante, aumento de volume, de viscosidade e retenção de água (KAUR et al., 2007; PERONI; ROCHA; FRANCO, 2006; SINGH et al., 2003). Os 40% restantes são utilizados em produtos farmacêuticos, tais como sementes, material de embalagem, adesivos, fraldas e bioplásticos. As propriedades do amido são influenciadas significativamente pelas cultivares e fatores ambientais (KAUR et al., 2007; BURRELL, 2003).

O amido encontra-se distribuído amplamente em diversas espécies vegetais, como um carboidrato de reserva, sendo abundante em grãos de cereais, que contêm cerca de 40 a 90% de amido em seu peso seco, nos tubérculos que possuem de 65 a 85% e as leguminosas de 30 a 70% de amido (DENERDIN; SILVA, 2008).

3.3. Estrutura química do amido

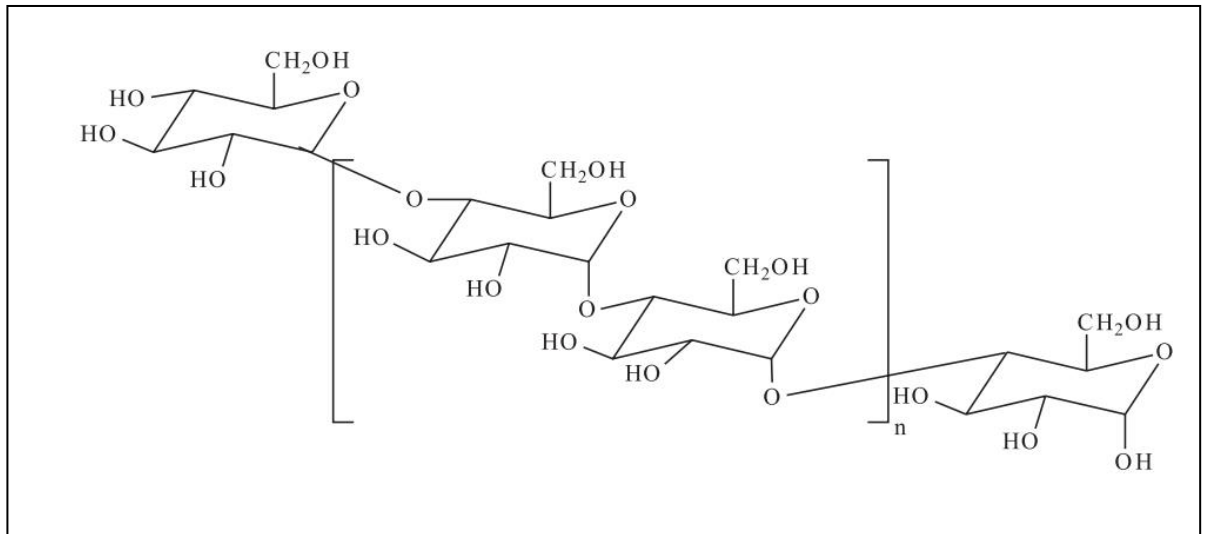
Os grânulos de amido são formados nas plantas por ação enzimática, devido ao processo fotossintético e reserva de carbono. A biossíntese do amido ocorre no interior dos cloroplastos e amiloplastos onde estão localizadas enzimas que catalisam a síntese de polímeros, utilizando como material básico a glicose produzida na fotossíntese. Os grânulos de amido são formados, devido à intensa associação através de ligações de hidrogênio entre as cadeias (SCHMIDELL et al., 2001; SANTOS, 2009).

3.3.1 Amilose

A amilose é um polímero linear constituído essencialmente por unidades de D-glucose, que estão unidas entre si por ligações α -1,4, sendo a principal responsável pela retrogradação do amido gelatinizado. O grânulo de amido possui estruturas cristalinas e não cristalinas devido à disposição de modo radial dos polímeros amilose e amilopectina (FENNEMA; DAMODARAN; PARKIN, 2008).

A amilose é um parâmetro de qualidade para a maioria dos produtos a base de amido. As propriedades relacionadas com a absorção de água sofrem influência da amilose que influenciam a organização das lamelas cristalinas dentro dos grânulos. Influi também nas características do amido, tais como: características de pasta, textura, gelatinização, resistência, solubilidade e grande importância na retrogradação do amido (COPELAND et al., 2009; ZHU et al., 2008).

Figura 2 - Estrutura química do polímero amilose. Fonte: (CORRADINI et al., 2005).

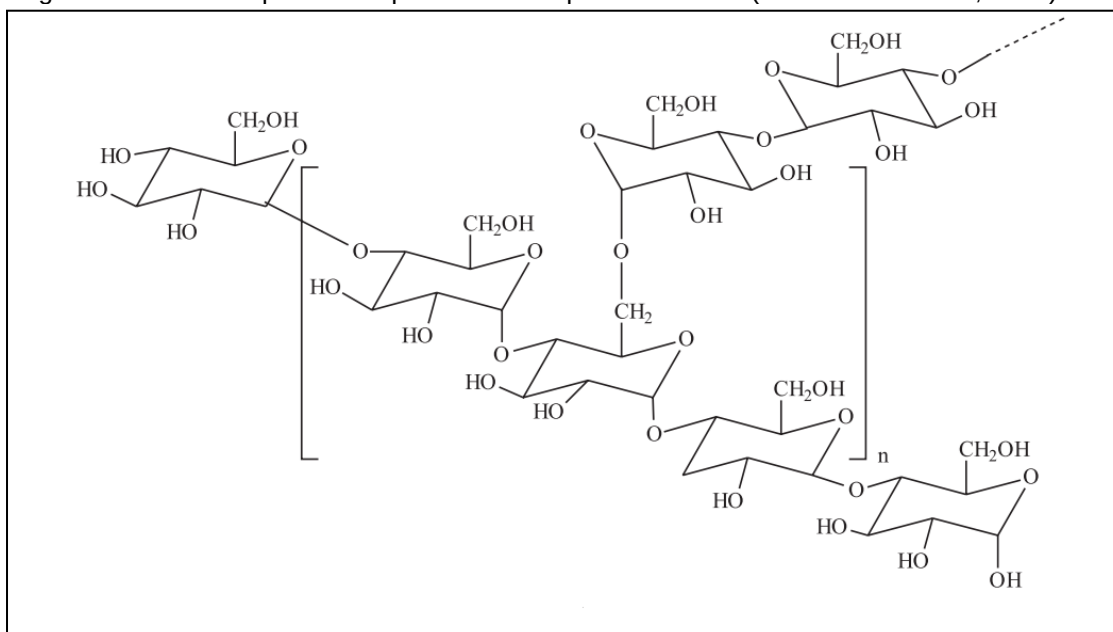


3.3.2 Amilopectina

A amilopectina, por outro lado é um polímero altamente ramificado, apresentando ligações α -1,4 e α -1,6 entre unidades de D-glucose, além de sua massa molar ser 1000 vezes maior que a da amilose e é menos propensa a retrogradação (SANTOS, 2009; APLEVICZ, 2006; DINIZ, 2006).

As ramificações de amilopectina apresentam-se como duplas hélices empacotadas, que favorecem a formação de áreas cristalinas, que são responsáveis por manter a estrutura do grânulo e também controlam a solubilidade do amido em água (FENNEMA; DAMODARAN; PARKIN, 2008).

Figura 3 - Estrutura química do polímero amilopectina. Fonte: (CORRADINI et al., 2005).



3.3.3. Outros constituintes do amido

Além da amilose e amilopectina outros constituintes são encontrados em menores quantidades no amido. A Tabela 1, adaptada de Demiate; Oetterer e Wosiacki (2001) mostra a comparação da composição química dos amidos de castanha (*Castanea sativa*, Mill), milho e mandioca.

Tabela 1- Composição química do amido extraído das farinhas de castanha, milho e mandioca.

Fração/ g 100 g	Castanha	Milho	Mandioca
Cinzas	0,51	0,02	0,16
Lipídeos	1,51	0,06	0,43
Fibra	1,09	-----	-----
Proteína	0,83	0,30	0,08
Amido	96,06	99,62	99,32

-----: Não analisado. Adaptado de Demiate; Oetterer e Wosiacki (2001).

O amido de castanha se comparado aos amidos de milho e mandioca apresentou maiores valores de cinzas, lipídeos e proteínas. (DEMIATE; OETTERER; WOSIACKI, 2001). Wani et al. (2013) encontraram valores próximos de cinzas (0,29%) e proteínas (0,40%) ao de castanha para o amido de arroz.

3.3.4. O amido da castanha portuguesa (*Castanea sativa*, Mill)

Correia; Nunes e Beirão-da-Costa (2012), realizaram um estudo com amido isolado de castanha (*Castanea sativa*, Mill) avaliando várias propriedades como poder de inchamento, solubilidade, comportamentos reológicos e térmicos, Yoo et al., (2012), avaliaram a solubilidade, temperatura de pasta e difração de raios X (DRX) de amido de castanha (*Castanopsis cuspidate*), comparando-o com amidos isolados de milho e castanha (*Castanea sativa*, Mill), Schmiele et al., (2015) compararam o amido isolado de milho com o de castanha (*Castanea sativa*, Mill) avaliando as propriedades reológicas, estruturais e físico-químicas.

Os três trabalhos citados acima mostraram que o amido da castanha (*Castanea sativa*, Mill) apresenta um potencial de aplicações tecnológicas. Este apresenta uma forma oval irregular e arredondada com comprimento variando entre 2 a 19 µm e tamanho médio entre 9-13 µm dependendo do método e variedade de isolamento (CORREIA; NUNES; BEIRÃO-da-COSTA, 2012; YOO et al., 2012; SCHMIELE et al., 2015)

Em relação ao teor de amilose do amido de castanha, alguns autores encontraram valores variando de 19,6% (*Castanea crenata*), 21,5% (*Castanea sativa*, Mill) até 51,5% (*Castanea sativa*, Mill) dependendo da variedade. Essas diferenças no conteúdo de amilose dos amidos isolados das castanhas, se dão as diferenças nas espécies, e se referindo a mesma variedade estão relacionados com grau de maturação, método de isolamento, condições de crescimento (CORREIA; NUNES; BEIRÃO-da-COSTA, 2012; DEMIATE et al., 2005).

3.4. Propriedades funcionais

3.4.1. Gelatinização

A gelatinização é um fenômeno importante para os sistemas alimentícios. É uma propriedade pertinente para todos os tipos de amido. No processo de aquecimento, em dada temperatura, a energia cinética do sistema água – amido, enfraquece as ligações de hidrogênio no interior do grânulo, isso resulta na

desorganização granular e na hidratação dos polímeros naturais (ZHANG et al., 2014).

Por existir uma difusão e absorção da água nas regiões amorfas, quando os grânulos de amido estão em meio aquoso frio eles incham ligeiramente, este é um processo reversível pela secagem. Para ocorrer a gelatinização, é necessária água em excesso na suspensão a ser aquecida. O fenômeno inicialmente nas regiões amorfas dos grânulos, onde as ligações de hidrogênio estão enfraquecidas, posteriormente atingindo as regiões cristalinas e causando mudanças irreversíveis no grânulo (PENG; ZHONGDONG; KENNEDY, 2007).

Cada fonte de amido tem uma faixa ampla de temperatura característica onde ocorre a gelatinização, a proporção de amilose:amilopectina, a arquitetura granular, estrutura molecular da amilopectina e a presença de complexos amilose-lipídeos são o que influenciam sua extensão (SINGH et al., 2003).

3.4.2. Retrogradação

Os polímeros que formam o grânulo de amido, após a gelatinização, tendem a se reassociar através de pontes de hidrogênio, formando zonas mais organizadas. Redes tridimensionais são formadas pela reassociação de amilose:amilopectina, constituídas por zonas mais organizadas. Este processo é conhecido como retrogradação, e sua intensidade leva à formação de géis, tendo influência na textura e solubilidade (SAGUILÁN et al., 2006).

Saguilán et al. (2006) ainda relatam que com o tempo, este gel se torna gomoso e tende a liberar água, que é conhecido como sinérese e comumente é encontrado em alguns produtos como molhos em geral.

Dois processos separados envolvem a retrogradação, a recristalinização da amilopectina no interior do grânulo gelatinizado e a lixiviação da amilose que durante a gelatinização foi solubilizada. Os fatores que controlam a taxa e a extensão da retrogradação são a temperatura de armazenamento e o índice de água. Amidos de diferentes fontes botânicas retrogradam em diferentes temperaturas, e isso se potencializa em temperaturas de refrigeração (JAYAKODY; HOOVER, 2002).

Os fatores que afetam as propriedades de retrogradação e gelatinização do amido variam em relação à cristalinidade, tamanho do grânulo, razão

amilose:amilopectina e quantidade de outros constituintes (proteínas, lipídios e fósforo), isto influencia decisivamente as propriedades reológicas e sensoriais dos alimentos (JAYAKODY; HOOVER, 2002; SAGUILÁN et al., 2006).

Estudos vêm sendo realizados com o objetivo de obter pastas de amido com melhores características, pois a retrogradação é um problema para os produtos *shelf life* (produtos alimentícios com vida de prateleira) longa, que resulta na mudança de consistência e no endurecimento do produto final (DANIEL et al., 2006).

3.5. Modificações em amidos

O amido pode ser classificado em nativo e modificado. Os nativos são principalmente empregados no preparo de alimentos e na indústria de papel. Porém, nem sempre, os amidos na sua forma nativa possuem as propriedades desejadas para determinado processamento, necessitando de modificações para ampliar as aplicações industriais (SCHMIDELL et al., 2001).

A estrutura macro molecular do amido lhe confere propriedades particulares, tais como solubilidade, viscosidade, poder de gelatinização ou adesão, entre outros. Os amidos nativos são perfeitamente adaptados aos produtos feitos na hora, preparados sem muita preocupação com conservação. A modificação da estrutura do amido visa especificar determinada propriedade tecnológica, que passa a ter maior versatilidade em condições de processamento e ambientes de preparo diferentes, e que conferem características multifuncionais exclusivas, sendo alguns motivos de se fazer as modificações na estrutura de amidos (SCHMIDELL et al., 2001):

- Modificar as características de cozimento/gelatinização;
- Diminuir a retrogradação;
- Reduzir a tendência das pastas formarem géis;
- Aumentar a estabilidade das pastas ao resfriamento e congelamento;
- Aumentar a transparência das pastas ou géis;
- Melhorar a textura;

- Melhorar a formação de filmes;
- Aumentar a adesividade;
- Adicionar grupamentos hidrofóbicos e introduzir poder emulsificante.

De acordo com Aditivos e Ingredientes (2013), existem vários métodos para efetuar a modificação dos amidos, tanto físicos quanto químicos. As principais técnicas químicas são:

- O *cross-linking* - que são ligações cruzadas, consideradas como pontos de solda no grânulo em posições aleatórias, reforçando as pontes de hidrogênio e inibindo o intumescimento do grânulo;
- A substituição - também conhecida como estabilização, a qual previne a gelificação e sinérese, mantendo a textura. São essenciais à indústria de alimentos congelados e alimentos processados como molhos e caldos enlatados, podendo ser estocados a baixas temperaturas, o que requer o uso de amidos estabilizados a fim de manter a qualidade, devido ao poder emulsificante;
- A conversão - os amidos podem ser convertidos com ácidos, oxidantes, calor ou enzimas para formar polímeros de peso molecular reduzido, com baixa viscosidade, o que é desejado em alimentos que possuam alto teor de sólidos.

As modificações físicas mais comuns são:

- A pré-gelatinização - faz com que os amidos convertidos se tornem muito mais solúveis que os nativos e formam um gel rígido quando resfriado. Os amidos pré-gelatinizados também podem ser denominados “amidos instantâneos” e são empregados principalmente em sobremesas e sopas instantâneas, *snacks* extrudados.
- O tratamento com calor - produz amidos que mantenham sua integridade granular e apresentem maior viscosidade e estabilidade sem o uso de reagentes químicos.

3.6. Técnicas Termoanalíticas

É o conjunto de técnicas que permitem medir mudanças de propriedades físicas ou químicas de uma substância em função do tempo e/ou temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de variação de temperatura, onde as mais utilizadas e difundidas são as descritas em seguida (LAYE, 2002).

Diversos autores vêm utilizando as técnicas termoanalíticas para a caracterização e identificação de diversas fonte botânicas, Beninca et al. (2013) avaliaram amido de mandioca nativo e modificado com soluções de hipoclorito de sódio. Bicudo et al. (2009) realizaram um estudo da caracterização termoanalítica de amido nativo de pinhão (*Araucaria angustifolia*) e castanha portuguesa (*Castanea sativa*. Mill).

Lacerda et al. (2009) e (2012) avaliaram o conteúdo termoanalítico do amido do bagaço de mandioca como um resíduo agroindustrial e as propriedades térmicas, estruturais e reológicas dos amidos das sementes de abacate modificadas com soluções padrão de hipoclorito de sódio.

3.6.1. Termogravimetria (TG)

É uma técnica utilizada para medir as variações de massa de uma amostra durante o resfriamento ou aquecimento ou quando mantida a uma programação de temperatura ou tempo. O resultado fornece informações a respeito da estabilidade térmica, evaporação, decomposição, sublimação, oxidação, redução e adsorção (TURI, 1981; IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2014).

O resultado da TG, em geral, é indicado através de uma curva termogravimétrica. Essas curvas são características de um dado composto, as variações de massa tendem a resultar na formação e/ou ruptura de diferentes ligações químicas, físicas e também mudança de estado, as quais geram a liberação de produtos voláteis, produtos de oxidação ou então a formação de produtos de maior massa (LAYE, 2002).

Desde o início do século XX, inúmeros pesquisadores vêm se empenhando na difícil construção, ponto a ponto, de curvas da temperatura em função da perda

de massa, aquecendo e resfriando amostras e pesando em balanças analíticas. O primeiro estudo desta técnica foi realizado em 1907, por P. Tuchot, que realizou o levantamento de curvas de decomposição térmica de piritas (IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2014).

Ionashiro; Caires e Gomes (2014) relatam ainda que dois grandes grupos podem influenciar o aspecto da curva TG, sendo eles os fatores ligados as características da amostra (quantidade de amostra; compactação da amostra; calor de reação; natureza da amostra; tamanho de partículas; condutividade térmica da amostra e solubilidade dos gases liberados na própria amostra) e os fatores instrumentais (atmosfera do forno; razão de aquecimento do forno e geometria do suporte de amostras e do forno).

3.6.2. Análise Térmica Diferencial (DTA)

A DTA consiste no registro da diferença de temperatura entre um material de referencia e a amostra, isto é, à medida que ambos são submetidos ao mesmo ciclo térmico, essas medições de temperatura são diferenciais ($T_r - T_a = \Delta T$), onde, T_r é a temperatura de referência e T_a a temperatura da amostra (HAINES, 2012; IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2014).

Diferenças da mesma amostra obtidas em aparelhos diferentes podem ser observadas na análise térmica diferencial, por ser um método empírico e depende de vários parâmetros experimentais relacionados com determinadas características da amostra e com a instrumentação (TURI, 1981).

Alguns fatores que podem modificar a forma das curvas DTA são: natureza do suporte da amostra, razão de aquecimento do forno, natureza da substancia inerte, utilizada como referência, compactação da amostra e referência nos orifícios do bloco de suporte e natureza, dimensões e localização dos termopares diferenciais (HAINES, 2012; IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2014).

3.6.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria exploratória diferencial é um método que se baseia no aquecimento de uma amostra em paralelo com um padrão de referência inerte, os dois submetidos à mesma razão de aquecimento. Quando o calor fornecido ao sistema em teste (ΔH) sofre uma variação, é indicada na amostra testada uma transformação térmica (BROWN et al., 1999).

Os efeitos de calor associado com alterações químicas e físicas da amostra como reações de desidratação, transição de fase ou dissociação, capazes de causar variação de calor são possíveis de ser detectados através da técnica DSC. Amidos modificados e o entendimento da estrutura granular vêm sendo estudados amplamente nos últimos anos através desta técnica (ZHONG; SUN, 2005).

3.7. Propriedades reológicas

3.7.1. Viscoamilografia (RVA)

O uso da análise de RVA é empregado para o estudo do comportamento de pasta, sendo que, requer um curto período de tempo e uma pequena quantidade de amostra. O grau de degradação do amido, o inchamento e a gelificação são os resultados obtidos através desta análise (RYU; NEUMANN; WALKER, 1993).

Uma suspensão aquosa de amido, durante a fase inicial de aquecimento sofre um aumento na viscosidade, que é registrado quando os grânulos começam a inchar. Particularmente as moléculas de amilose, que possuem baixo peso molecular começam a ser lixiviadas dos grânulos. Durante o empastamento, quando a maioria dos grânulos estão totalmente inchados, ocorre um pico de viscosidade, já na fase de temperatura constante (95°C) os grânulos começam a se quebrar e continua a solubilização dos polímeros, onde neste ponto, ocorre uma quebra na viscosidade seguida de diminuição (ALMEIDA, 2012).

Na fase de resfriamento, os pilímeros de amilopectina e amilose solubilizados começam a reassociar-se e novamente é registrado o aumento na viscosidade, que é chamado como *setback* ou tendência a retrodegradação. Amidos que são gelificados facilmente, geralmente, quanto maior o teor de amilose mais a tendência a retrodegradação. Vários perfis de empastamento e gelificação podem

ser gerados, dependendo do pH da suspensão aquosa, da programação do aquecimento e do tipo de amido (amido nativo ou modificado) (WHISTLER; BeMILLER, 1997).

Uma curva típica de RVA é útil na determinação do comportamento de amidos sob várias condições e também para a comparação entre si. As medidas de uma curva incluem Pico de Viscosidade, tempo para atingir o pico, quebra e a viscosidade final. Os efeitos de reagentes ou processos que modificam os amidos sobre as propriedades de pasta podem ser observados na análise de viscoamilografia (ALMEIDA, 2012; WHISTLER; BeMILLER, 1997).

3.8. Análises Estruturais

3.8.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica da microscopia eletrônica de varredura tem o princípio de utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para assim poder explorar a superfície da amostra, através de linhas sucessivas e assim transmitir o sinal do detector a uma tela cuja varredura esta sincronizada com o feixe incidente (KITAJIMA; LEITE, 1997).

Grânulos de amidos de diferentes fontes botânicas podem ser analisados de muitas formas, uma bastante utilizada é a microscopia eletrônica de varredura uma vez que modificações em grânulos de amido podem não ocorrer de maneira uniforme (ZHANG et al., 2014).

3.8.2. Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X, segundo Donnal (2004) resulta em uma etapa que os raios X são dispersos pelos elétrons dos átomos, sem haver uma mudança no comprimento de onda. De acordo com suas propriedades físicas, a partir da classificação da técnica, pode-se agrupar a maioria dos amidos.

Para estimar a cristalinidade o melhor método é a difração de raios X, porém é um procedimento lento, onde todas as amostras precisam conter a mesma quantidade de água para efeito de comparação. A hidratação é um fator que mantém a ordem estrutural e aumenta a resolução dos resultados, sendo assim interfere na análise (DONNALD, 2004).

Com isso, a descrição das técnicas citadas anteriormente visa auxiliar na caracterização do amido e uma possível aplicação que é principalmente usada para a produção de marrom glacé e doces. Os amidos nativos devido as suas características tem uma desvantagem, pois são dependentes do cultivar e fatores ambientais, com isso, o uso de amidos modificados tende a enriquecer suas propriedades, tornando-o ideal para diversas aplicações industriais (BURREL, 2003).

Amidos tradicionais como batata, trigo e mandioca já não vem conseguindo dar uma resposta adequada à indústria, logo, o estudo de amidos nativos e modificados não convencionais e com características específicas vem aumentando, como por exemplo, o da castanha (COPELAND et al., 2009).

3.9. Análise de cor

A cor tem importância fundamental no julgamento da qualidade de um alimento, a calorimetria tem sido utilizada para caracterizar diferentes pigmentos de alimentos, alguns exemplos são também a clorofila e os carotenoides (MOTOKI et al., 2007).

Uma das formas muito conhecidas de representação da cor é o padrão $L^* a^* b^*$, propostos pela Comissão Internacional de Iluminação, onde “L” é a luminosidade e “a” e “b” são as de cromaticidade (quantifica informações referentes à cor) (LECLAIRAGE, 1931).

Nos tópicos a seguir serão descritos as metodologias utilizadas para a extração, modificação e análises realizadas nos amidos e seus respectivos resultados.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Material

4.1.1 Matéria-prima

As amostras de castanha portuguesa utilizadas neste estudo foram obtidas por colheita no mês de Janeiro de 2015 na localidade de Curitiba, Paraná, Brasil, os demais reagentes utilizados foram de grau analítico.

A castanha portuguesa é cultivada principalmente para madeira e ornamentação, suas sementes tem um prazo de validade limitado isto por possuírem alta atividade de água e açúcar. No Brasil, principalmente na Região Sul, os castanheiros são produzidos em fazendas e praças sem interesse econômico, porém no restante do mundo a produção de madeira e castanhas tem considerável valor econômico (DEMIATE; OETTERER; WOSIACKI, 2001).

4.2. Métodos

4.2.1. Obtenção da farinha e extração do amido

Para a extração da farinha da castanha portuguesa, as castanhas foram descascadas, cortadas em quatro pedaços, secas em estufa a 40° C, moídas em moinho de facas (Ika, M-20) e armazenadas em potes, como mostra o fluxograma da Figura 4.

Após isso, demonstrado na Figura 5, para a extração do amido foi utilizado à metodologia de Bedin (2014) com modificações, onde, a farinha foi mantida em estufa a 40° C, posteriormente adicionada de água destilada (4 a 6 litros) e deixada em agitador mecânico (Ika, rw-20 digital) com rotação de 1500 rpm, por 10 minutos, fracionada em tamis de 150 mesh e em seguida em tamis de 325 mesh, deixando-se repousar por 24 horas. Após as 24 horas o sobrenadante foi retirado e centrifugado em centrífuga Hettich Rotina 420R, Tuttlingen, Alemanha, 8000 rpm, 10°C, por 10

minutos, para a retirada de todo o amido, e o precipitado foi filtrado e seco em estufa a 40° C até massa constante.

Figura 4 - Fluxograma do preparo da farinha de castanha portuguesa.

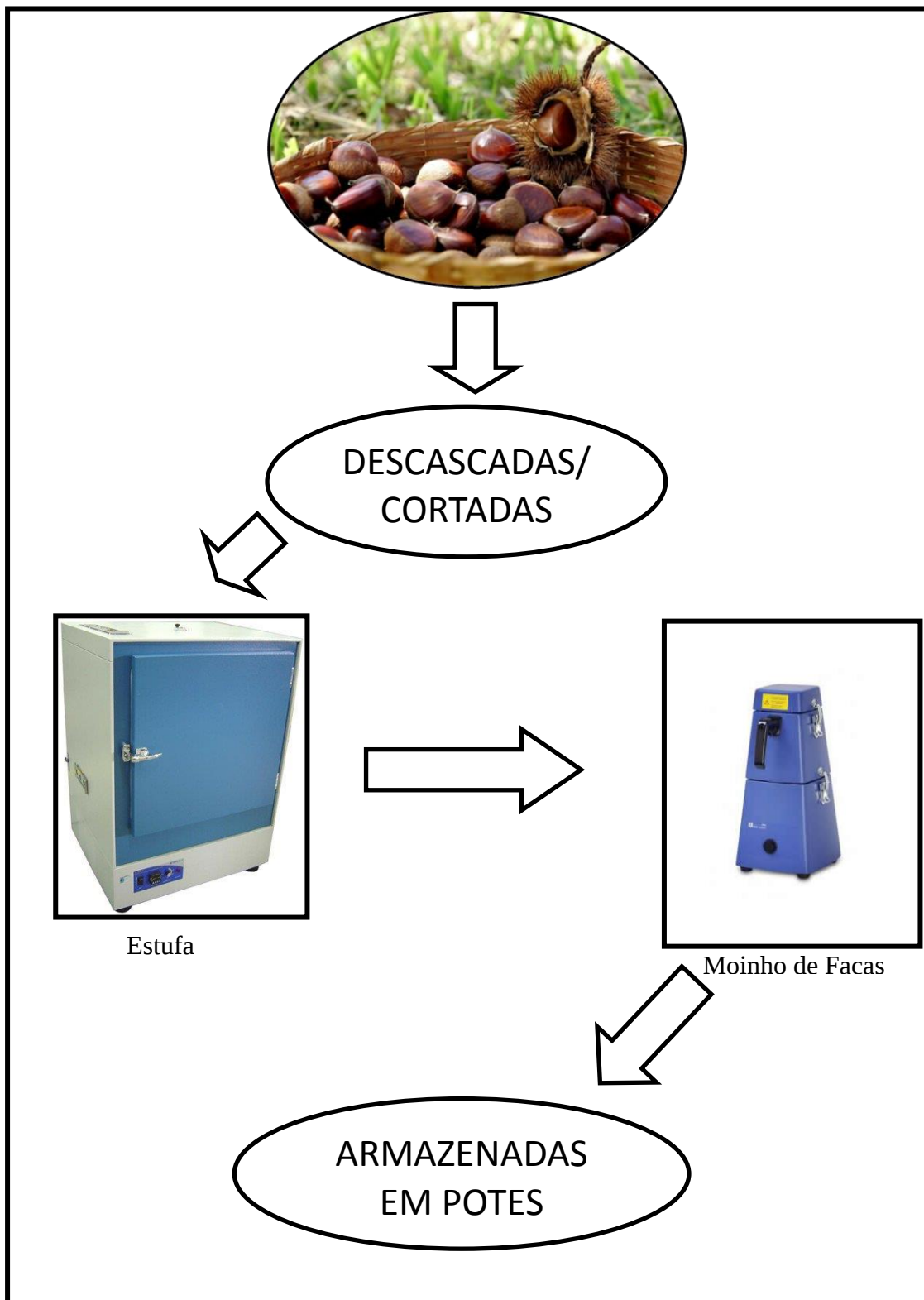
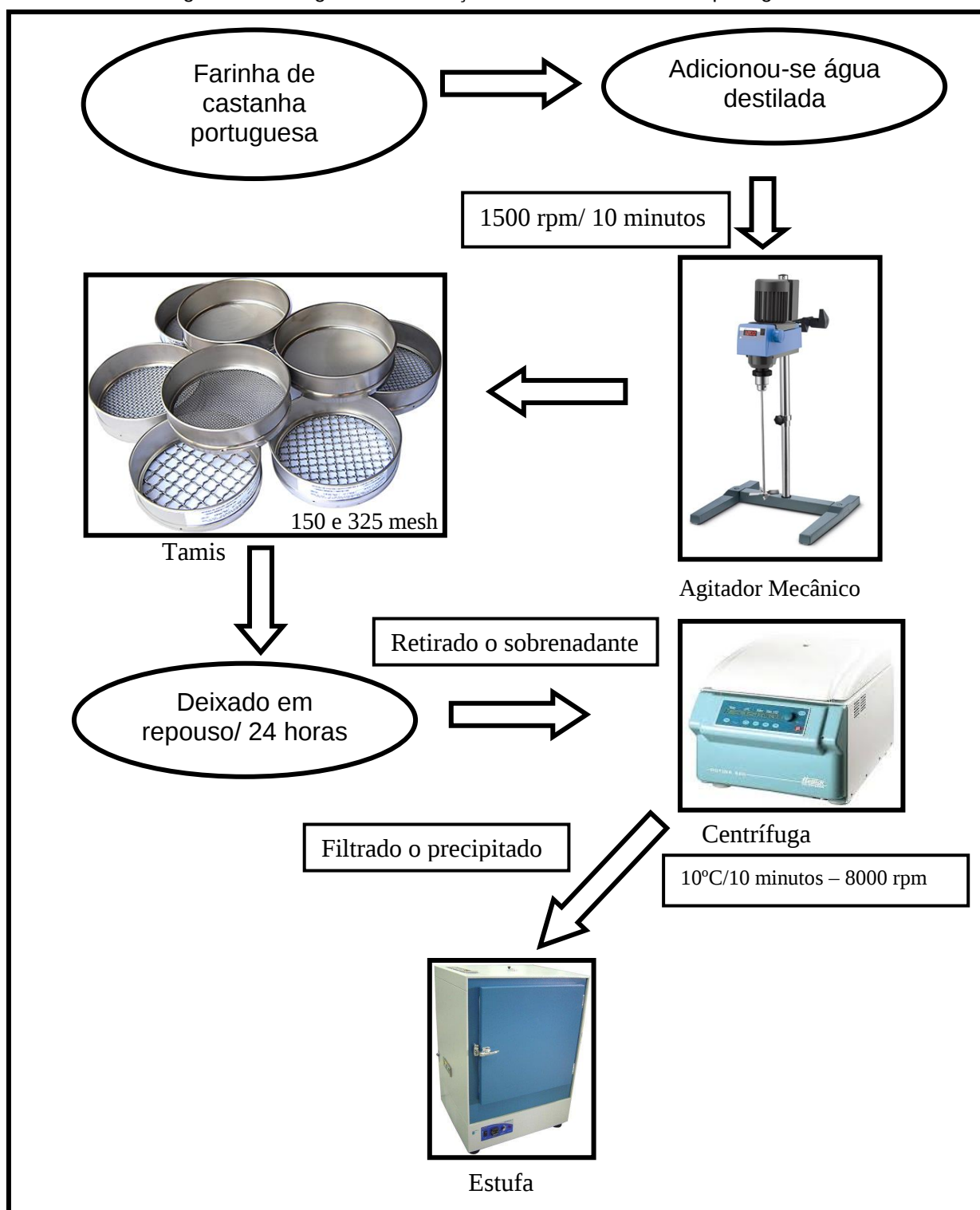


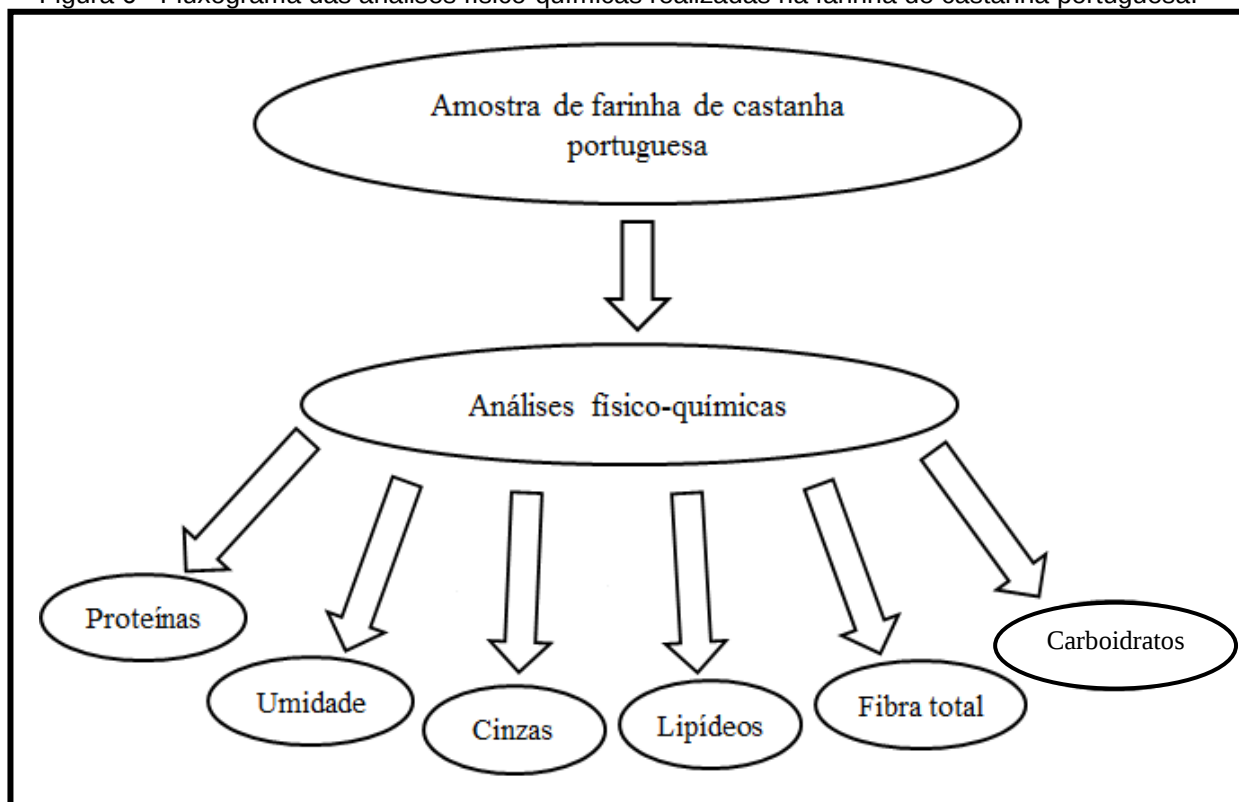
Figura 5 - Fluxograma da extração do amido de castanha portuguesa.



4.3. Análises físico-químicas da farinha da castanha portuguesa

Todas as análises físico-químicas da farinha da castanha portuguesa foram realizadas segundo as metodologias oficiais da AOAC (2005).

Figura 6 - Fluxograma das análises físico-químicas realizadas na farinha de castanha portuguesa.



4.3.1. Proteína

O teor de proteína da farinha da castanha portuguesa foi determinado através do método de Kjeldahl: pesou-se 0,5 gramas de amostra em tudo de ensaio e foi adicionado cerca de 1g de mistura catalítica (sulfato de potássio e sulfato de cobre anidro) para a etapa de digestão ácida em bloco digestor, até a mistura ficar azul-esverdeada e livre de material não digerido (pontos pretos), onde, após isso a amostra foi aquecida por mais uma hora e deixada esfriar. A próxima etapa foi a destilação em destilador Kjeldahl, com hidróxido de sódio. Coletou-se em média 100 mL de destilado em um erlenmeyer contendo 10 mL de indicador ácido bórico (vermelho de metila, verde de bromocresol). Após destilou-se o coletado com ácido clorídrico 0,1M. Utilizando-se a equação (1) e 6,25 como fator de conversão de

nitrogênio para proteína pode-se calcular a quantidade de proteína bruta. Onde f é o fator de correção do HCl, N concentração em mol do HCl, V o volume de HCl gasto na titulação e p o peso da amostra.

$$\text{Proteína total (\%)} = \frac{V \times N \times f \times 1,4008 \times 6,25 \times 100}{p} \quad (1)$$

4.3.2. Lipídios

A quantidade de lipídios foi determinada pelo método de Soxhlet, onde ocorreu a extração com solvente hexano a quente. Foram pesados 3 g de amostra em um cartucho feito com papel filtro. O conjunto (extrator aclopado em um balão volumétrico de fundo chato contendo 200 mL de hexano) foi mantido sob aquecimento em chapa elétrica por 8 horas. Após foi retirado o cartucho, destilado o éter e o balão com o resíduo foi transferido para uma estufa a 105° C, mantendo por uma hora. Resfriado em dessecador até temperatura ambiente. O resultado foi determinado por diferença de peso expresso em porcentagem, onde N = peso de lipídios e P = peso da amostra, mostrado na equação (2).

$$\text{Lipídios (\%)} = \frac{100 \times N}{P} \quad (2)$$

4.3.3. Umidade

O teor de umidade foi determinado por técnica gravimétrica onde se pesou 3 g de amostra em cadinhos de porcelana previamente tratados a 105°C e resfriados em dessecador, após isso foram colocados em estufa a 105°C, até atingir peso constante e os resultados foram expressos em porcentagem.

4.3.4. Cinzas

O teor de cinzas/resíduo mineral fixo foi realizado pelo método via seca, onde 4 g de amostra foi submetida à incineração em mufla à temperatura de 550°C por 6 horas. O resultado foi expresso em porcentagem de acordo com a equação (3), onde, P_a = Peso da amostra, P = peso do cadinho vazio e P_{cc} = peso do cadinho com as cinzas.

$$Cinzas (g\%) = \frac{P_{cc} - P}{P_a} \times 100 \quad (3)$$

4.3.5. Fibra Alimentar Total

A análise de fibra foi realizada em quadruplicata, pesando 1 g de amostra em béquer Berzelius. Adicionou-se 50 mL de solução tampão fosfato (0,08 mol L⁻¹, pH 6), ajustou-se o pH para 6 com HCl ou NaOH. Em seguida adicionou-se 1 µL α-amilase (Megazyme®) foi levado ao banho de aquecimento a 90 °C durante 15 minutos e resfriado, ajustado o pH para 7,5. Então foi adicionado 1 µL da protease (Megazyme®), levado ao banho de aquecimento a 60 °C e agitação por 1 h, resfriado, corrigido o pH para 4. Na sequência foi adicionado 2 µL de amiloglucosidase (Megazyme®) levado ao banho de aquecimento a 60 °C e agitação por 1 h. Retirado do banho acrescentado 4 volumes de álcool etílico a 78 % a 60 °C deixado em repouso por 12 h. Filtrado em cadinho de vidro com fundo sinterizado tratado com celite, com o auxílio de uma bomba de vácuo. Utilizando duas alíquotas de 10 mL de álcool etílico 78 % e três alíquotas de 10 mL de álcool etílico a 98 %.

Após a filtração duas amostras seguiram para a análise de cinzas e duas para a análise de proteínas. O conteúdo de fibras foi calculado pela diferença de peso entre o resíduo retido no cadinho após a filtração e os conteúdos de cinzas e proteínas. O resultado foi expresso em porcentagem de fibra alimentar total.

4.3.6. Carboidratos

Os carboidratos foram calculados pela diferença centesimal da soma de umidade, cinzas, lipídios, proteínas e fibra alimentar.

4.4. Modificação ácido-alcoólica do amido de castanha portuguesa

A modificação utilizada é útil para a indústria, ela possibilita que o amido sofra alteração na sua morfologia, propriedades de gelatinização, teor de cristalinidade e viscoelasticidade, gerando assim um produto final com maior estabilidade e qualidade (OLIVEIRA et al., 2014).

A modificação ácido-alcoólica do amido de castanha portuguesa foi preparada de acordo com a Tabela 2, utilizando metodologia de Cordoba et al. (2013), com modificações.

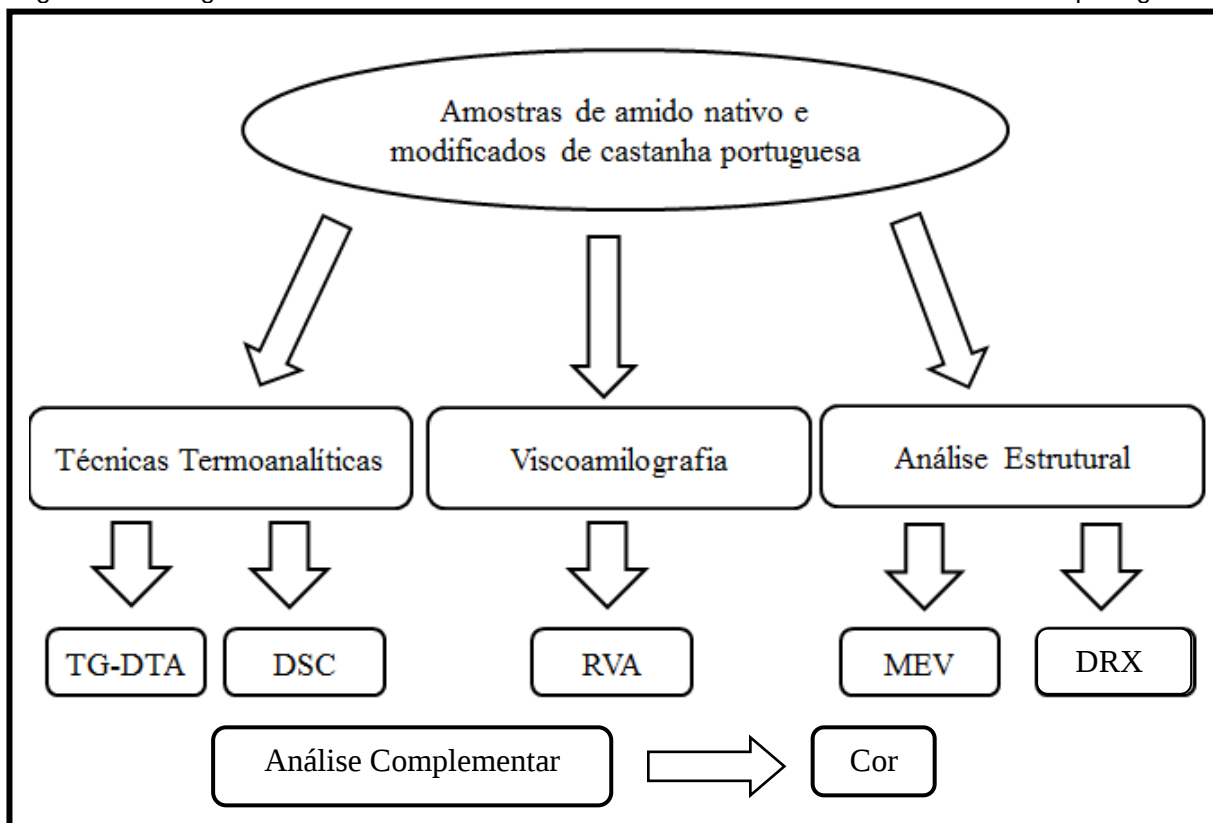
Tabela 2 - Modificação ácido-alcoólica do amido de castanha portuguesa.

Amostra	Quantidade de amido (g)	Modificação	
A	10	Nativo	
B	10	0,1 HCl mol/L	Água
C	10	0,5 HCl mol/L	Água
D	10	0,1 HCl mol/L	Etanol
E	10	0,5 HCl mol/L	Etanol
F	10	0,1 HCl mol/L	Metanol
G	10	0,5 HCl mol/L	Metanol

Para o preparo da solução foram utilizados 0,83 mL de HCl na concentração 0,1 mol/L e 1,65 mL para a concentração 0,5 mol/L de HCl, completando com água, etanol e metanol para 200 mL nas respectivas amostras. Cada amostra de dez gramas de amido foi dispersa em 50 mL da solução e após foi agitado em agitador magnético (Marca Fisatom modelo 752) por uma hora à 25° C, após isso os tratamentos foram filtrados e lavados com água destilada até a completa eliminação de HCl (detectado pelo teste com nitrato de prata(AgNO_3)), em seguida as amostras foram secas em estufa a 40° C por 24 horas. Após a secagem os amidos foram

macerados, fracionados em tamis de 60 mesh, armazenados em frascos e guardados em dessecador até a realização das análises.

Figura 7 - Fluxograma das análises realizadas no amido nativo e modificado de castanha portuguesa.



4.5. Técnicas Termoanalíticas

4.5.1. Termogravimetria/ Análise térmica diferencial (TG-DTA)

As curvas termogravimétricas e de análise térmica diferencial (TG-DTA) foram obtidas através do sistema de análise térmica DTG-60 (Shimadzu, Japan), as amostras foram aquecidas de 30 a 600 °C usando um cadinho de alumina aberto, com aproximadamente 7 mg de amostra, em atmosfera de ar sintético a 150 mL.minuto⁻¹, a uma razão de aquecimento de 10 °C.minuto⁻¹. O instrumento foi calibrado com uma massa padrão de oxalato de cálcio monohidratado. Todas as perdas de massa foram determinadas utilizando o software TA-60 WS.

4.5.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A determinação das propriedades térmicas do amido de castanha portuguesa foi obtida através de um calorímetro exploratório diferencial (DSC-60, Shimadzu, Japan), calibrado com Índio 99,99 %. O preparo da amostra consistiu em pesar aproximadamente 2 mg de amostra seca e adicionar cerca de 8 microlitros de água destilada, em cadinhos de alumínio selado. As curvas do DSC foram obtidas pelo aquecimento do cadinho selado de 30 a 100 °C, a uma razão de aquecimento de 5 °C.minuto⁻¹ em atmosfera de ar sintético a 150 mL.minuto⁻¹.

4.6. Propriedades reológicas

4.6.1. Viscoamilografia (RVA)

As propriedades reológicas foram determinadas utilizando um Analisador Rápido de Viscosidade (RVA-4 Series, Newport Scientific Pty, Austrália). Foram preparadas 28 g de suspensão, contendo 8% (m/m) em matéria seca de amido disperso em água destilada. As condições programadas para análise consistiram em manter a amostra sob agitação a 50 °C por dois minutos, seguido de aquecimento a uma razão de 6 °C/minuto até 95 °C. Então esta temperatura foi mantida por 5 minutos, seguido de resfriamento até 50 °C, a uma razão de 6 °C/minuto (DEMIATE et al., 2005; BEDIN, 2014).

4.7. Análises Estruturais

4.7.1 Microscopia Eletronica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada no equipamento Tescan – VEGA 3 (Kohoutovice, Czech Republic). Os parâmetros da análise foram: 20 µm de escala de leitura, com 25 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 deu a partir do detector de elétrons, que registrou as imagens e as transmite a um software instalado no computador acoplado ao equipamento.

4.7.2. Difração de Raios X (DRX)

As amostras de amidos e seus padrões de difração de raios X foram determinados em um difratômetro Rigaku Ultima IV, disponível no Complexo de Laboratórios Multiusuários (CLabMu) da UEPG. O índice de cristalinidade relativa (IC) foi estimado de acordo com a equação (4), como a razão entre a área da região cristalina (A_c) e área total coberta pela curva ($A_c + A_a$), composta pela área da região cristalina (A_c) e a área da região amorfa (A_a) (YONEMOTO; COLORI-DOMINGUES; FRANCO, 2007; COLMAN; DEMIATE; SCHNITZLER, 2014).

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

(4)

4.8. Análise complementar

4.8.1. Análise de Cor

A leituras de cor das amostras de amido foram realizadas utilizando colorímetro portátil MiniScan EZ (Hunter Associates Laboratory, Inc., Naperville, IL, E.U.A.). O sistema de cor testado foi o CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*) $L^*a^*b^*$ (L^* = luminosidade; a^* = tonalidade verde-vermelha; b^* = tonalidade azul-amarela). As leituras foram feitas em triplicata contra fundo preto.

4.9. Análises Estatísticas

Os resultados das análises de caracterização físico-química da farinha de castanha portuguesa foram tratados estatisticamente utilizando o teste de Shapiro-Wilk para normalidade das médias pelo Sistema *Action* (Estatcamp) integrado ao Microsoft Office Excel 2010 (Microsoft Corporation, EUA).

As propriedades de DSC, RVA, DRX e Cor do amido nativo e modificado foram analisadas em triplicatas utilizando o teste estatístico de Tukey com $p > 0,05$, pelo *software* SASM- Agri.

5. Resultados e discussão

5.1. Análises físico-químicas da farinha da castanha portuguesa

Os dados das análises físico-químicas da farinha da castanha portuguesa estão expostos na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados das análises físico-químicas da farinha de castanha portuguesa, representado por valores médios com seus respectivos desvios padrões.

Amostra	Umidade	Cinzas	Proteína	Lipídeos	Fibras	Carboidratos
Farinha de castanha portuguesa	7,65±0,23	2,09±0,04	5,72±0,33	1,60±0,02	20,65±0,99	62,29±1,60
p valor	0,634	0,780	0,791	0,559	0,758	0,694

* todos os resultados são dados em g/100g. Dados com p valor >0,05 seguem a normalidade pelo teste de Shapiro-Wilk.

O teor de proteína encontrado da farinha de castanha portuguesa foi de 5,72%, em estudo semelhante realizado por Borges; Pereira e Lucena (2009), com farinha de banana verde o teor de proteína encontrado foi de 4,73%, e em farinha de milho pré-cozida, Giacomelli et al. (2012), encontraram o valor de proteína de 6,50% sendo assim a farinha da castanha portuguesa possui um valor intermediário de proteína se comparado com a farinha de banana verde e a farinha de milho pré cozido, com isso a farinha de castanha portuguesa é uma fonte rica em proteína podendo substituir outras fontes de alimentos.

Vasconcelos et al. (2010) e Machado; Alves e Queiroga (2011) realizaram uma comparação entre a castanha portuguesa e castanha de caju, onde os valores encontrados de proteína foram 6,15% e 4,80% respectivamente, com isso a farinha de castanha portuguesa tem um teor maior de proteína quando comparado à castanha de caju.

Quanto ao teor de lipídios, o valor obtido da farinha de castanha portuguesa foi de 1,60%, em estudo de Vasconcelos et al. (2010) a castanha portuguesa deste estudo apresentou 2,40%, um valor baixo se comparado com avelã, macadâmia e castanha de caju que respectivamente apresentaram 63,18%, 66,16% e 42,0 %, essa diferença entre as mesma variedade de castanha portuguesa se deu possivelmente pela diferença de localidade e solo.

Devido ao baixo teor de lipídios a castanha portuguesa possui baixo valor calórico. É rica em ácidos graxos insaturados, poli-insaturados (PUFA) e monoinsaturados (MUFA).

O teor de fibras encontrado na farinha de castanha portuguesa foi de 20,65 % a *Castanea sativa*, Mill quando comparada com outras castanhas e sementes comestíveis possui quantidades significativas de fibras. Segundo estudo realizado por Freitas e Naves (2011), o amendoim apresentou 11,30% de fibra alimentar total e a Castanha do Pará 8,02%.

As Fibras Alimentares totais (FA) são responsáveis por vários efeitos fisiológicos no organismo como, por exemplo, a redução do colesterol plasmático, aumento do volume do bolo fecal, aumento da viscosidade do conteúdo intestinal e tornam a eliminação fecal mais rápida e fácil (MATTOS; MARTINS, 2000).

Alguns dos benefícios das FA têm sido evidenciados em pesquisas, Mattos e Martins (2000) citam que os efeitos benéficos podem prevenir e tratar a doença diverticular do cólon, melhorar o controle do diabetes mellitus e reduzir o risco de câncer. Os efeitos positivos baseados no conteúdo de fibras nutricionais das castanhas são considerados úteis também para a prevenção da obesidade (BORGES et al., 2008).

O teor de carboidratos encontrado neste trabalho corrobora com os valores encontrados por Demiate; Oetterer e Wosiacki, (2001), que foi de 78,75%, comparando com farinha de milho e farinha de mandioca a farinha de castanha tem uma peculiaridade, apresentando valores maiores lipídios, cinzas, fibras e proteínas.

Se comparado ao estudo de Machado; Alves e Queiroga (2011) em que foi realizado um estudo com farinha de castanha de caju, a umidade de 10,83% foi um pouco maior que a encontrada para a farinha de castanha portuguesa deste estudo (7,65%). Tal fato pode ser influenciado por questões climatológicas.

Em relação ao teor de cinzas, os valores encontrados neste trabalho (2,09%) foram menores se comparados aos valores encontrados para farinha de castanha de caju (3,18%) Machado; Alves e Queiroga (2011) e se equivale ao valor encontrado para farinha de banana verde (2,68%) (BORGES; PEREIRA; LUCENA 2009).

A utilização da farinha de castanha portuguesa como constituintes de produtos alimentícios possui um potencial interessante, pois em algumas localidades a mesma é utilizada apenas para paisagismo, estudos mostraram uma ótima

aceitabilidade de produtos elaborados com a farinha para assim serem aproveitados os frutos desperdiçados (SOUZA et al., 2014).

5.2. Técnicas Termoanalíticas

5.2.1. Termogravimetria/ Análise térmica diferencial (TG-DTA)

Nas curvas TG-DTA representadas das Figuras 8 a 14, as amostras de amidos na forma nativa e também modificadas de castanha portuguesa mostram a estabilidade térmica, seguidas das etapas de perda de massa e também os teores de resíduos formados pelo processo de decomposição térmica.

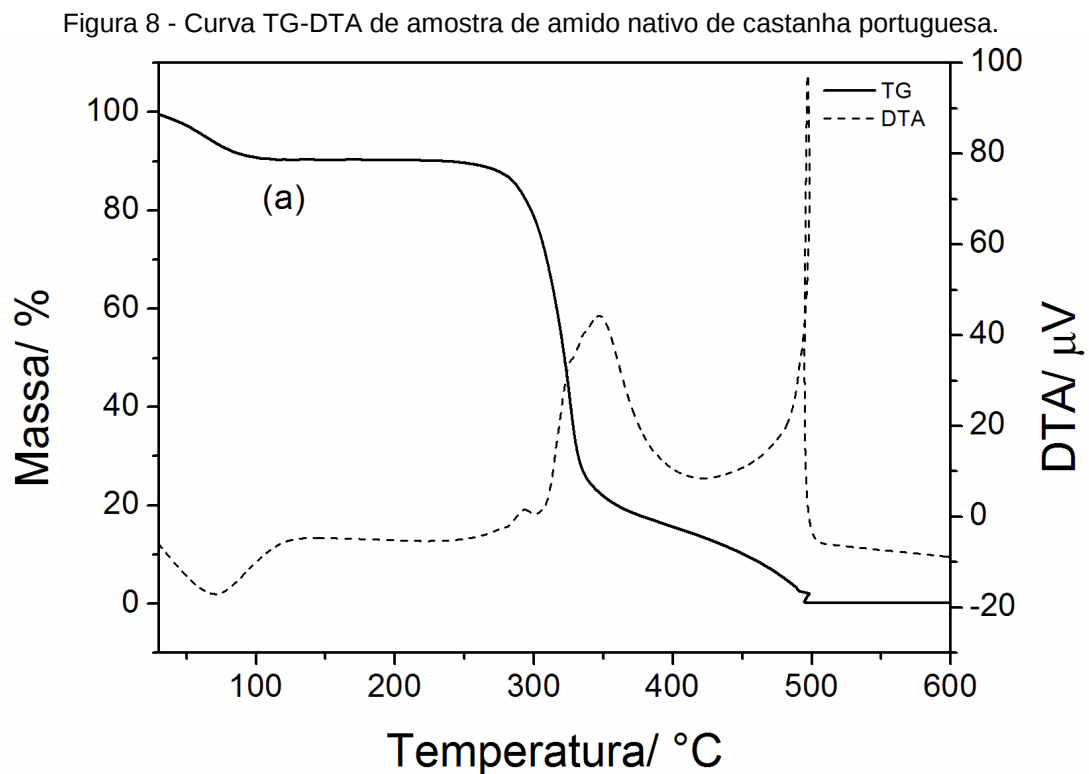


Figura 9 - Curva TG-DTA de amostra de amido modificado de castanha portuguesa com HCl 0,1 mol/L + Água

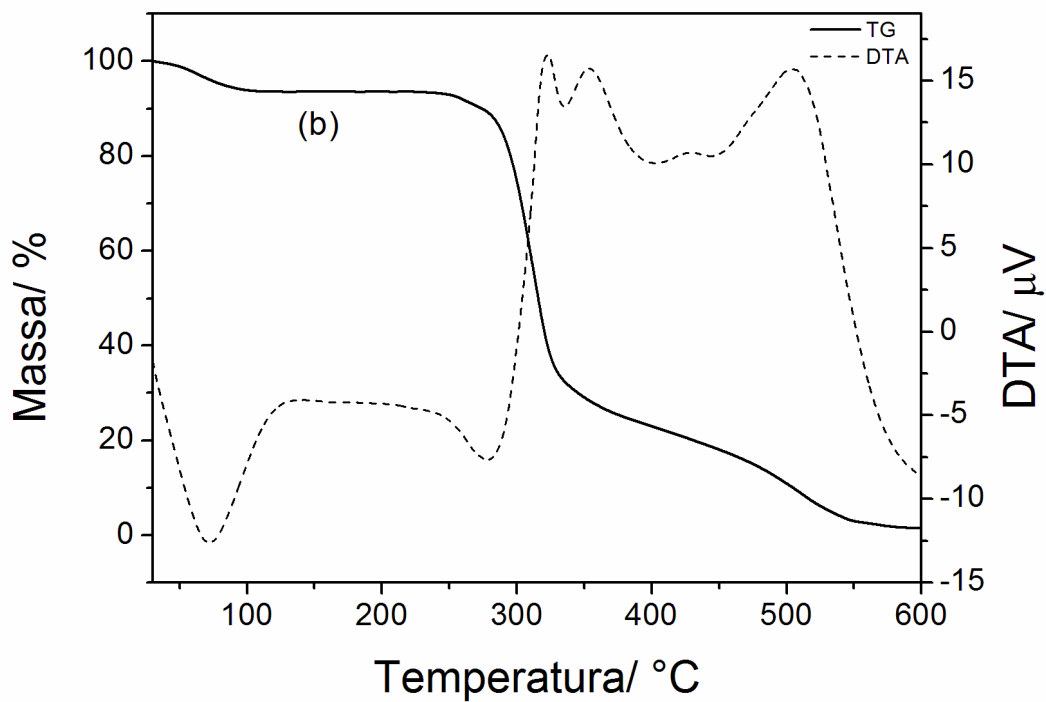


Figura 10 - Curva TG-DTA de amostra de amido modificado de castanha portuguesa com HCl 0,5 mol/L + Água

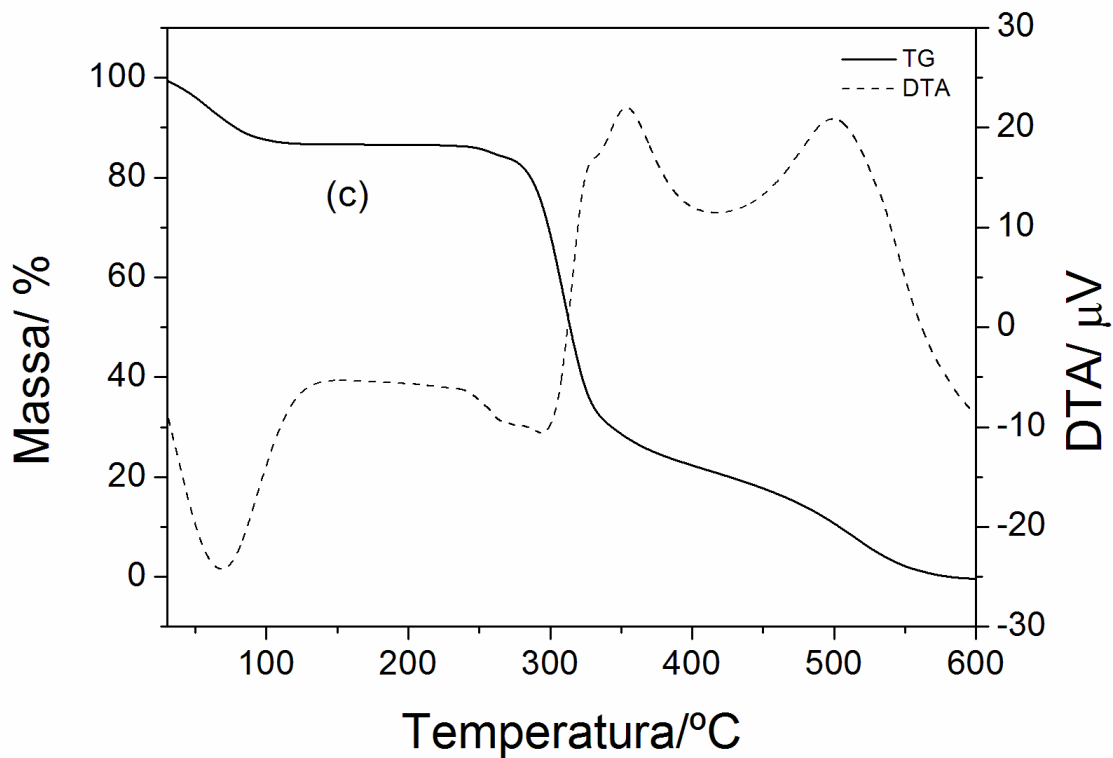


Figura 11 - Curva TG-DTA de amostra de amido de castanha portuguesa modificado com HCl 0,1 mol/L + Etanol

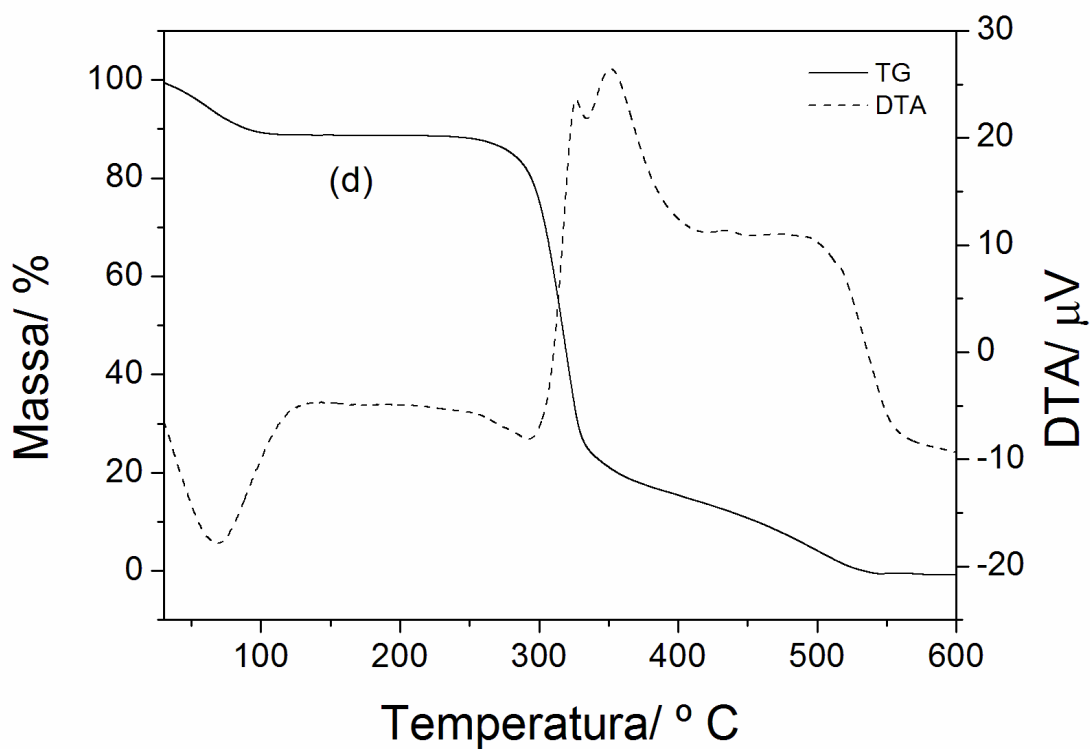


Figura 12 - Curva TG-DTA de amostra de amido de castanha portuguesa modificado com HCl 0,5 mol/L + Etanol

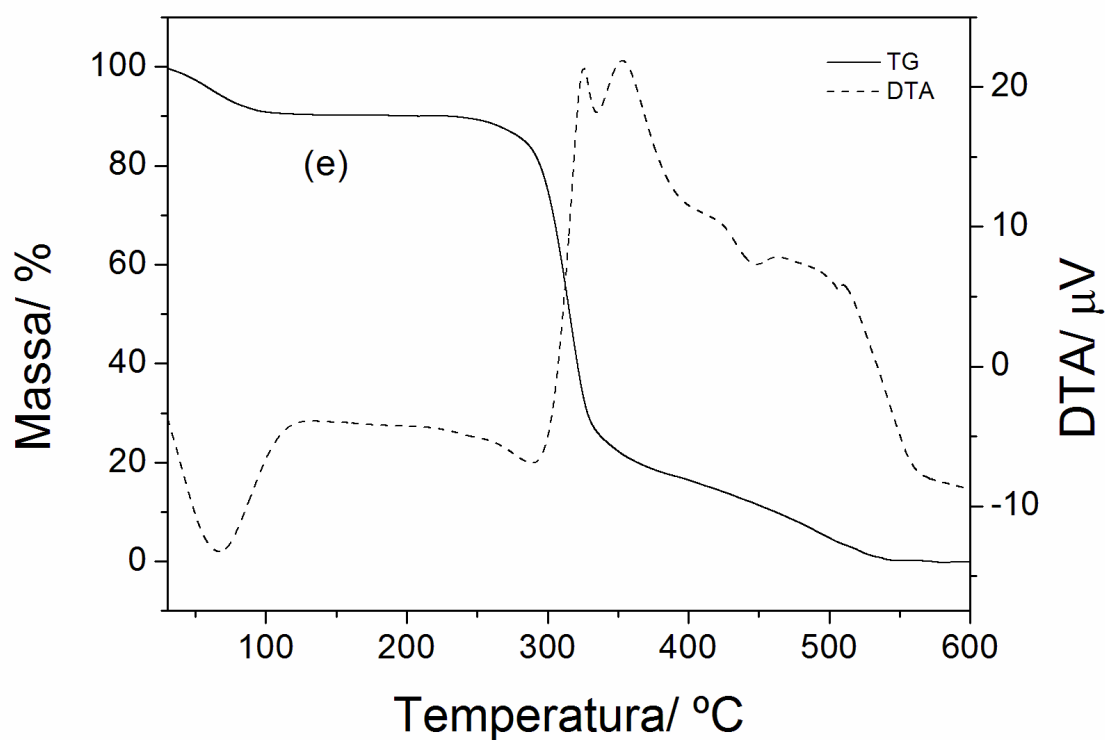


Figura 13 - Curva TG-DTA de amostra de amido de castanha portuguesa modificado com HCl 0,1 mol/L + Metanol

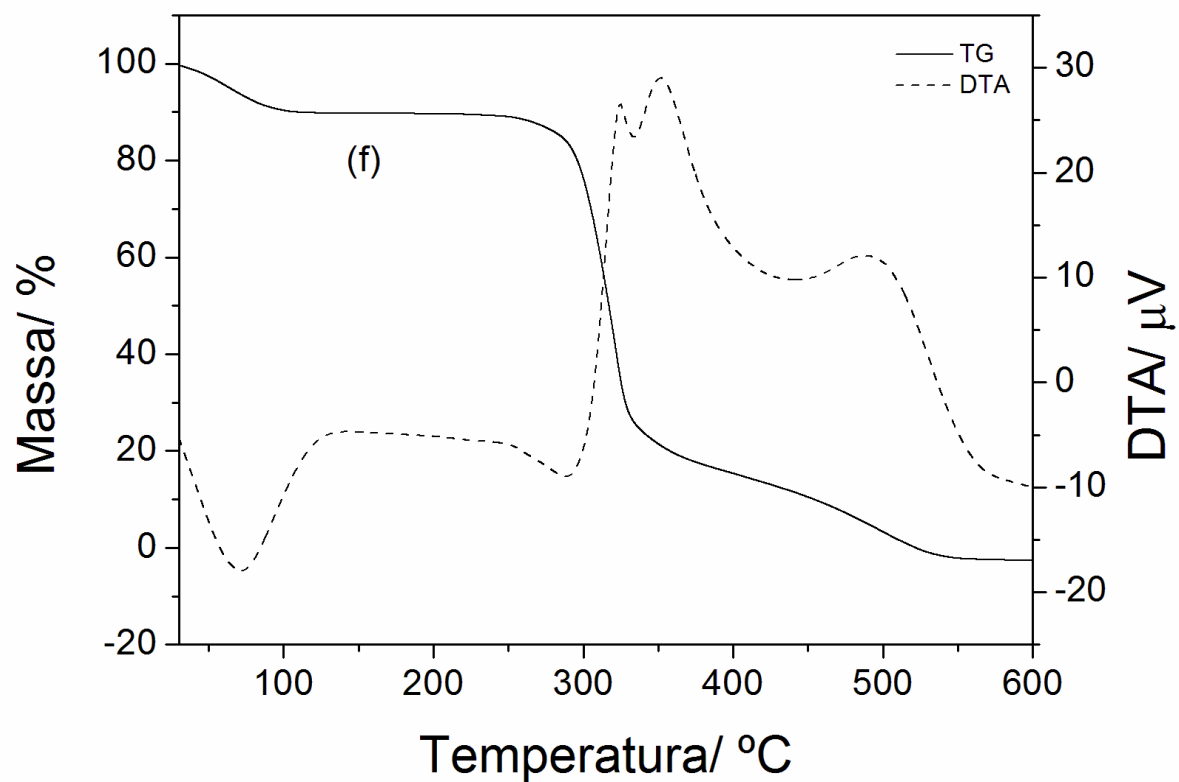
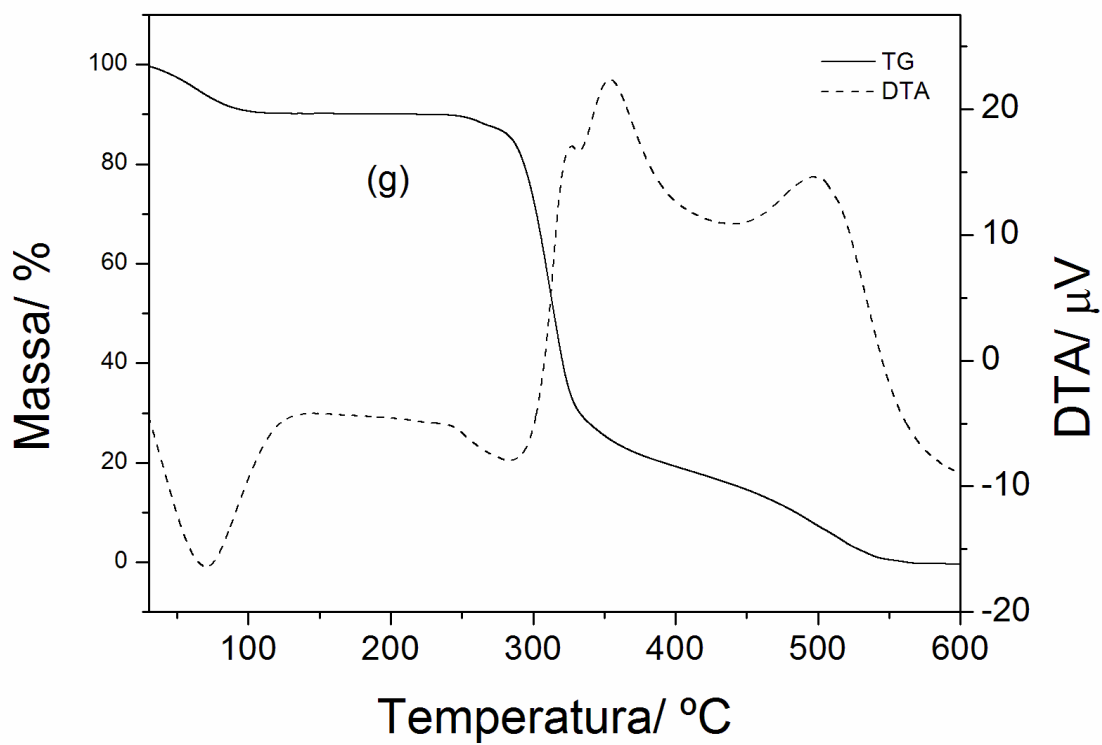


Figura 14 - Curva TG-DTA de amostra de amido de castanha portuguesa modificado com HCl 0,5 mol/L + Metanol



Na curva DTA a Figura 8, se mostrou diferente das outras amostras, apresentando um intenso pico exotérmico em aproximadamente 500 °C, diversos autores obtiveram resultados semelhantes aos encontrados para o amido de castanha portuguesa, Colman; Demiate e Schnitzler (2014) avaliando amostras de mandioca nativa e tratadas com radiação de micro-ondas por 5, 10 ou 15 minutos, Lacerda et al., (2014) avaliando amido de abacate oxidado com hipoclorito de sódio (0,5% , 1% e 2%), Andrade et al., (2014) utilizando o tratamento por calor e umidade, um método físico natural para avaliar as propriedades térmicas de amido de mandioca orgânica.

Isto pode ser atribuído à combustão da amostra, o que não foi observado nas outras amostras devido às modificações realizadas no amido que diminui sua capacidade inflamável, com a modificação do amido normalmente ocorre a sua despolimerização (temperatura acima de 300 °C) sob atmosferas oxidantes, ele sofre alterações irreversíveis (GRANZA et al., 2015; LACERDA et al., 2014).

Ainda na DTA, nas Figuras 9, 10, 11, 12, 13 e 14 pode-se observar que apesar dos diferentes graus de modificação, com etanol e metanol em diferentes concentrações de HCl o perfil característico da perda de massa de todas as amostras não variou, sendo possível observar três perdas de massa com picos em cada etapa, a curva TG auxilia na observação da diminuição da massa da amostra ao longo do tempo de aquecimento, e a curva DTA pode-se observar os picos dessas perdas de massa.

É possível observar em todas as amostras um pico de caráter endotérmico antes dos 100 °C atribuído à perda de voláteis como a umidade presente nas amostras.

Na Tabela 4, estão expostos os valores da TG-DTA das amostras de amido nativo e modificado de castanha portuguesa que ilustra também as temperaturas em que ocorreram as perdas de massa, a estabilidade e também o resíduo final.

Nas curvas TG realizadas foi possível observar a umidade inicial das amostras que são os valores representados pela primeira perda de massa, que ocorreram de 30° a 142 °C e pode ser entendido pela desidratação das amostras. Estudos realizados por Bicudo et al. (2009), mostraram que as curvas TG de amido da castanha portuguesa apresentaram perdas de massa em três etapas, onde a primeira perda ocorreu entre 30-126 °C, tendo um pico endotérmico a 104 °C atribuído a desidratação, o que se corrobora ao amido nativo do presente estudo.

Tabela 4 - Resultados da TG-DTA das amostras de amido nativo e modificado de castanha portuguesa

Amostras		Resultados TG		Resultados DTA
		$\Delta m/\%$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$
(a)	1º	9,34	30-117	70,82
	Estabilidade	-	117-229	-
	2º	75,86	229-423	346,99
	3º	13,37	423-596	497,09
(b)	1º	6,72	30-133	72,02
	Estabilidade	-	133-237	-
	2º	67,11	237-390	322,83
	3º	22,08	390-593	505,17
(c)	1º	12,64	30-142	68,32
	Estabilidade	-	142-232	-
	2º	63,33	232-396	353,81
	3º	22,78	396-594	498,05
(d)	1º	10,56	30-124	68,32
	Estabilidade	-	124-243	-
	2º	70,9	243-397	353,81
	3º	16,03	397-580	498,05
(e)	1º	9,38	30-123	66,88
	Estabilidade	-	123-235	-
	2º	72,41	235-390	353,08
	3º	17,1	390-555	390,17
(f)	1º	9,25	30-136	71,53
	Estabilidade	-	136-236	-
	2º	73,02	236-398	351,71
	3º	17,29	398-554	397,71
(g)	1º	9,09	30-124	70,51
	Estabilidade	-	124-241	-
	2º	68,76	241-397	353,87
	3º	19,33	397-591	496,7

(*) Δm perda de massa, (%), ΔT variação de temperatura, T_p temperatura de pico. (a) amido de castanha portuguesa nativo, (b) amido de castanha portuguesa HCl 0,1 mol/L + Água, (c) amido de castanha portuguesa HCl 0,5 mol/L + Água, (d) amido de castanha portuguesa HCl 0,1 mol/L + Etanol, (e) amido de castanha portuguesa HCl 0,5 mol/L + Etanol, (f) amido de castanha portuguesa HCl 0,1 mol/L + Metanol, (g) amido de castanha portuguesa HCl 0,5 mol/L + Metanol.

Cada curva TG analisada conteve três principais perdas de massa, seguido da estabilidade, Lacerda et al. (2014) concluiu que uma vez desidratados, as outras perdas de massa se dão devido à degradação da matéria orgânica (amilose, amilopectina)

5.2.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os resultados obtidos da análise de DSC estão expostos na Figura 15 e os valores obtidos para T_o , T_p , T_c e ΔH_{gel} estão demonstrados na Tabela 5. Como pode ser observado nos dados obtidos das curvas DSC a amostra de amido nativo foi a que necessitou menor entalpia de gelatinização para a transição de fase, o que pode ter ocorrido devido ao fato das estruturas das amostras com tratamento terem se tornado mais estáveis, tendo uma resistência maior à hidrólise.

A gelatinização das amostras é dada pela análise de DSC, vista pelo valor de entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}). A temperatura inicial das amostras teve uma variação de 8,15 °C, sendo a menor da amostra (f) e a maior da amostra (g). A entalpia de gelatinização aumentou da amostra nativa para as modificadas, sendo a menor da amostra (a) e a maior da amostra (f).

A hidrólise ácida é correspondente à modificação do amido, tratado em temperatura abaixo do seu ponto de gelatinização, com uma solução ácida (HCl, HNO₃, entre outros), Singh et al. (2009) relataram que a influencia dos ácidos na degradação de amido de várias fontes os íons hidroxônios (H₃O⁺) atacam os átomos de oxigênio existentes nas ligações glicosídicas, hidrolisando-as.

A modificação realizada nos amidos de castanha portuguesa ocasionou a quebra das moléculas do amido em fragmentos de baixo peso molecular, alterando suas propriedades físico-químicas, porém deixando intacta a estrutura cristalina do grânulo. O resultado é o aumento da tendência de gelatinização da solução de amido e de formar gel sob repouso e resfriamento (SANDHU et al., 2008).

Amidos ácido modificados são amplamente utilizados nas indústrias de alimentos, têxtil, papel e farmacêutica, uma vez que estudos de Wang; Truong e Wang (2003) afirmam que a viscosidade e a resistência das pastas destes amidos são reduzidas.

Alguns trabalhos encontraram comportamento inverso ao encontrado neste trabalho, sendo que os valores de entalpia de gelatinização diminuem com a modificação ácida em amidos de milho ceroso modificados com ácido clorídrico em diferentes temperaturas (OLIVEIRA et al., 2014), em amidos de milho e batata tratados com ácido clorídrico em tempos de 1 a 15 dias (LIN; LEE; CHANG, 2003).

Essas diferenças podem ser explicadas pelos diferentes métodos de tratamento, concentrações dos ácidos, fontes botânicas (razão

amilose/amilopectina), a forma e arquitetura dos grânulos podem afetar os valores das temperaturas de transição, gelatinização e entalpia.

Valores próximos ao encontrado por Cavalini e Franco, (2010) em amido de mandioca modificado com ácido-etanol em temperatura de 30, 40 e 50 °C por uma e 12 horas foram encontrados neste trabalho, onde a entalpia de gelatinização aumentou com a modificação.

Tabela 5 - Resultados de DSC das amostras de amido nativo e modificados de castanha portuguesa.

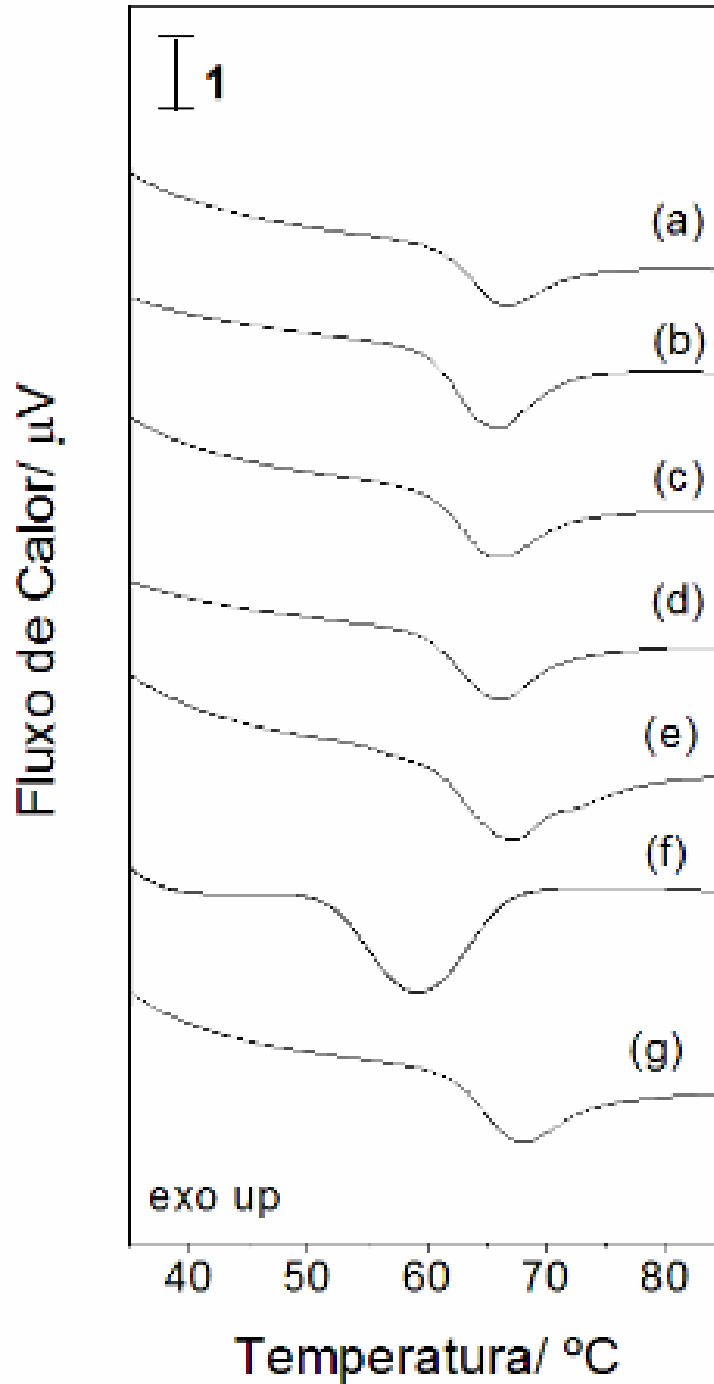
Amostras	DSC resultados (gelatinização)			
	To/°C	Tp/°C	Tc/°C	ΔH gel/ J g
(a)	61,30 ± 0,04 ^b	66,38 ± 0,02 ^c	71,73 ± 0,04 ^a	6,65 ± 0,24 ^c
(b)	60,17 ± 0,05 ^e	65,46 ± 0,03 ^e	71,08 ± 0,04 ^b	8,86 ± 0,28 ^b
(c)y	60,49 ± 0,06 ^d	65,31 ± 0,03 ^e	67,06 ± 0,02 ^e	8,09 ± 0,33 ^b
(d)	59,87 ± 0,03 ^f	65,87 ± 0,03 ^d	71,51 ± 0,34 ^a	10,53 ± 0,44 ^a
(e)	60,79 ± 0,07 ^c	66,62 ± 0,03 ^b	67,90 ± 0,04 ^d	10,57 ± 0,33 ^a
(f)	54,20 ± 0,13 ^g	60,39 ± 0,17 ^f	66,75 ± 0,15 ^e	11,48 ± 0,40 ^a
(g)	62,35 ± 0,08 ^a	67,52 ± 0,02 ^a	68,93 ± 0,07 ^c	8,37 ± 0,18 ^b

Médias seguidas pelas mesmas letras na mesma coluna não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ($p > 0,05$) (*) To “onset” temperatura inicial, Tp temperatura de pico, Tc “conclusion” temperatura de conclusão, ΔH entalpia. (a) amido de castanha portuguesa nativo, (b) amido de castanha portuguesa HCl 0,1 mol/L + Água, (c) amido de castanha portuguesa HCl 0,5 mol/L + Água, (d) amido de castanha portuguesa HCl 0,1 mol/L + Etanol, (e) amido de castanha portuguesa HCl 0,5 mol/L + Etanol, (f) amido de castanha portuguesa HCl 0,1 mol/L + Metanol, (g) amido de castanha portuguesa HCl 0,5 mol/L + Metanol.

As variações referentes à temperatura inicial (To), de pico (Tp) e entalpia de gelatinização (ΔHgel) ocorreram devido ao grau de modificação sofrida. As características dos grânulos podem interferir no resultado. No trabalho de Beninca et al. (2008), com amido de milho, grânulos menores apresentaram maiores temperaturas de gelatinização que grânulos grandes. Assim, formas irregulares aos grânulos de amido podem gerar uma baixa To e uma faixa de gelatinização ampla.

Um trabalho avaliando o amido de feijão carioca (*Phaseolus vulgaris* L.) nativo, modificado com acetilação e dupla modificação obteve resultados semelhantes para a variável ΔHgel, onde com a modificação com acetilação os valores do amido nativo foram menores que para os valores modificados, isso foi relatado como um evento raro por vários autores (GRANZA et al., 2015; SIMSEK et al., 2012).

Figura 15 - Resultados de DSC para as amostras de amido nativo e modificados de castanha portuguesa.¹



¹ (a) amido de castanha portuguesa nativo, (b) amido de castanha portuguesa HCl 0,1 mol/L + Água, (c) amido de castanha portuguesa HCl 0,5 mol/L + Água, (d) amido de castanha portuguesa HCl 0,1 mol/L + Etanol, (e) amido de castanha portuguesa HCl 0,5 mol/L + Etanol, (f) amido de castanha portuguesa HCl 0,1 mol/L + Metanol, (g) amido de castanha portuguesa HCl 0,5 mol/L + Metanol.

Uma das explicações citadas por Malucelli et al. (2015) para o aumento da entalpia de gelatinização de amido de milho ceroso, hidrolizado pelo método enzimático por 12, 24 e 36 horas foi que em temperaturas mais baixas ocorre o maior inchamento do grânulo, com isso, o tratamento realizado pode ter criado partículas menores, e conseqüentemente isto aumentou a temperatura de gelatinização.

Finalmente, os tratamentos parecem que afetam significativamente a ocorrência dos eventos de gelatinização, onde a amostra (f) (HCl 0,1% + Metanol) foi a que apresentou maior valor de entalpia nos resultados avaliados. Estudos relataram que as heterogeneidades das temperaturas de gelatinização estão ligadas à distribuição da amilose dentro da estrutura do grânulo.

5.3. Propriedades reológicas

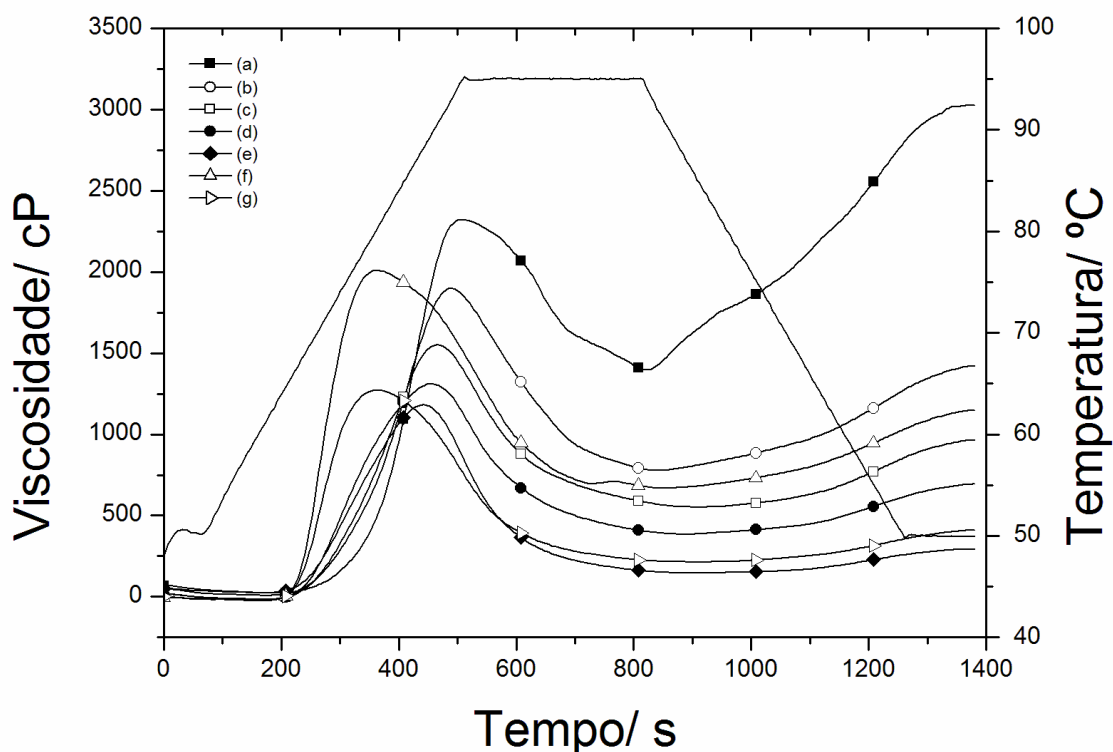
5.3.1. Viscoamilografia (RVA)

Para saber o comportamento sobre viscosidade a diferentes temperaturas bem como alterações na viscosidade final e retrogradação em amidos nativos e modificados é necessário que se realizem análises reológicas, com isso, as curvas da Figura 16 ilustram os resultados reológicos das amostras de amido nativo e modificados de castanha portuguesa.

Na Tabela 6, estão expostos os perfis reológicos das amostras de amido nativo e modificados de castanha portuguesa, onde se pode observar que as curvas foram bem semelhantes, havendo diferenças nos valores de viscosidade de pico, temperatura de empastamento, viscosidade mínimas e também na retrogradação.

As modificações tenderam a diminuir a retrogradação, pois a maior viscosidade final apresentada foi da amostra nativa, a amostra (e) apresentou as maiores diferenças em relação a amostra nativa, apresentando valores significativamente menores que as outras amostras para os valores de retrogradação (148 cP), baixa viscosidade final (293 cP) e viscosidade mínima (145 cP).

Figura 16 - Curvas da análise de RVA das amostras de amido nativo e modificados de castanha portuguesa.²



Oliveira et al. (2014) encontraram resultados semelhantes para amido de milho ceroso tratado com ácido clorídrico em diferentes temperaturas, isso pode ser explicado pelos íons de hidrogênio (H^+) presentes em solução aquosa de ácidos fortes que podem causar clivagem das ligações glicosídicas de amido e com isso alterar sua estrutura e propriedades reológicas.

Tanto o amido de castanha portuguesa deste trabalho como o amido de arroz com dupla modificação obtiveram valores em que a temperatura de empastamento e viscosidade diminuiu (XIAO et al., 2012). A explicação para a diminuição destas variáveis é o enfraquecimento estrutural após a modificação, esta rede é parcialmente degradada e pode não manter a integridade dos grânulos, assim, reduzindo a viscosidade.

A temperatura de empastamento reduziu significativamente da amostra de amido nativo para as outras, Granza et al. (2014) obtiveram os mesmos resultados

² (a) amido de castanha portuguesa nativo, (b) amido de castanha portuguesa HCl 0,1 mol/L + Água, (c) amido de castanha portuguesa HCl 0,5 mol/L + Água, (d) amido de castanha portuguesa HCl 0,1 mol/L + Etanol, (e) amido de castanha portuguesa HCl 0,5 mol/L + Etanol, (f) amido de castanha portuguesa HCl 0,1 mol/L + Metanol, (g) amido de castanha portuguesa HCl 0,5 mol/L + Metanol.

após a acetilação de amido de feijão carioca. Pode ser que os grupos acetil contribuam para a desorganização da estrutura intra-granular, resultando na associação da redução das forças na região amorfa dos grânulos e interferindo nas ligações de hidrogênio inter e intra-molecular que estabilizam a estrutura.

Tabela 6 - Resultados da análise de RVA das amostras de amido nativo e modificados de castanha portuguesa.

Amostras	Viscosidade de pico / cP	Viscosidade mínima / cP	Viscosidade de quebra / cP	Viscosidade final / cP	Retrogradação / cP	Tempo de pico / minuto	Temperatura de empastamento / °C
(a)	2324 ± 0,82 ^a	1391 ± 0,89 ^a	932 ± 1,25 ^g	3024 ± 1,29 ^a	1631 ± 0,94 ^a	8,46 ± 0,01 ^a	75,15 ± 0,02 ^a
(b)	1926 ± 0,86 ^c	774 ± 1,54 ^b	1152 ± 1,70 ^b	1428 ± 1,25 ^b	654 ± 0,82 ^b	8,13 ± 0,06 ^b	70,25 ± 0,29 ^b
(c)	1571 ± 0,47 ^d	551 ± 1,25 ^d	1022 ± 0,82 ^e	970 ± 1,89 ^d	420 ± 0,84 ^d	7,66 ± 0,01 ^c	69,13 ± 0,04 ^c
(d)	1324 ± 1,25 ^e	381 ± 0,82 ^e	942 ± 1,25 ^f	698 ± 0,47 ^e	317 ± 0,49 ^e	7,59 ± 0,03 ^c	67,87 ± 0,05 ^d
(e)	1200 ± 1,23 ^g	145 ± 0,80 ^g	1053 ± 0,94 ^d	293 ± 1,17 ^g	148 ± 0,35 ^g	7,32 ± 0,02 ^d	68,2 ± 0,08 ^d
(f)	2020 ± 0,82 ^b	667 ± 1,20 ^c	1355 ± 0,47 ^a	1151 ± 0,82 ^c	485 ± 0,79 ^c	5,92 ± 0,02 ^e	65,8 ± 0,08 ^f
(g)	1278 ± 0,75 ^f	211 ± 1,19 ^f	1067 ± 0,89 ^c	414 ± 0,63 ^f	201 ± 0,93 ^f	6,06 ± 0,04 ^f	66,27 ± 0,05 ^e

cP “centipoises” Médias seguidas pelas mesmas letras na mesma coluna não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). (a) amido de castanha portuguesa nativo, (b) amido de castanha portuguesa HCl 0,1 mol/L + Água, (c) amido de castanha portuguesa HCl 0,5 mol/L + Água, (d) amido de castanha portuguesa HCl 0,1 mol/L + Etanol, (e) amido de castanha portuguesa HCl 0,5 mol/L + Etanol, (f) amido de castanha portuguesa HCl 0,1 mol/L + Metanol, (g) amido de castanha portuguesa HCl 0,5 mol/L + Metanol.

O aquecimento até 95 °C sob agitação contante permitiu a geração de um pico de viscosidade, inchando por completo os grânulos. A redução na viscosidade (*break*) foi resultado da solubilização dos polímeros e quebra dos grânulos e a reorganização do amido (pontes de hidrogênio entre as moléculas de amilopectina foram reassociadas, conhecido como retrogradação) foi ocasionada pela redução controlada da temperatura (OLIVEIRA et al., 2014).

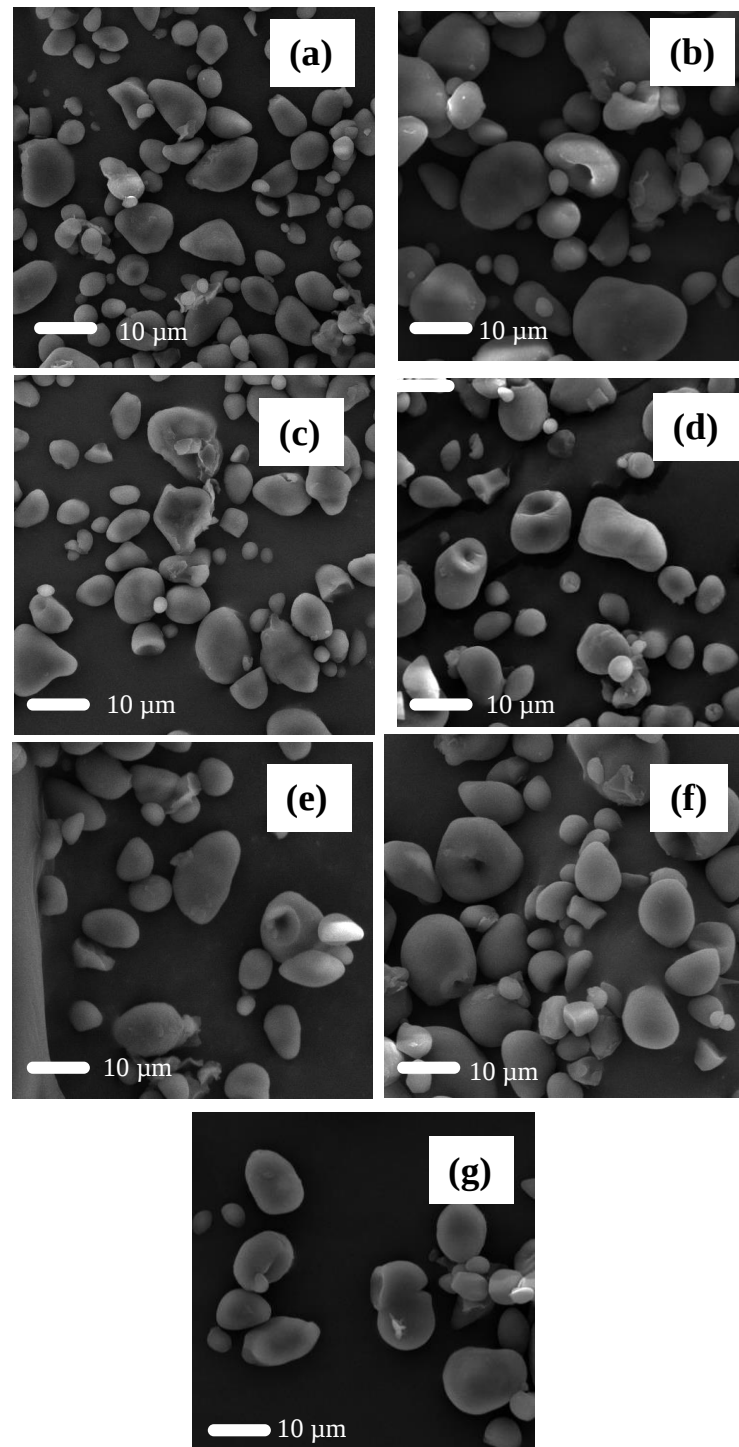
A amostra de amido nativo de castanha portuguesa apresentou grande tendência a retrogradação, diferente das amostras tratadas, com isso o trabalho corrobora com o trabalho de Malucelli et al. (2015), com amido de milho, onde o tratamento auxiliou a melhora físico-química, de modo a possuir maior resistência a retrogradação durante o resfriamento.

5.4. Análises Estruturais

5.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As características de superfície dos amidos nativo e modificados foram examinadas por microscopia eletrônica de varredura, como se pode observar na Figura 17 o amido nativo possui a superfície granular lisa, sem evidências de poros ou cavidades, já os amidos modificados com etanol e metanol sofreram alterações na sua morfologia externa.

Figura 17 - Micrografias em microscopia eletrônica de varredura em aumento de 2000X.³



³ (a) amido de castanha portuguesa nativo, (b) amido de castanha portuguesa HCl 0,1% + Água, (c) amido de castanha portuguesa HCl 0,5% + Água, (d) amido de castanha portuguesa HCl 0,1% + Etanol, (e) amido de castanha portuguesa HCl 0,5% + Etanol, (f) amido de castanha portuguesa HCl 0,1% + Metanol, (g) amido de castanha portuguesa HCl 0,5% + Metanol.

Cada fonte botânica quando tem o seu amido isolado apresenta grânulos com morfologia características. Com relação à pureza da extração do amido, isto pode ser confirmado pela baixa quantidade de proteína presente na preparação do amido. Os grânulos de amido de castanha, segundo Cruz et al. (2013) são redondos e ovais, apresentando uma superfície lisa e não sendo observado fraturas.

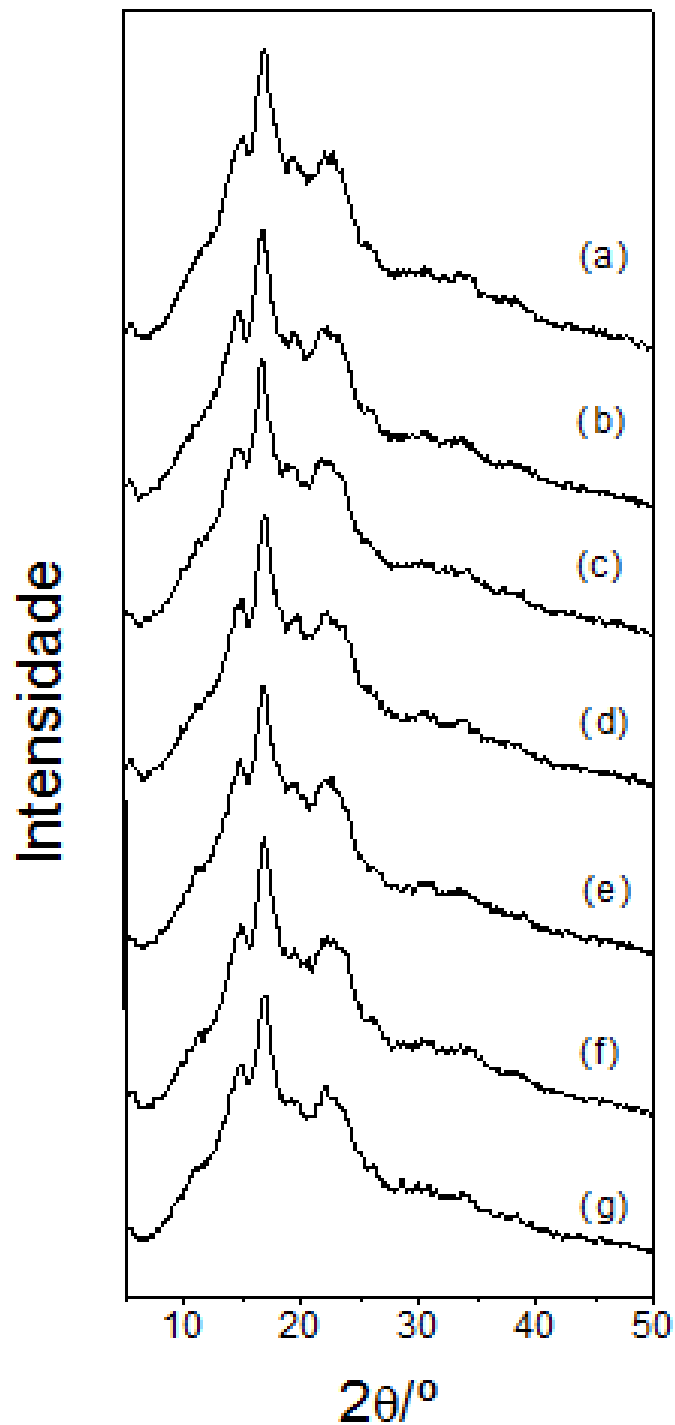
O diâmetro médio de grânulos de amido de castanha nativa possuem em média 11 μm , variando de 4 a 21 μm , valores que estão de acordo com Correia; Cruz-Lopes e Beirão-da-Costa, (2012), Dutta et al. (2011) avaliaram amido de jaca, e obtiveram uma variação de 5 a 12 μm e corroboram com os encontrados neste trabalho que foi de 5,6 μm para os grânulos de amido nativo.

A susceptibilidade dos grânulos de amido podem ser classificados pela maneira e intensidade da hidrólise, Shariffa et al. (2009) relataram que a hidrólise enzimática afetou principalmente a superfície dos grânulos de amido de batata-doce.

5.4.2. Difração de Raios X (DRX)

A propriedade cristalina dos grânulos de amido nativo e amido modificado de castanha portuguesa foram obtidos através da difração de raios X. Como se pode observar na Figura 18.

Figura 18 - Curvas da análise de DRX para as amostras de amido nativo e modificado de Castanha Portuguesa⁴



⁴ (a) amido de castanha portuguesa nativo, (b) amido de castanha portuguesa HCl 0,1 mol/L + Água, (c) amido de castanha portuguesa HCl 0,5 mol/L + Água, (d) amido de castanha portuguesa HCl 0,1 mol/L + Etanol, (e) amido de castanha portuguesa HCl 0,5 mol/L + Etanol, (f) amido de castanha portuguesa HCl 0,1 mol/L + Metanol, (g) amido de castanha portuguesa HCl 0,5 mol/L + Metanol.

Na Tabela 7 estão expostos os resultados da análise de difração de Raios X para as amostras.

Tabela 7 - Resultados da difração de raios X (DRX).

Amostras	DRX
	Grau de cristalinidade relativa/ %
(a)	20,83±0,0002 ^a
(b)	17,86±0,0075 ^b
(c)	17,96±0,0087 ^b
(d)	18,99±0,0091 ^{ab}
(e)	18,02±0,0074 ^b
(f)	18,76±0,0080 ^b
(g)	18,32±0,0063 ^b

Médias seguidas pelas mesmas letras na mesma coluna não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). (a) amido de castanha portuguesa nativo, (b) amido de castanha portuguesa HCl 0,1 mol/L + Água, (c) amido de castanha portuguesa HCl 0,5 mol/L + Água, (d) amido de castanha portuguesa HCl 0,1 mol/L + Etanol, (e) amido de castanha portuguesa HCl 0,5 mol/L + Etanol, (f) amido de castanha portuguesa HCl 0,1 mol/L + Metanol, (g) amido de castanha portuguesa HCl 0,5 mol/L + Metanol.

Pode-se observar que os amidos da amostra nativa e modificados apresentaram picos individuais em ângulos de difração de 14 e 15 ° em 2-teta, e um pico duplo entre 20 e 25 ° em 2-teta, o que indica uma característica do tipo B de polimorfismo. Schmiele et al., 2015 encontraram valores semelhantes ao do estudo, avaliando amido de milho que se mostrou do tipo A de polimorfismo e amido de castanha que se mostrou do tipo B. O tipo B é característico de um amido que contém uma população elevada de cadeias de amilopectina.

A percentagem de cristalinidade do amido nativo da castanha foi de 20,83 %, sendo observado que a amostra que mais alterou o teor de cristalinidade foi a amostra (b), porém todas as outras não apresentaram alterações drásticas, mantendo o padrão polimórfico de cristalinidade inicial.

Uma hipótese para a pouca alteração do teor de cristalinidade devido ao tratamento aplicado pode ser decorrente do amido de castanha portuguesa possuir 67% de amilopectina, e também o fato que a hidrólise ocorre com menor intensidade na porção cristalina do grânulo e maior na região amorfa (WEI et al., 2013)

Os grânulos de amido apresentam uma estrutura cristalina correspondente a diferentes formas polimórficas, são classificados em A, B e C, com base na sua característica e padrão de difração de raios X distintas. Esta cristalinidade é

associada com as duplas hélices de amilopectina, e as regiões amorfas representam a amilose (CRUZ et al., 2013).

O teor de amilose e amilopectina dentro dos grânulos varia entre os amidos, amidos de cereais são classificados como tipo A, amidos do tipo B ricos em amilose são encontrados em tubérculos e apresentando uma coexistência do tipo A e tipo B estão os amidos do tipo C que entram as leguminosas (CORREIA; CRUZ-LOPES; BEIRAO-da-COSTA, 2012).

Dependendo da sua origem botânica os amidos tendem a apresentar arranjos cristalinos. A intensidade de alguns picos pode sugerir diferença nas características dos padrões cristalinos (BICUDO et al., 2009; WANG; BOGRACHEVA; HEDLEY, 1998).

Raios X de amido de feijão carioca nativo, acetilado e com dupla modificação foram realizados no trabalho de Granza et al. (2015). O amido nativo foi classificado como do tipo A (leguminosas), se comparado ao amido nativo os modificados não apresentaram diferença, sendo possível sugerir que a modificação só afetou as regiões amorfas dos grânulos de amido com degradação das moléculas de amilose, e as regiões cristalinas permaneceram intactas.

Malucelli et al. (2015), detectaram algumas mudanças na cristalinidade entre as amostras de milho ceroso nativa e hidrolisadas por enzima em diferentes tempos, mas sem modificar seu padrão. O mesmo ocorreu com as amostras de amido de castanha portuguesa estudado.

5.5. Análise Complementar

5.5.1. Análise de Cor

A cor de todas as amostras foram brancas e próximas umas das outras, para todas o valor de L^* foi próximo a 90, o que se interpreta como branco perfeito. De acordo com o tratamento aplicado na amostra os valores aumentaram independente da concentração de etanol e metanol. Este aumento pode ser devido à lavagem dos pigmentos residual do amido mediante o tratamento ácido. O mesmo foi relatado por Dutta et al. (2011), avaliando amido de jaca sob tratamento de curta duração (HCl

concentrado por 15-30 minutos) e tratamento de longa duração (HCl 1M por 1 a 15 dias).

O amido nativo de castanha portuguesa como se pode observar na Tabela 8, obteve valores semelhantes ao trabalho realizado por Cruz et al. (2013), que utilizaram amido de castanha portuguesa (variedade Longal) onde os valores de L^* , a^* e b^* foram 92,88, 0,34 e 4,38 respectivamente. Sendo que o parâmetro L^* indica a claridade da amostra e varia de 0 a 100, onde 0 é preto total e 100 branco total, a^* indica tendência ao verde, a^{*+} para o vermelho e o b^{*-} é referente ao azul e b^{*+} ao amarelo.

Na Tabela 8, estão expostos os resultados da análise de cor das amostras de amido de castanha portuguesa nativo e modificados.

Tabela 8 - Resultados da análise de cor das amostras de amido nativo e modificados de castanha portuguesa.

Amostras	Cor		
	L^*	a^*	b^*
(a)	88,95±0,43 ^c	1,07±0,02 ^e	5,22±0,03 ^e
(b)	88,80±0,79 ^c	0,84±0,01 ^f	6,02±0,05 ^c
(c)	90,28±0,17 ^a	1,41±0,05 ^c	6,12±0,04 ^c
(d)	88,69±0,24 ^c	1,24±0,06 ^d	5,81±0,13 ^d
(e)	89,85±0,33 ^{ab}	2,28±0,03 ^a	6,65±0,08 ^a
(f)	89,28±0,48 ^{bc}	1,36±0,01 ^c	6,03±0,02 ^c
(g)	89,20±0,45 ^{bc}	1,60±0,01 ^b	6,27±0,08 ^b

Médias seguidas pelas mesmas letras na mesma coluna não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ($p>0,05$) L^* indica a claridade da amostra e varia de 0 a 100, onde 0 é preto total e 100 branco total, a^* indica tendência ao verde, a^{*+} para o vermelho e o b^{*-} é referente ao azul e b^{*+} ao amarelo. (a) amido de castanha portuguesa nativo, (b) amido de castanha portuguesa HCl 0,1 mol/L + Água, (c) amido de castanha portuguesa HCl 0,5 mol/L + Água, (d) amido de castanha portuguesa HCl 0,1 mol/L + Etanol, (e) amido de castanha portuguesa HCl 0,5 mol/L + Etanol, (f) amido de castanha portuguesa HCl 0,1 mol/L + Metanol, (g) amido de castanha portuguesa HCl 0,5 mol/L + Metanol.

Villarreal; Ribotta e Iturriaga (2013) avaliaram métodos de comparação de extração de amido de amaranto e as propriedades dos amidos isolados, isolando o amido a partir dos grãos inteiros e farinha de grão inteiro. Na análise de cor os resultados obtidos foram próximos aos encontrados no amido de castanha portuguesa, sendo para amido dos grãos inteiros pelo método alcalino L^* , a^* , b^* respectivamente 89,66, 0,46 e 2,19 e para amido da farinha dos grãos pelo método alcalino L^* 96,64, a^* 0,16 e b^* 1,95.

Em um estudo realizado por Abengunde et al. (2013), utilizando amido de batata doce, obtiveram valores para 12 cultivares, sendo o mais semelhante ao da castanha o cultivar Xushu 28 com valores de L^* : 94,47 a^* : 1,21 e b^* : 4,21, esta cultivar apresentou maior extensão de amarelecimento, onde a cor é um importante fator para se determinar a qualidade do amido, sendo assim, qualquer forma de pigmentação afetará sua aceitabilidade e de seus produtos.

Três amostras de amidos de castanha foram analisados quanto ao parâmetro cor (L^* , a^* , b^*) por Torres et al. (2014), duas amostras se mostraram semelhantes a amidos de arroz e trigo, já a terceira (L^* : 88,70, a^* : 1,00, b^* : 5,20) obteve valores próximos ao encontrado nos amidos de castanha nativo e modificados de castanha portuguesa. Um dos fatores que pode afetar a cor dos amidos é o tempo de armazenamento antes da extração do amido, e também amostras com teor de umidade maior tendem a apresentar cor menos escura por efeito da reflexão da água.

Os valores para os amidos modificados encontrados neste trabalho se assemelham a valores encontrados em diversos trabalhos com o isolamento de amido de castanha por métodos enzimáticos e alcalinos (CORREIA; CRUZ-LOPES; BEIRAO-da-COSTA, 2012).

6. CONCLUSÃO

Em relação às análises físico-químicas: a farinha da castanha portuguesa apresentou um alto teor de fibra, o seu consumo ajuda a redução do colesterol plasmático e tornam a eliminação fecal mais rápida e fácil, sendo assim, se a castanha portuguesa for utilizada na forma de farinha é útil para o enriquecimento de alimentos e substituição de ingredientes.

Para as técnicas termoanalíticas, nas curvas TG-DTA as amostras apresentaram três perdas de massa principais, sendo a primeira atribuída à desidratação e as outras a degradação da matéria orgânica (amilose e amilopectina). A amostra de amido nativo apresentou um pico exotérmico intenso, isso se deu pela combustão da amostra que não foi observada nas amostras hidrolisadas.

Nas curvas de DSC, o aumento da entalpia de gelatinização das amostras indica resistência a gelatinização e a heterogeneidade das temperaturas de gelatinização estão ligadas à distribuição da amilose dentro da estrutura do grânulo.

Na análise reológica a viscosidade e temperatura de empastamento das amostras hidrolisadas diminuíram, isso se deu pelo enfraquecimento estrutural após a modificação, o que indica que a modificação foi eficaz.

Para as análises estruturais, a Microscopia Eletrônica de Varredura auxiliou a verificação da hidrólise, onde as amostras apresentaram diferenças entre si, observando-se a quebra dos grânulos após a modificação com HCl 0,1% e HCl 0,5% nas soluções de água, etanol e metanol.

Nos resultados obtidos por difração de raios X observou-se um padrão para todas as amostras, variando pouco a intensidade a partir da hidrólise realizada.

Na análise complementar realizada, a cor das amostras se assemelhou a literatura, contudo, vários fatores podem alterar esta análise, sendo eles a umidade e o tempo de armazenamento antes da extração.

Finalizando, o uso das análises associadas nas amostras de amido de castanha portuguesa, permitindo uma definição do perfil modificado gerado pela hidrólise, tratando assim os dados das características térmicas, reológicas e estruturais do amido modificado de castanha portuguesa, tornando-a assim possível gerar melhoras nos resultados para que possa ser utilizada para o fim industrial.

A partir da extração da farinha e do amido de castanha portuguesa, o proposto estudo, realizando a modificação com HCl 0,1 mol/L e 0,5 mol/L, em conjunto com soluções de água, etanol e metanol colaborou para a melhor caracterização estrutural e de comportamento dos grânulos.

A hidrólise ácido-alcoólica modificou os grânulos do amido de castanha portuguesa, tornando-o assim, um futuro substituto de alguns ingredientes.

7. REFERÊNCIAS

ABEGUNDE, O. K.; MU, T.; CHEN, J. W.; DENG, F. M. Physicochemical characterization of sweet potato starches popularly used in Chinese starch industry. **Food Hydrocolloids**. v. 33, p. 169-177, 2013.

ADITIVOS E INGREDIENTES. **Amido: fontes, tipos e propriedades**. 2013. Disponível em: <http://www.insumos.com.br/aditivos_e_ingredientes/edicoes/99/#p=1>. Acesso em: 06/09/2015.

ALMEIDA, E. C. **Amido modificado de Taro (*Colocasia esculenta* L. Schott): Propriedades funcionais**. 2014, 144 fls. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.

ALVES, R. M. L.; GROSSMANN, M. V. E.; SILVA, R. S. S. F. Gelling properties of extruded yam (*Dioscorea alata*) starch. **Food Chemistry**, v. 67, p. 123- 127, 1999.

ANDRADE, M. M. P.; DE OLIVEIRA, C. S.; COLMAN, T. A. D.; DA COSTA, F. J. O. G.; SCHNITZLER, E. Effects of heat–moisture treatment on organic cassava starch. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115(3), p. 2115-2122, 2014.

AOAC. **Official Methods of Analysis of AOAC International**. 18th ed. Gaithersburg: AOAC International, 2005.

APLEVICZ, K. S.; DEMIATE, I. M. Characterization of native and modified cassava starches and their use in baked products. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, n. 27(3), p. 478-484, 2007.

BARREIRA, J. C.; CASAL, S.; FERREIRA, I. C.; PERES, A. M.; PEREIRA, J. A.; OLIVEIRA, M. B. Chemical characterization of chestnut cultivars from three consecutive years: chemometrics and contribution for authentication. **Food and Chemical Toxicology**. v. 50(7), p. 2311-7, 2012.

BEDIN, A. C. **Caracterização de misturas de amidos de feijão e tuberosas (mandioca e batata-doce) e sua aplicação na obtenção de biofilmes**. 2014, 147 fls. Tese (Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2014.

BENINCA, C.; COLMAN, T. A. D.; LACERDA, L. G.; DA SILVA CARVALHO FILHO, M. A.; DEMIATE, I. M.; BANNACH, G.; SCHNITZLER, E. Thermal, rheological, and structural behaviors of natural and modified cassava starch granules, with sodium hypochlorite solutions. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 111(3), p. 2217-2222, 2013.

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

BICUDO, S. C. W.; DEMIATE, I. M.; BANNACH, G.; LACERDA, L. G.; CARVALHO FILHO, M. A. D. S.; IONASHIRO, M; SCHNITZLER, E. Thermoanalytical study and characterization of native starches of Paraná pine seeds (*Araucaria angustifolia*, Bert O. Ktze) and European chestnut seeds (*Castanea sativa*, Mill). **Ecletica Química**, São Paulo, v. 34(1), p. 07-12, 2009 .

BORGES, A. M.; PEREIRA, J.; LUCENA, E.M.P. Green banana flour characterization. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 29(2), p. 333-339, 2009.

BORGES, O.; GONÇALVES, B.; CARVALHO, J. L. S.; CORREIA, P.; SILVA, A. P. NUTRITIONAL Quality of chestnut (*Castanea Sativa* Mill) Cultivars from Portugal. **Food Chemistry**. v. 106, p. 976-984, 2008.

BRAGA, N. C. C. O. **Valorização de subprodutos de *Castanea sativa*: casca e ouriço**. 2014, 73fls. Tese (Dissertação de Mestrado em Controlo de Qualidade Especialidade em Água e Alimentos) – Universidade do Porto, Porto, 2014.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Resolução n. 263 de Setembro de 2005 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos**. Aprova o regulamento técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos. Diário Oficial da União, Brasília, p. 368-369, 2005.

BROWN, M. E.; ANTUNES, E. M.; GLASS B. D.; LEBETE, M.; WALKER, R. B. DSC screening of potential prochlorperazine-exciipient interactions in the preformulation studies. **Journal of Thermal Analyses and Calorimetry**, v. 56, p. 1317 – 1322, 1999.

BUENO, S. C. S.; PIO, R. Castanha tipo portuguesa no Brasil. **Revista Brasileira de Fruticultura**. v. 36(1), p. 016- 022, 2014.

BURRELL, M. M. Starch: the need for improved quality and quantity – an overview. **Journal of Experimental Botany**, v. 54, p. 451–456, 2003.

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

CEASA - Centrais de Abastecimento de Campinas S.A. **Cotações**; 2015.

CHUNG, Y.; LAI, H. Molecular and granular characteristics of corn starch modified by HCl-metanol at different temperatures. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, p. 1 - 8, 2005.

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

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

CORDOBA, L. P.; RIBEIRO, L. S.; COLMAN, T. A. D.; DE OLIVEIRA, C. S.; ANDRADE, M. M. P.; DA COSTA, F. J. O. G.; SCHNITZLER, E. Effect of hydrochloric acid in different concentrations and temperatures up to some properties of organic cassava starch. **Brazilian Journal of Thermal Analysis**, v. 2 (1), p. 6-11, 2013.

CORRADINI, E.; LOTTI, C. MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; MATTOSO, L. H. C. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros**, v. 15, p. 268–273, 2005.

CORREIA, P. R.; NUNES, M. C.; BEIRÃO-DA-COSTA, M. L. The effect of starch isolation method on physical and functional properties of Portuguese nuts starches. I. Chestnuts (*Castanea sativa* Mill. var. Martainha and Longal) fruits. **Food Hydrocolloids**, v. 27, p. 256-263, 2012.

CORREIA, P.; CRUZ-LOPES, L.; BEIRAO-DA-COSTA, L. Morphology and structure of chestnut starch isolated by alkali and enzymatic methods. **Food Hydrocolloids**, v. 28, p. 313–319, 2012.

CRUZ, B. R.; ABRAÃO, A.S.; LEMOS, A.M.; NUNES, F.M. Chemical composition and functional properties of native chestnut starch (*Castanea sativa* Mill). **Carbohydrate Polymers**. v. 94(1), p. 594-602, 2013.

DANIEL, A. P.; BOCHI, V. C.; STEFFENS, C.; SILVA, L. P.; EMANUELLI, T. Fracionamento a seco da farinha de aveia e modificação química da fração rica em amido. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26 (4), p. 936 – 943, 2006.

DENARDIN, C.C; SILVA, L. P. D. Starch granules structure and its regards with physicochemical properties. **Ciência Rural**, v. 39 (3), p. 945 – 954, 2009.

DEMIATE, I. M.; WOSIACKI, G.; CEREDA, M. P.; MESTRES, C. Viscographic characteristics of chemically modified cassava starches assassed by RVA. **Publicatio UEPG**, v. 11, p. 7-17, 2005.

DEMIATE, I.M.; OETTERER, M.; WOSIACKI, G. Characterization of chesnut (*Castanea sativa* Mill) starch for industrial utilization. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 44(1), p. 69- 78, 2001.

DINIZ, I. P. **Caracterização tecnológica do polvilho azedo produzido em diferentes regiões do estado de Minas Gerais**. 2006, 103 fls. Tese (Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.

DONNALD, A. M. Understanding starch structure and functionality In: ELIASSON, A. C. **Starch in food: structure function and applications**. CRC Press, cap. 5, p. 156-184, 2004.

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

FAO. **Food and Agriculture Organization of the United Nations**. 2012.

FAO. **Food and Agriculture Organization of the United Nations**.2010.

FENNEMA, O. R.; DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L. **Química de Alimentos de Fennema**. São Paulo: Artmed, 2008, 899p.

FREITAS, J.B.; NAVES, M. M. V.; Composição química de nozes e sementes comestíveis e sua relação com a saúde. **Revista de Nutrição** v. 23(2), p. 269 – 279, 2011.

GAO, J.; VASANTHAN, T.; HOOVER, R.; LI, J. Structural modification of waxy, regular, and high-amylose maize and hullless barley starches on partial acid hydrolysis and their impact on physicochemical properties and chemical modification. **Starch Stärke**, v. 64(4), p. 313-325, 2012.

GIACOMELLI, D.; MONEGO, B.; DELAGUSTIN, M. G.; BORBA, M. M.; RICALDE, S. R.; FACCO, E.M. P.; SIVIERO, J. Composição nutricional das farinhas de milho e da polenta. **Alimentos e Nutrição**. Araraquara, v. 23(3), p. 415-420, 2012.

GRANZA, A. G. TRAVALINI, A. P.; FARIAS, F. O.; COLMAN, T. A. D.; SCHNITZLER, E.; DEMIATE, I. M. Effects of acetylation and acetylation-hydroxypropylation (dual-modification) on the properties of starch from Carioca bean (*Phaseolus vulgaris* L.). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 119(1), p. 769-777, 2015.

HAINES, P. J. **Thermal methods of analysis: principles, applications and problems**. Springer Science & Business Media, 2012.

IONASHIRO, M.; CAIRES, F. J.; GOMES, D. J.C.; **Giolito: Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2014, ed. 2, 192 p.

JAYAKODY, L.; HOOVER, R. The effect of lintnerization on cereal starch granules. **Food Research International**, v. 35(7), p. 665-680, 2002.

KAUR, A.; SINGH, N.; EZEKIEL, R.; GURAYA, H. Physicochemical, thermal and pasting properties of starches separated from different potato cultivars grown at different locations. **Food Chemistry**, v. 101, p. 643-651, 2007.

KITAJIMA, E. W.; LEITE, B. Curso introdutório de microscopia eletrônica de varredura. **Piracicaba: ESALQ**, v. 37, 1997.

LACERDA, L. G.; ALMEIDA, R. R.; DEMIATE, I. M.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; VASCONCELOS, E. C.; WOICIECHOWSKI, A. L.; BANNACH, G.; SCHNITZLER, E.; SOCCOL, C. R. Thermoanalytical and Starch Content Evaluation of Cassava Bagasse as Agro-Industrial Residue. **Brazilian Archives of Biology and Technology**. v. 52(Special), p. 143-150, 2009.

LACERDA, L. G.; COLMAN, T. A. D.; BAUAB, T.; CARVALHO 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, p. 1893–1899, 2014.

LAGE, J. (2006). *Castanea: Uma dádiva dos Deuses*, **Sernacelhe**, Edição 2.

LAYE, P. G. Differential thermal analysis and differential scanning calorimetry. **Principles of thermal analysis and calorimetry**, v. 52, p. 63 - 122, 2002.

LECLAIRAGE, C. I. D. Proceedings of the eight session. 1931. Vienna, Austria.

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

LIN, J. H.; LEE, S. Y.; CHANG, Y. H. Effect of acid–alcohol treatment on the molecular structure and physicochemical properties of maize and potato starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 53(4), p. 475-482, 2003.

MACHADO, A. V.; ALVES, F. M. S.; QUEIROGA, K. H. Alimentos produzidos a partir de farinha de caju, obtida por secagem. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 6(3), p. 47-51, 2011.

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. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 120, p. 525 – 532, 2015.

MATTOS, L. L.; MARTINS, I. S. Dietary fiber consumption in an adult population. **Revista Saúde Pública**, v. 34(1), p. 50 – 55, 2000.

MOTOKI, A.; ZUCCO, L.; SICHEL, S.; AIRES, J.; PETRAKIS, G. Desenvolvimento da técnica para especificação digital de cores e a nova nomenclatura para classificação de rochas ornamentais com base nas cores medidas. **Geosciences= Geociências**, v. 25, n. 4, p. 403–415, 2007.

NAZZARO, M.; BARBARISI, C.; LA CARA, F.; VOLPE, M. G. Chemical and biochemical characterisation of an IGP ecotype chestnut subjected to different treatments. **Food Chemistry**, v. 128(4), p. 930-6, 2011.

OLIVEIRA, C. S.; ANDRADE, M. M. P.; COLMAN, T. A. D.; DA COSTA, F. J. O. G.; SCHNITZLER, E. Thermal, structural and rheological behaviour of native and modified waxy corn starch with hydrochloric acid at different temperatures. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115(1), p. 13-18, 2014.

PENG, L.; ZHONGDONG, L.; KENNEDY, J. F. The study of starch nano-unit chains in the gelatinization process. **Carbohydrate Polymers**, v. 68(2), p. 360–366, 2007.

PERONI, F. H. G.; ROCHA, T. S.; FRANCO, C. M. L. Some structural and physicochemical characteristics of tuber and root starches. **Food Science and Technology International**, v. 12, p. 505 – 513, 2006.

RUIZ-RUIZ, J. C.; DÁVILA-ORTÍZ, G.; CHEL-GUERRERO, L. A.; BETANCUR-ANCONA, D. A. Wet fraction of hard-to-cook bean (*Phaseolus vulgaris* L.) seeds and characterization of protein, starch and fibre fractions. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, p. 1531-1540, 2012.

RYU, G. H.; NEUMANN, P. E.; WALKER, C. E. Pasting of wheat flour extrudates containing conventional baking ingredients. **Journal of Food Science**, v. 58(3), p. 567-573, 1993.

SAGUILÁN, A.; MÉNDEZ-MONTEALVO, G.; SOLORZA-FERIA, J.; BELLO-PÉREZ, L. A. Thermal and viscoelastic properties of starch gels from maize varieties. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86(7), p. 1078-1086, 2006.

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.

SANTOS, T. P. R.; CABELLO, C. Estudo dos amidos modificados de mandioca com propriedades de expansão. **Revista Raízes e Amidos Tropicais**. v. 5 (1), p. 907 – 912, 2009.

SCHMIDELL, W.; LIMA, A. U.; AQUARONE, E.; BORZANI, W. **Biotecnologia Industrial**. São Paulo: E. Blücher, 2001. v. 2, 254 p.

SCHMIELE, M.; SEHN, G. A. R.; SANTOS, V. S.; ROCHA, T. S.; ALMEIDA, E. L.; NABESHIMA, E. H.; CHANG, Y. K.; STEEL, C. J. Physicochemical, Structural and Rheological Properties of Chestnut (*Castanea sativa*) Starch. **American Journal of Food Science and Technology**, v. 3(4A), p. 1 – 7, 2015.

SHARIFFA, Y. N. KARIM, A. A.; FAZILAH, A.; ZAIDUL, I. S. M. Enzymatic hydrolysis of granular native and mildly heat-treated tapioca and sweet potato starches at sub-gelatinization temperature. **Food Hydrocolloids**, v. 23(2), p. 434-440, 2009.

SILVA, A.P. (2007) **Castanha - Um fruto saudável**. Projeto AGRO 939. Minfo Grafica, Vila Real, p. 179.

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

SINGH, G. D.; BAWA, A. S.; RIAR, C. S.; SAXENA, D. C. Influence of heat-moisture treatment and acid modifications on physicochemical, rheological, thermal and morphological characteristics of Indian Water Chestnut (*Trapa natans*) starch and its application in biodegradable films. **Starch/Stärke**. v. 61, p. 503 – 513, 2009.

SINGH, N.; SINGH, J.; KAUR, L.; SODHI, N. S.; GILL, B. S. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food Chemistry**, v. 81(2), p. 219-231, 2003.

SOUZA, A. G.; SANTOS, L. S.; SILVA, A. R. Z.; PASSONI, C. R. M. S. Propriedades nutricionais da Castanha Portuguesa (*Castanea sativa mill*) e elaboração de produtos. **Cadernos da escola de saúde**. v. 2(12), 2014.

TORRES, M. D.; MOREIRA, R.; CHENLO, F.; MOREL, M. H.; BARRON, C. Physicochemical and Structural Properties of Starch Isolated from Fresh and Dried

Chestnuts and Chestnut Flour. **Food Technology and Biotechnology**. v. 52(1), p. 135-139, 2014.

TURI, A. **Thermal Characterization of Polymeric Materials**. Academic Press, New Jersey, 1981.

VASCONCELOS, M. D.; BENNETT, R. N.; ROSA, E. A. S.; FERREIRA-CARDOSO, J. V. Composition of European chestnut (*Castanea sativa* Mill.) and association with health effects: fresh and processed products. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. v. 90(10), p. 1578-89, 2010.

VILLARREAL, M. E.; RIBOTTA, P. D.; ITURRIAGA, L. B. Comparing methods for extracting amaranthus starch and the properties of the isolated starches. **LWT - Food Science and Technology**. v. 51, p. 441-447, 2013.

WANG L. T.; BOGRACHEVA, T. Y.; HEDLEY, C. L. Starch: as simple as A, B, C? **Journal of Experimental Botany**, v. 49(320), p. 481–502, 1998.

WANG, Y.; TRUONG, V.; WANG, L. Structures and rheological properties of corn starches as affected by acid hydrolysis. **Carbohydrate Polymers**. v. 52, p. 327 – 333, 2003.

WANI, A. A.; SINGH, P.; SHAH, M. A.; WANI, I, A.; GÖTZ, A.; SCHOTT, M.; ZACHERL, C. Physico-chemical, thermal and rheological properties of starches isolated from newly released rice cultivars grown in Indian temperate climates. **LWT - Food Science and Technology**. v. 53, p. 176 – 183, 2013.

WEI, B.; HU, X.; ZHANG, B.; LI, H.; XU, X.; JIN, Z.; TIAN, Y. Effect of defatting on acid hydrolysis rate of maize starch with different amylose contents. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 62 p. 652-656, 2013.

WHISTLER, R. L.; BeMILLER, J. N.; Starch. **Carbohydrate Chemistry for Food Scientists**. AACC. p. 117 – 151, 1997.

XIAO, H. X.; LIN, Q. L.; LIU, G. Q.; YU, F. X. A comparative study of the characteristics of cross-linked, oxidized and dual-modified rice starches. **Molecules**, v. 17, n. 9, p. 10946-10957, 2012.

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

YOO, S-H; LEE, C.-S.; KIM, B.-S.; SHIN, M. The properties and molecular structures of gusiljatbam starch compared to those of a corn and chestnut starches. **Starch/Stärke**, v. 64, p. 339–347, 2012.

ZHANG, H.; ZHANG, W.; XU, C.; ZHOU, X. Studies on the rheological and gelatinization characteristics of waxy wheat flour. **International journal of biological macromolecules**, v. 64, p. 123-129, 2014.

ZHONG, Z; SUN, S. Thermal characterization and phase behaviour of cornstarch studied by differential scanning calorimetry. **Journal of Food Engineering**, v.69, p. 453-459, 2005

ZHU, T.; JACKSON, D. S.; WEHLING, R. L.; GEERA, B. Comparison of Amylose Determination Methods and the Development of a Dual Wavelength Iodine Binding Technique. **Cereal Chemistry**. v, 85, p. 51-58, 2008.