

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

CAMILA SZTOLTZ PIROSKI

AVALIAÇÃO DA DIGESTIBILIDADE E CARACTERÍSTICAS FÍSICO QUÍMICAS
DAS FARINHAS DE MILHO E MANDIOCA

PONTA GROSSA
2019

CAMILA SZTOLTZ PIROSKI

**AVALIAÇÃO DA DIGESTIBILIDADE E CARACTERÍSTICAS FÍSICO QUÍMICAS DAS
FARINHAS DE MILHO E MANDIOCA**

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito para
obtenção do grau 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

Orientador: Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate

PONTA GROSSA
2019

P672 Piroski, Camila Sztoltz
Avaliação da digestibilidade e características físico químicas das
farinhas de milho e mandioca / Camila Sztoltz Piroski. Ponta
Grossa, 2019.
84 f., il.

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

Orientador: Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate

1. Método de Englyst. 2. α – amilase pancreática suína. 3.
Amido resistente. I. Demiate, Ivo Mottin. II. Universidade
Estadual de Ponta Grossa - Mestrado em Ciência e Tecnologia
de Alimentos. III. T.

CDD : 664.2

TERMO DE APROVAÇÃO

CAMILA SZTOLTZ PIROSKI

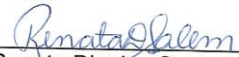
Avaliação da digestibilidade e características físico-químicas das farinhas de milho e mandioca

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

Orientador: 
Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate - DEA/UEPG - PR


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


Prof.ª Dr.ª Aline Alberti - DEA/UEPG - PR


Prof.ª Dr.ª Renata Dinniés Santos Salem - DEA/UEPG - PR

Ponta Grossa, 26 de fevereiro de 2019.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me fazer enxergar os momentos difíceis como um grande aprendizado.

Ao Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate, por tudo que me ensinou e por todo apoio e compreensão durante estes dois anos. Mesmo sendo muito ocupado e tendo tantos orientados, sempre se mostrou preocupado com o bem estar de todos e o desenvolvimento pessoal de cada aluno.

Ao meu grupo de pesquisa, pela amizade, colaboração e troca de conhecimento.

Aos meus professores, por todo conhecimento transmitido.

À minha família, especialmente minha mãe que sempre foi minha maior incentivadora, sempre me lembrando como sou capaz de realizar meus sonhos.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão desta pesquisa.

RESUMO

Amidos que são dificilmente ou lentamente hidrolisados enzimaticamente, são resistentes à digestão humana e estão associados com ganhos à saúde. Além da estrutura, a forma de processamento influencia a digestibilidade dos alimentos. O objetivo deste trabalho foi avaliar produtos comerciais de milho e mandioca quanto à sua composição, aspecto e digestibilidade *in vitro*. Foram utilizadas dezesseis amostras, sendo oito de farinha de mandioca do grupo seca, seis de farinha de milho na apresentação biju, e duas farinhas de mandioca do grupo bijusada. Os resultados mostraram diferenças significativas entre os produtos. Farinha de mandioca do grupo seca com maior L* e menor b*, apresentaram maiores valores de amido resistente, maior cristalinidade relativa e viscosidade de pico por preservarem boa parte de seu amido na forma nativa, possivelmente consequência de um processamento com menor umidade e temperaturas mais brandas. Farinhas de mandioca do grupo seca com maiores valores de b* apresentaram uma digestibilidade mais rápida por conta do uso de maiores temperaturas no processo de obtenção. Quanto às farinhas na forma biju, tanto as de milho como as de mandioca tiveram os maiores valores de amido de rápida digestibilidade e em algumas amostras não foi encontrado amido resistente por conta dos processos que envolvem altas temperaturas para a formação da lâmina de biju. O presente estudo demonstrou que o processo é o fator de maior influência na digestibilidade das farinhas, sobrepondo questões como o tipo de matéria prima, teor de fibras e granulometria. As farinhas de mandioca mais claras, do grupo seca, podem ser consideradas boas fontes de amido resistente, tornando-as produtos potencialmente benéficos à saúde dos consumidores.

Palavras-Chave: Método de Englyst, α – amilase pancreática suína, amido resistente.

ABSTRACT

Slowly digestible starch and resistant starch are usually associated with healthy improvement. The digestibility of food is influenced by its chemical structure and the processing steps used to obtain the foodstuff. These works aimed to evaluate corn and cassava commercial flour regarding its composition, appearance and *in vitro* digestibility. Sixteen samples were studied: eight dry cassava flour, six corn flour *biju*-type and two cassava flour *biju*-type. The results showed significant differences among samples. Dry cassava flour samples presented higher L* and lower b* values, and higher values to resistant starch content, relative crystallinity and peak viscosity values. The reason of these results is that dry cassava flour preserves starch in native form, as its processing applies low temperature and humidity. Dry cassava flour samples that presented higher b* values also showed higher rapid digestibility starch content, since elevated temperatures are required to its production. Both corn flour *biju* type and cassava flour *biju* type showed the highest values to rapid digestibility starch analysis. Some of these samples did not show resistant starch due to industrial process that uses elevated temperature to obtain *biju* flakes. This study has demonstrated that the digestibility of the flours analyzed is major influenced by industrial process, and minor influenced by raw material, fiber content and granulometry. It is possible to state that whiter the dry cassava flour, it can be considered as a good source of resistant starch, that can present health benefit/appeal.

Key-words: Englyst method, amylase from porcine gastric mucosa, resistant starch.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da amilose e da amilopectina	10
Figura 2- Representação esquemática das sub-cadeias dentro de uma molécula de amilopectina.	11
Figura 3 - Grânulo de amido e sua estrutura hierárquica	13
Figura 4 - Modelos propostos para os padrões de difração tipos A e B.	15
Figura 5 – Gelatinização e Retrogradação do amido	16
Figura 6 - Curva DSC típica.	18
Figura 7 - Perfil típico de RVA para uma mostra de amido	19
Figura 8 - A hidrólise enzimática do amido e seus derivados.....	20
Figura 9 - Diagrama esquemático da digestão do amido no trato gastrointestinal humano	23
Figura 10 - Anatomia do grão de milho e suas partes.....	27
Figura 11 - Tipos de milho e as relativas proporções do endosperma farináceo e vítreo.	28
Figura 12 - Moagem de Milho por via Seca.....	31
Figura 13 - Fluxograma mostrando a obtenção da farinha de biju.	33
Figura 14 - Etapas de Crescimento da Mandioca	36
Figura 15 - Etapas do processamento de farinha de mandioca seca e do tipo d'água.	38
Figura 16 – Fotos das farinhas avaliadas.....	52
Figura 17 - Perfil granulométrico das farinhas de mandioca e milho.	53
Figura 18 - Perfil viscoamilográfico das farinhas de mandioca e milho	55
Figura 19 – Endotermas obtidas por DSC das farinhas de mandioca e de milho.	60
Figura 20 - Os padrões de difração de raios X.....	61
Figura 21 - Imagens de MEV para as farinhas de mandioca e milho	65
Figura 22 - Digestibilidade das farinhas de mandioca e milho.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Percentagem do constituinte total indicado nas estruturas físicas específicas do grão de milho.	29
Tabela 2 - Informações descritas nos rótulos das embalagens.....	47
Tabela 3 - Informação Nutricional disponível nos rótulos (%).	48
Tabela 4 - Composição Centesimal em base seca das farinhas.....	49
Tabela 5- Parâmetros de cor (L^* , a^* e b^*) e índice de brancura para as farinhas de milho e mandioca.	51
Tabela 6 - Valores de absorção de água/óleo e solubilização em água para as farinhas de mandioca e milho.....	57
Tabela 7- Parâmetros da análise calorimétrica exploratória (DSC).....	59
Tabela 8 - Cristalinidade Relativa das farinhas de mandioca e de milho.	62
Tabela 9 – Correlação entre Parâmetros avaliados e valores de RDS, SDS e RS. ...	69

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
2	OBJETIVOS.....	9
2.1	OBJETIVO GERAL	9
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	9
3	REVISÃO DA LITERATURA	10
3.1	AMIDO	10
3.1.1	Estrutura interna do Amido.....	10
3.1.2	Estrutura macromolecular do amido.....	12
3.1.3	Padrão de difração de Raios X	14
3.1.4	Gelatinização e Retrogradação	15
3.1.5	Propriedades Térmicas	17
3.1.6	Ação Enzimática	20
3.2	MATÉRIA PRIMA	26
3.2.1	Milho.....	26
3.2.2	Farinha de Milho	30
3.2.3	Mandioca.....	35
3.2.4	Farinha de Mandioca.....	36
4	MATERIAL E MÉTODOS	40
4.1	MATERIAL	40
4.2	MÉTODOS	40
4.2.1	Composição centesimal	40
4.2.2	Análise de Cor.....	42
4.2.3	Granulometria	42
4.2.4	Propriedades de Pasta.....	42
4.2.5	Absorção de água e de óleo	43
4.2.6	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	43
4.2.7	Difração de Raios X	43
4.2.8	Microscopia eletrônica de varredura	44
4.2.9	Digestibilidade <i>in vitro</i> do amido.....	44
4.2.10	Análise Estatística.....	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1	ROTULAGEM	46
5.2	COMPOSIÇÃO CENTESIMAL.....	49
5.3	ANÁLISE DE COR	51
5.4	GRANULOMETRIA.....	53
5.5	PROPRIEDADES DE PASTA.....	55
5.6	ABSORÇÃO DE ÁGUA/ÓLEO E SOLUBILIZAÇÃO	57
5.7	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	58
5.8	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	61
5.9	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	64
5.10	DIGESTIBILIDADE.....	68
6	CONCLUSÕES.....	77
	REFERÊNCIAS.....	78

1 INTRODUÇÃO

Os amidos são a base da alimentação humana, estão presentes em alimentos seculares como pão, macarrão e farinhas. Estudos realizados em meados da década de 1990 mostraram que alguns tipos de amidos são resistentes à digestão humana, ou são mais lentamente digeridos que outros.

Podemos classificar os amidos em três grupos: os de rápida digestão, os de lenta digestão e os resistentes a digestão. Dos amidos que são rapidamente digeridos, um bom exemplo é o pão branco, que pouco tempo depois de ser consumido é convertido em glucose pelo organismo. O segundo grupo, os amidos de lenta digestão, após seu consumo a conversão do carboidrato em glucose ocorre de forma lenta, o que previne o aparecimento de diabetes do tipo II. O terceiro grupo, os amidos resistentes à digestão, quando consumidos não são digeridos pelo organismo chegando intactos ao cólon. No cólon o amido resistente é fermentado, produzindo ácidos de cadeia curta como o ácido butírico, que está associado à prevenção de câncer de cólon.

Durante a cocção o amido é gelatinizado, com este processo as duplas hélices presentes na estrutura do grânulo acabam se abrindo. A abertura favorece a ação enzimática, tornando assim um amido resistente em amido de rápida digestão apenas por ter sido cozido.

A maior parte dos alimentos consumidos pelo homem passa por algum tipo de processamento e cocção durante seu preparo. O grande interesse atualmente é identificar quais tipos de processos preservam o amido de baixa digestibilidade.

Observando os hábitos de consumo no Brasil, temos as farinhas de mandioca e milho, que passam por um processo de fabricação bem menos severo do que uma extrusão ou cozimento sob pressão, desta forma sendo grandes as chances de preservação de amido de baixa digestibilidade nestes produtos. Estas farinhas são utilizadas como acompanhamento em refeições, portanto não precisam de uma etapa adicional de cozimento, algo importantíssimo, pois como dito o cozimento poderia acabar com as características de baixa digestibilidade eventualmente formadas durante o processo de fabricação.

. O objetivo deste trabalho é o de verificar se o processo de obtenção das farinhas de milho e mandioca gera produtos com digestibilidade mais lenta.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Caracterizar farinhas de milho e mandioca produzidas na região sul do Brasil quanto a sua composição química, propriedades térmicas e digestibilidade.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1) Determinar a digestibilidade *in vitro* do amido em farinhas de mandioca e de milho.
- 2) Caracterizar físico-química e termicamente as farinhas de mandioca e milho.
- 3) Realizar análises de microscopia eletrônica de varredura para identificar o efeito dos processos industriais nas farinhas de mandioca e de milho, e sua relação com os resultados de digestibilidade.
- 4) Avaliar se os processos empregados para a produção de farinhas de milho e mandioca contribuem para a produção de alimentos com digestibilidade diferenciada.

3 REVISÃO DA LITERATURA

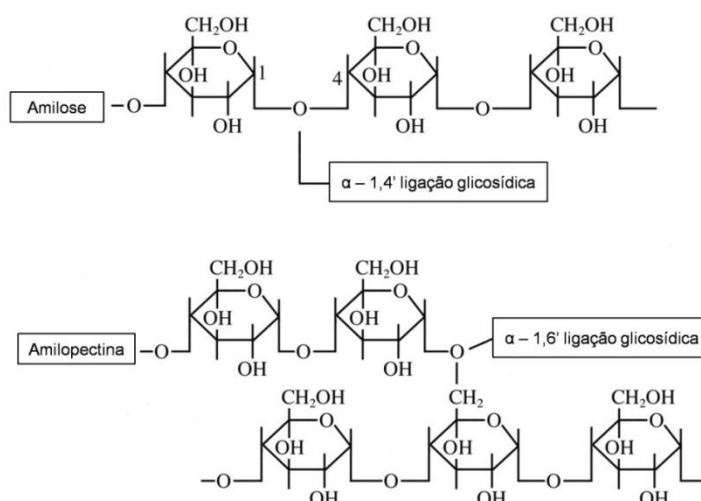
3.1 AMIDO

3.1.1 Estrutura interna do Amido

O amido é o carboidrato de armazenamento mais comum das principais culturas agrícolas, sendo depositado como grânulos insolúveis, semicristalinos em tecidos de armazenamento; também ocorre, em menor grau, em outros tecidos das plantas. O amido contribui com 50 – 70% da energia na dieta humana, sendo uma fonte direta de glucose (COPELAND et al., 2009).

Amido é composto basicamente por glucose que pode se organizar em dois polímeros diferentes, a amilose e a amilopectina. Na amilose as glucoses são unidas por ligações α -1,4, o que dá para a estrutura uma configuração linear. Na amilopectina existem ligações α -1,4, que conferem porções lineares para a mesma, mas algumas glucoses são unidas por ligações α -1,6, o que torna a amilopectina uma estrutura altamente ramificada (HILL, 2005). As características descritas podem ser observadas na Figura 1.

Figura 1 - Representação esquemática da amilose e da amilopectina



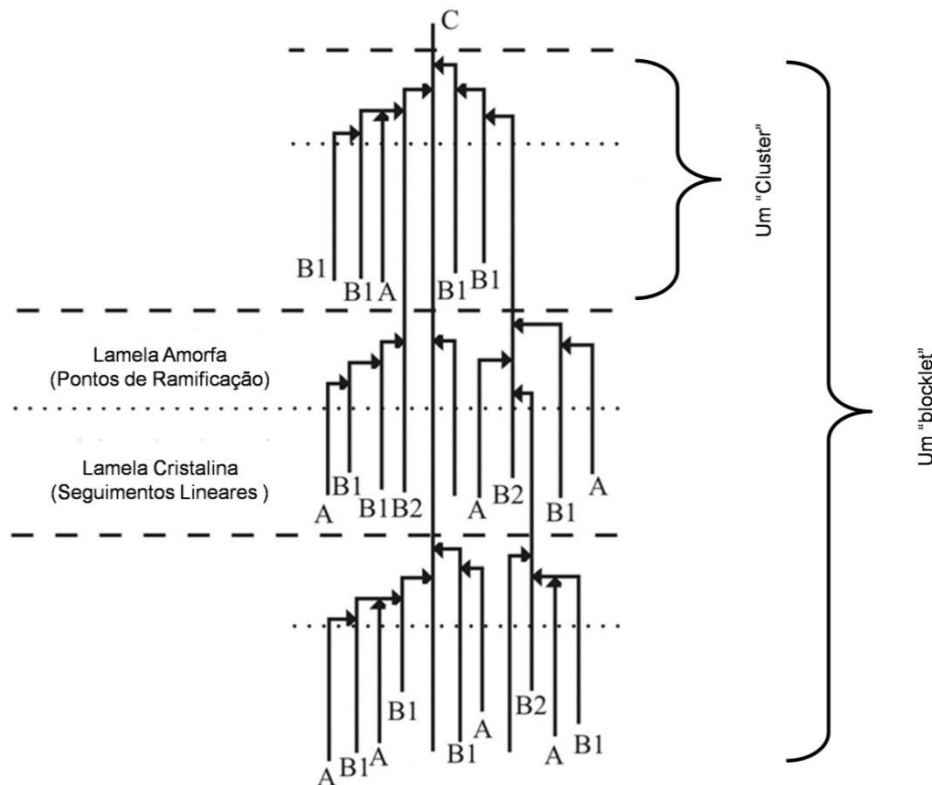
Fonte: Traduzido de Hill (2005)

As sequências lineares da amilopectina podem se organizar em hélices, que podem ser classificadas em sub-cadeias. Existem diferentes tipos de sub-cadeias

dentro da molécula de amilopectina. As cadeias do tipo A são as mais curtas. As cadeias B suportam as cadeias A. As cadeias B são classificadas em B1, B2, B3 e B4, dependendo do número de "clusters" que abrangem. As cadeias do tipo C possuem a única extremidade não redutora e suportam as cadeias B (HILL, 2005).

A Figura 2 ilustra esquematicamente como as cadeias helicoidais A, B e C se organizam dentro dos chamados *clusters*, e como um conjunto de *clusters* forma um *blocklet*.

Figura 2- Representação esquemática das sub-cadeias dentro de uma molécula de amilopectina.



Fonte: Traduzido de Hill (2005)

As estruturas de amilose e amilopectina podem variar em quantidade e organização. Alguns cereais denominados cerosos (*waxy*) possuem baixos teores de amilose, ao passo que os amidos conhecidos como *amylose extender* (ae), possuem um alto teor de amilose (COPELAND et al., 2009; DENARDIN; SILVA, 2009).

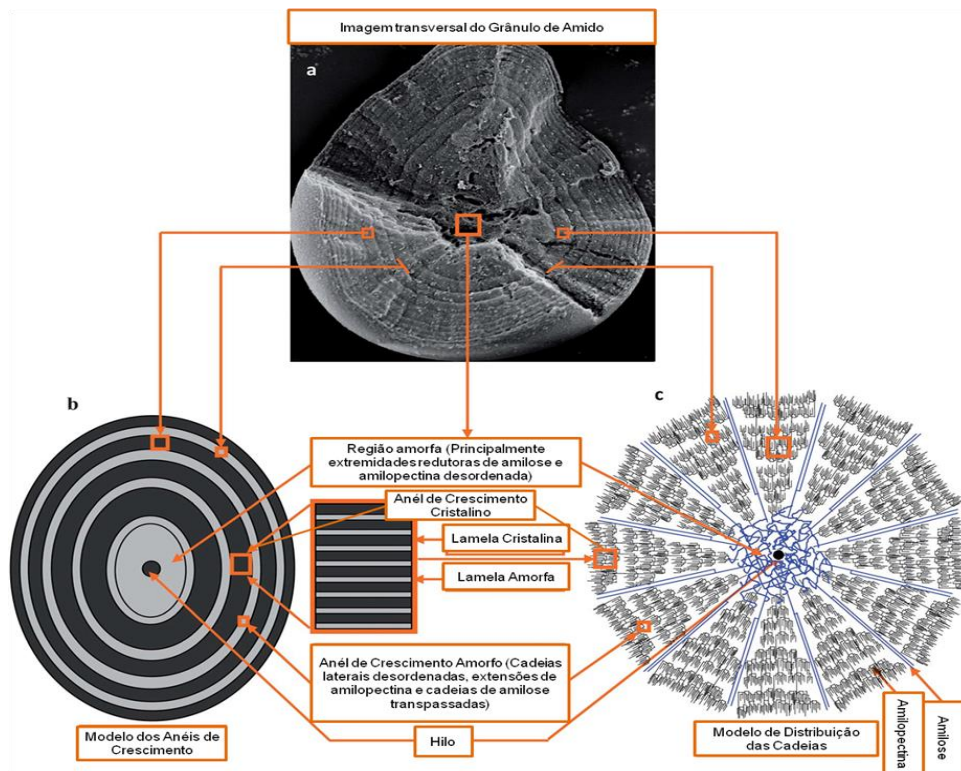
3.1.2 Estrutura macromolecular do amido

No centro o grânulo é menos organizado por possuir várias estruturas de amilose enoveladas, nele estão os terminais redutores das amilopectinas, e um ponto central, denominado *hilum* (hilo). As cadeias de amilose e amilopectina irradiam do centro para a superfície, permitindo a adição de mais resíduos de glucose que aumentam a amilopectina à medida que ela se afasta do *hilum* (DENARDIN; SILVA, 2009; WANG; COPELAND, 2013).

As estruturas de amilose e amilopectina organizam-se na forma de anéis de crescimento semicristalinos e amorfos, alternadamente. Os anéis de crescimento semicristalinos são constituídos por *blocklets*, já explicados na secção 3.1.1. Os anéis semicristalinos diminuem sua largura à medida que se afastam do centro. O tamanho e organização dos *blocklets* afetam diretamente resistência do amido a gelatinização e digestão (WANG; COPELAND, 2013).

Conforme mostrado na Figura 3, as regiões amorfas estão presentes no centro do grânulo, nos anéis de crescimento amorfos e lamelas amorfas dentro de anéis de crescimento semicristalinos. As regiões cristalinas estão nas lamelas cristalinas dentro dos anéis semicristalinos (WANG; COPELAND, 2013).

Figura 3 - Grânulo de amido e sua estrutura hierárquica



Fonte: Adaptado de Wang et al. (2012); Wang e Copeland (2013).

(a) Imagem de microscopia de varredura do grânulo de amido de ervilha (b) Representação de um grânulo de amido, de acordo com o modelo de anéis de crescimento (c) modelo de distribuição das cadeias.

Os grânulos de amido de diferentes matrizes botânicas podem variar de tamanho (1 a 100 μm) e também na sua forma, que pode ser poligonal, esférica, lenticular. Os grânulos de amido podem ocorrer individualmente ou agrupados e também podem variar quanto à sua porosidade. Esta diversidade na forma de grânulos de amido e seus constituintes moleculares influenciam sua funcionalidade e aplicação (PEI-LING; XIAO-SONG; QUN, 2010).

Em suspensão aquosa, o grânulo de amido é birrefringente quando visto microscopicamente sob luz polarizada. A refração pelas suas regiões cristalinas resulta no modelo típico de “Cruz de Malta”, o que caracteriza a orientação radial das macromoléculas. Essa propriedade de birrefringência é devida ao alto grau de orientação molecular interna, não tendo qualquer relação com a forma cristalina em particular (DENARDIN; SILVA, 2009).

3.1.3 Padrão de difração de Raios X

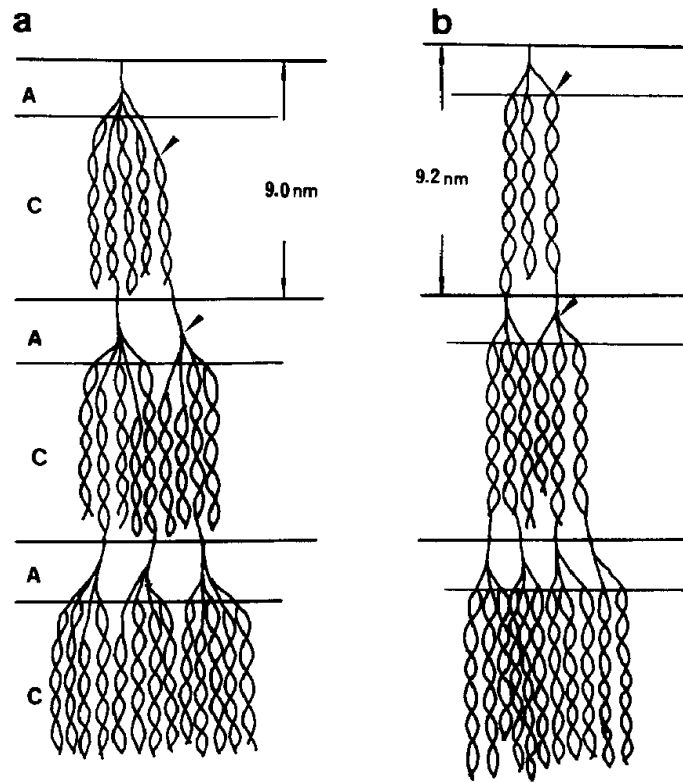
Os *clusters* de hélices de amilopectina podem ser organizados em estruturas cristalinas do tipo A ou B que podem ser identificadas pelos padrões característicos de difração de raios X (XRD) (COPELAND et al., 2009).

O padrão do tipo A, tem cadeias de glucose mais curtas e é estruturado de forma mais compacta e densa e ocorrem principalmente em amidos de cereais regulares/ normais. O padrão do tipo B, por sua vez, tem cadeias mais longas e possui uma estrutura mais aberta, sendo predominante em cereais com alta amilose e em tubérculos. Uma mistura de cristais do tipo A e B, que ocorre em amidos nativos de leguminosas, algumas raízes e frutas, muitas vezes é denominado como tipo C (COPELAND et al., 2009; WANG; COPELAND, 2013).

Amidos nativos de batata e amido de alta amilose possuem um padrão de difração de raios X do Tipo B, enquanto amidos de cereais e amido ceroso possuem um padrão do tipo A (CAI; SHI, 2014).

Na Figura 4 demonstra-se de forma esquemática a diferença estrutural entre os padrões de difração tipos A e B.

Figura 4 - Modelos propostos para os padrões de difração tipos A e B.



Fonte: Jane e Wong e Mcpherson (1997)

(a) Amido de milho *waxy*, que exibe o padrão de difração de raios X do tipo A; (b) amido de batata, que exibe o padrão de difração de raios X do tipo B. 'a' e 'c' representam as regiões amorfas e cristalinas, respectivamente; 9,0 nm e 9,2 nm são as distâncias de repetição do amido de milho ceroso e de batata, respectivamente.

3.1.4 Gelatinização e Retrogradação

A gelatinização ocorre quando o amido nativo é aquecido na presença de umidade suficiente. A água entra inicialmente nos anéis de crescimento amorfos, o grânulo incha, algumas estruturas são danificadas. Em seguida a água começa a atingir os anéis de crescimento cristalino e nesta fase as moléculas de amilose começam a lixiviar, perdendo sua estrutura helicoidal. A organização cristalina é irreversivelmente interrompida. A temperatura de gelatinização da maioria dos amidos situa-se entre 60 e 80 °C (JENKINS; DONALD, 1998).

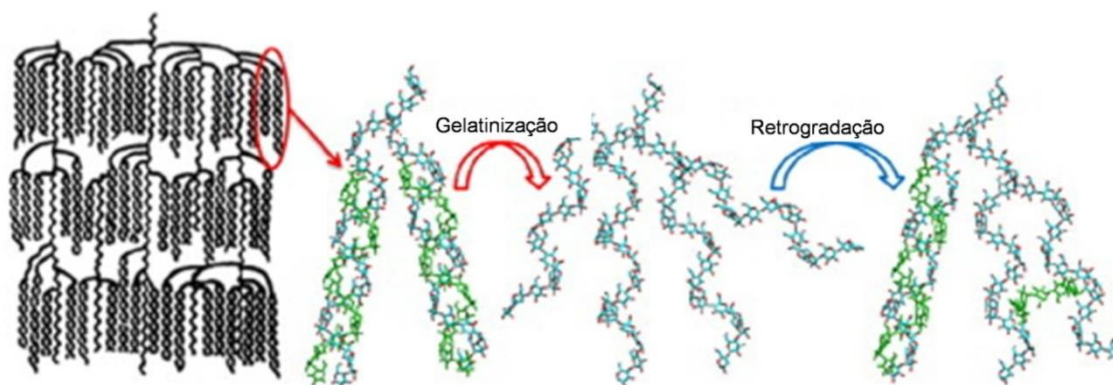
Quando é resfriado, o amido gelatinizado pode sofrer um fenômeno denominado retrogradação. Com o passar do tempo, as moléculas do amido vão perdendo energia e as ligações de hidrogênio tornam-se mais fortes, assim, as cadeias começam a associar-se num estado mais ordenado. Essa associação culmina com a formação de simples e duplas hélices, resultando na formação de uma rede, com zonas de junção entre as moléculas, formando áreas cristalinas (DENARDIN; SILVA, 2009)

As características de retrogradação da amilose e amilopectina são cineticamente diferentes. A amilose retrograda mais rapidamente, em minutos ou horas, tendo forte tendência a associar-se por meio da formação de ligações de hidrogênio com outras moléculas de amilose adjacentes, formando estruturas cristalinas de duplas hélices quando a dispersão esfria (COPELAND et al., 2009; DENARDIN; SILVA, 2009).

A amilose apresenta endoterma de fusão de 140 °C a 180 °C, e a presença de ácidos graxos livres ou lipídios favorece a formação de complexos de inclusão. Por outro lado, a amilopectina retrograda numa taxa muito menor durante um longo período de tempo, horas ou dias, dependendo da estrutura das cadeias ramificadas e da capacidade para formar associações, sua endoterma de fusão é menor, aproximadamente, 45 °C a 60 °C (COPELAND et al., 2009; DENARDIN; SILVA, 2009).

A Figura 5 ilustra o processo de gelatinização e retrogradação bem como as implicações na estrutura do amido.

Figura 5 – Gelatinização e Retrogradação do amido



Fonte: Adaptado de Xu et al. (2013)

Os géis de amidos que contêm cerca de 25% de amilose formam uma rede, resultando em um gel firme. Os géis de amidos cerosos, são macios e contêm agregados, mas nenhuma rede (WANG; COPELAND, 2013).

A repetição de ciclos congelamento-descongelamento acelera drasticamente a retrogradação. A retrogradação influencia o envelhecimento de pães e produtos de panificação, bem como na perda de água (sinérese) de algumas sobremesas que utilizam o amido como espessante (DENARDIN; SILVA, 2009).

3.1.5 Propriedades Térmicas

A técnica DSC rastreia alterações endotérmicas durante o aquecimento de amidos na presença de água. Na análise é gerada uma curva, na qual o eixo “x” representa a temperatura do experimento, e o eixo “y” representa o “Fluxo de Calor” na amostra (WANG; COPELAND, 2013).

O gráfico resultante dessa análise apresenta as seguintes temperaturas de transição:

A temperatura inicial (T_s), definida como o ponto de inflexão no qual o fluxo de calor começa a desviar-se de uma linha de base plana;

A temperatura de pico (T_p), que a temperatura do fluxo de calor máxima, como o fluxo de calor no eixo x apresenta-se de forma decrescente, o ponto (T_p) apresentará uma inflexão para baixo;

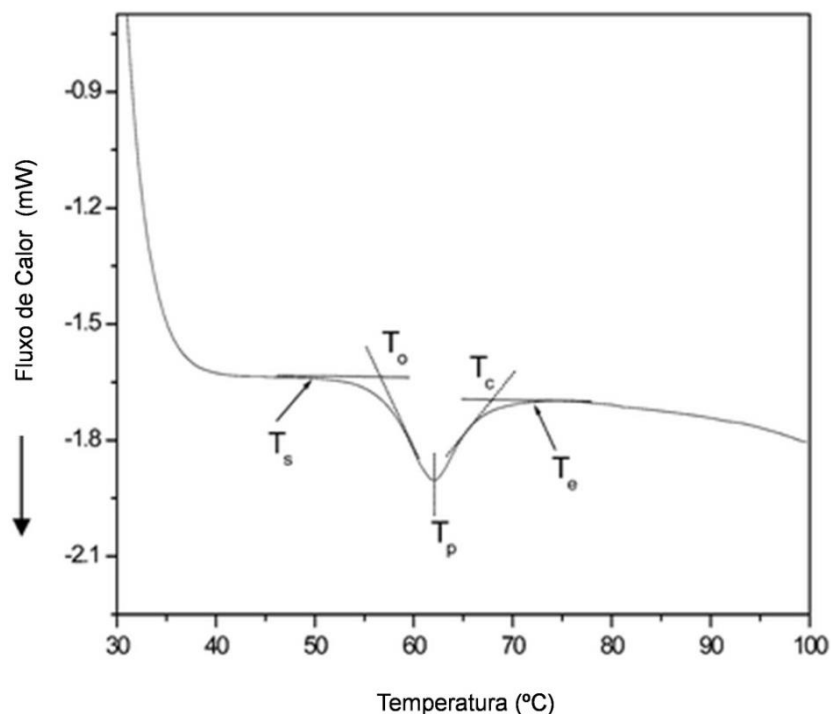
A temperatura de início (T_o), o ponto de interseção das tangentes dos pontos (T_s) e (T_p);

A temperatura final (T_e), o ponto de inflexão no qual fluxo de calor endotérmico cessa e assume uma linha de base plana;

A temperatura de conclusão (T_c), que é o ponto de interseção das tangentes dos pontos (T_p) e (T_e).

Na Figura 6 estão representadas todas as temperaturas de transição

Figura 6 - Curva DSC típica.



Fonte: Adaptado de Wang e Copeland, 2013.

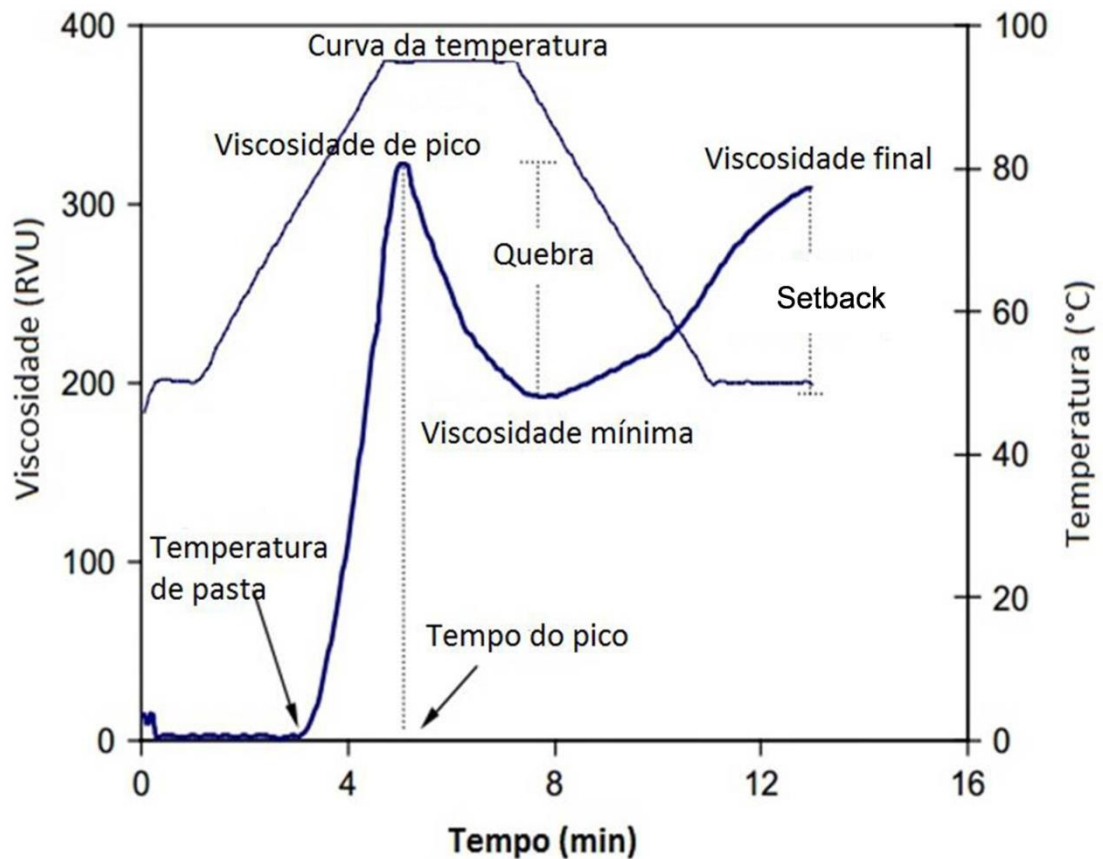
Sistema água – amido trigo (2:1), com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. As temperaturas de transição térmica são indicadas como T_s , T_o , T_p , T_c e T_e .

A mudança de entalpia (ΔH) é definida como a área sob a linha desenhada a partir da temperatura de início até a temperatura final, a endoterma gerada faz relação direta com o processo de gelatinização e a destruição da ordenação cristalina dentro do grânulo. As endotermas apresentadas no DSC podem variar conforme a quantidade de água, temperatura, fonte botânica (WANG; COPELAND, 2013).

O comportamento de gelatinização de amidos é comumente monitorado indiretamente usando um *Rapid Visco Analyser* (RVA), que promove o aquecimento e resfriamento de uma suspensão de amido e água. Durante a variação de temperatura, e consequente gelatinização (empastamento) do amido, é medida a viscosidade da suspensão. O RVA simula o processamento dos alimentos e é usado

para relacionar propriedades estruturais e funcionais do amido (COPELAND et al., 2009). Um típico perfil RVA é mostrado na Figura 7.

Figura 7 - Perfil típico de RVA para uma mostra de amido



Fonte: Adaptado de Copeland et al. (2009).

Ao longo do tempo e elevação da temperatura a viscosidade do sistema aumenta à medida que os grânulos de amido incham, o pico de viscosidade é atingido com o máximo inchamento dos grânulos sem o seu rompimento. Após o pico, a viscosidade cai por conta da ruptura dos grânulos. Depois da viscosidade mínima a temperatura é diminuída, o que aumenta novamente a viscosidade devido à retrogradação do amido; o aumento segue até que a viscosidade final seja atingida (COPELAND et al., 2009).

O tempo de pico e pico de viscosidade, são indicativos da capacidade de ligação da água com o amido e a facilidade com que os grânulos de amido serão desintegrados. A diferença entre a viscosidade final e mínima é denominada *Setback*, e está associada à tendência à retrogradação. A diferença entre a

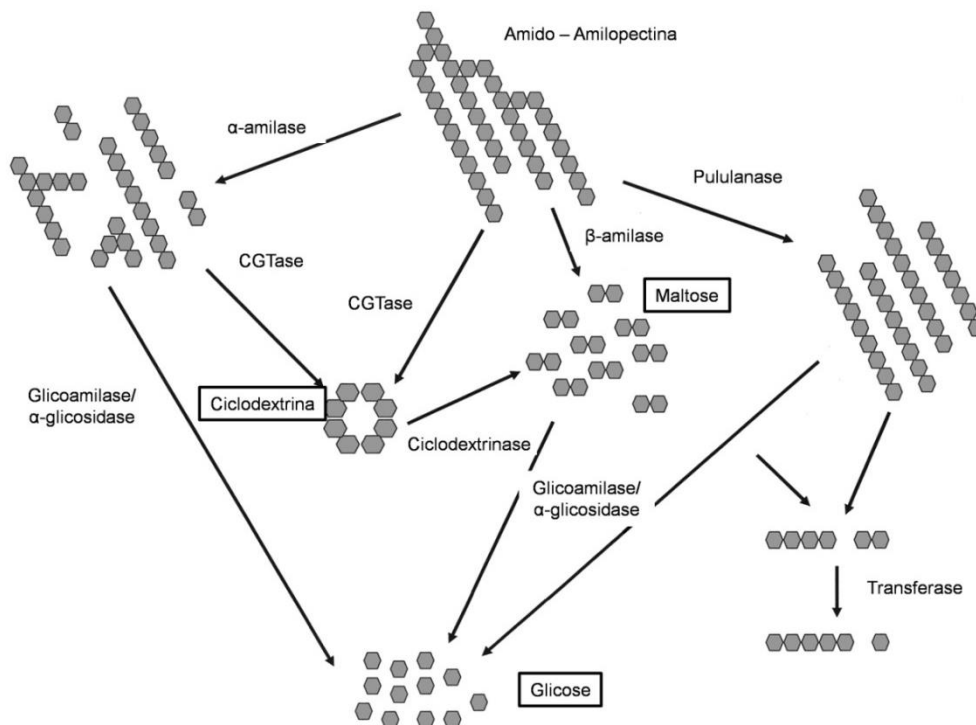
viscosidade de pico e viscosidade mínima é denominada *Breakdown* (COPELAND et al., 2009).

3.1.6 Ação Enzimática

As enzimas são conhecidas por sua especificidade. Conforme o tipo de enzima, o ataque à estrutura de amido e o resultado deste ataque será diferente. As enzimas amilolíticas podem ser divididas em dois grupos: endoamilases e exoamilases. As endoamilases catalisam hidrólises de forma aleatória no interior das macromoléculas que compõem o amido. Essa ação causa a formação de ramos lineares de oligossacarídeos de vários comprimentos. As exoamilases não conseguem acessar as estruturas internas do amido, realizando a hidrólise nas periferias (GUPTA et al., 2003).

A Figura 8 trata das diferentes formas de ação, e tipos de oligossacarídeos resultantes da hidrólise enzimática.

Figura 8 - A hidrólise enzimática do amido e seus derivados.



Fonte: Adaptado de Hill (2005).

A susceptibilidade dos grânulos de amido às enzimas é controlada por muitos fatores como origem botânica do amido, fontes de enzima, tipo de enzima,

concentração de substrato, temperatura, pH e tempo de hidrólise, bem como a presença de outros componentes (CAI; SHI, 2014). Em estudos com milho ceroso Foresti et al. (2014) verificaram que a hidrólise por α -amilase iniciava preferencialmente pelas regiões amorfas.

A presença de poros e canais nos grânulos de amido tem sido associada à sua susceptibilidade à ação enzimática (CAI; SHI, 2014). Comparando a cinética de hidrólise enzimática de amidos de milho e de batata, Dhital, Shrestha e Gidley (2010) atribuíram a porosidade do grânulo do amido de milho como responsável pela hidrólise mais rápida que a do amido de batata.

No estudo de três amidos de milho com diferentes quantidades de amilose Shrestha et al. (2012) concluíram que o principal fator que controla a susceptibilidade à ação enzimática é a arquitetura do grânulo, principalmente a existência de poros. Outros fatores como comprimento dos ramos de amilopectina, forma das hélices, cristalinidade ou organização lamelar, desempenham um papel secundário. Os autores sugerem que cristalinidade do tipo B pode estar relacionada com a ausência de poros e canais em amidos.

Jane, Wong e McPherson (1997) relatam que os padrões do tipo B têm mais pontos de ramificação em regiões não-cristalinas, levando a regiões amorfas de alta densidade, que resistem à hidrólise enzimática.

3.1.7 Digestibilidade do Amido

A digestão dos amidos por humanos inicia pelas enzimas presente na saliva, a α -amilase que hidrolisa as ligações α -1,4. No estômago estas enzimas são inativadas pelo pH ácido do suco gástrico. No intestino a ação de amilases pancreáticas como amilo glucosidase e isoamilase quebram as ligações α -1,6. A velocidade em que a total hidrólise do amido em glucose, determina a velocidade da digestão deste amido (LEHMANN; ROBIN, 2007).

Englyst, Kingman e Cummings (1992) criaram uma classificação para os amidos quanto a sua digestibilidade, diferenciando-os em Amido de Rápida Digestão (RDS), Amido de Digestão Lenta (SDS) e o Amido Resistente (RS).

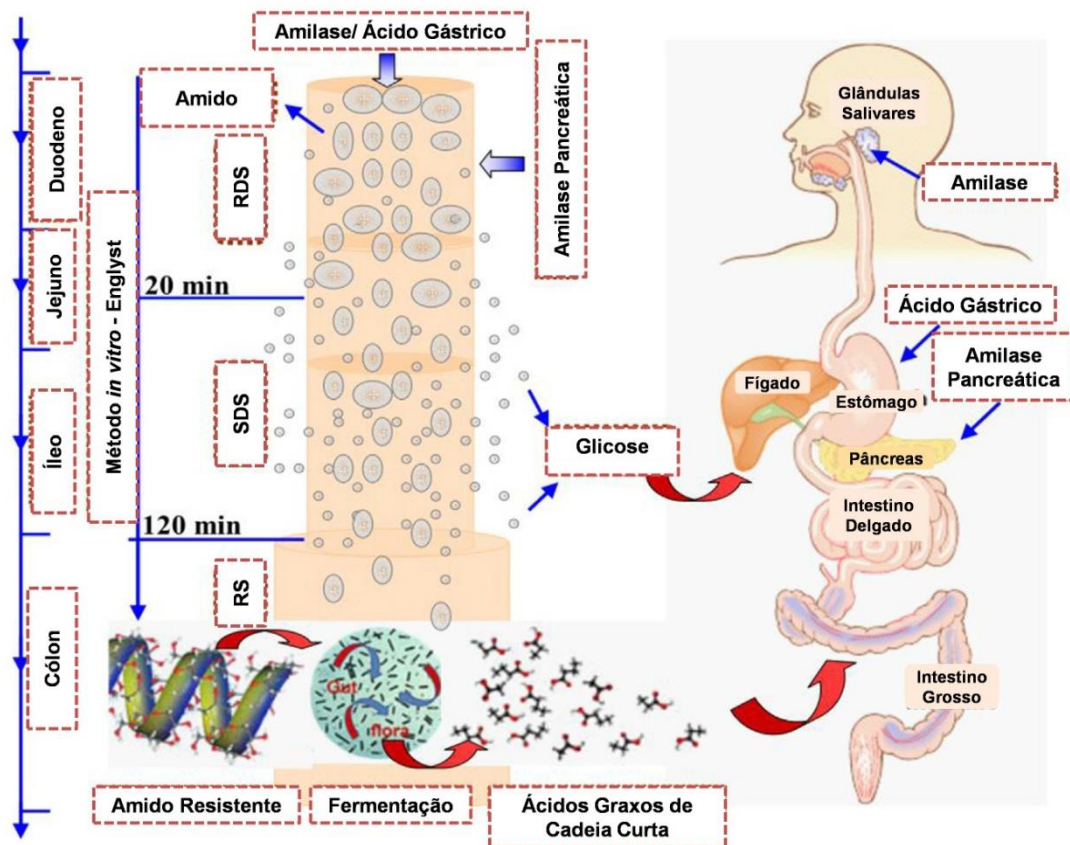
Amidos RDS são facilmente hidrolisados por enzimas, em até 20 minutos. Este tipo de amido libera, de forma rápida, as frações de glucose. O pâncreas responde produzindo insulina de forma rápida, o que em longo prazo favorece o aparecimento de diabetes do tipo 2, quando o organismo perde a capacidade de produzir insulina (LEHMANN; ROBIN, 2007).

Amidos SDS possuem uma hidrólise mais lenta, em até 120 minutos, portanto a formação do pico glicêmico é menos acentuada (BIRT et al., 2013; GRABITSKE; SLAVIN, 2008; O'DEA; SNOW; NESTEL, 1981).

Os amidos RS não são hidrolisados e chegam intactos ao intestino grosso. O RS além de não gerar picos glicêmicos está associado com outros benefícios à saúde. Fuentes-Zaragoza et al. (2011) relatam como o amido resistente a digestão pode atuar como um prebiótico, pois como chegaria intacto até o intestino serviria de substrato para a microbiota intestinal.

A Figura 9 ilustra as diferenças durante a digestão das diferentes frações de amidos (RDS, SDS e RS).

Figura 9 - Diagrama esquemático da digestão do amido no trato gastrointestinal humano



Fonte: Traduzido de Liu et al. (2017)

Segundo Cummings e Englyst (1991) a fermentação do amido resistente por bactérias probióticas produz ácidos de cadeia curta como o acetato, lactato e butirato, além de alguns gases como hidrogênio e gás carbônico.

Uma atenção especial é dada ao butirato, pois estudos têm revelado que o mesmo inibe a proliferação e o crescimento de células tumorais, o que leva a conclusão de que o consumo de RS pode prevenir o câncer de cólon (SHARMA; YADAV, 2008).

De acordo com Lin et al. (2012) os ácidos de cadeia curta estão associados com o fornecimento de energia para órgãos como cérebro, coração e músculos e com a melhora da absorção de minerais, prevenção contra obesidade e doenças metabólicas.

Fisiologicamente, o RS é considerado semelhante à fibra dietética solúvel e fermentável. Seu consumo, supostamente, melhora a saúde intestinal. Uma ingestão diária de 20 g de RS para adultos é considerada necessária para promover benefícios na saúde digestiva (CHEN et al., 2017; KAHRAMAN; KOKSEL; NG, 2015).

De acordo com Englyst, Kingman e Cummings (1992), os amidos resistentes à digestão podem ser subdivididos em quatro classificações conforme ilustrado no Quadro 1.

Quadro 1 - Tipos de Amido Resistente

Tipo de RS	Descrição	Exemplo	Resistência diminuída por:
RS I	Amido fisicamente inacessível	Grãos e sementes inteiros ou parcialmente moídos, leguminosas, massas	Mastigação
RS II	Amido granular com cristalinidade tipo B ou C	Batatas cruas, bananas verdes, algumas leguminosas, amido com alta amilose	Processamento e cozimento de alimentos
RS III	Amido retrogradado	Batatas cozidas e refrigeradas, pão, produtos que passaram por Tratamento térmico úmido	Condições de processamento
RS IV	Amidos modificados quimicamente devido à ligação cruzada com reagentes químicos, éteres, ésteres, etc.	Algumas bebidas com fibras, alimentos em que amidos modificados quimicamente foram usados	Menos suscetíveis à digestibilidade <i>in vitro</i>

Fonte: Adaptado de Englyst, Kingman e Cummings (1992).

Além das quatro classes já citadas, alguns autores trazem uma quinta classe, o RS V, que são os amidos complexados com lipídios, como ácido esteárico (BIRT et al., 2013).

Como mostrado no Quadro 1, alguns tipos de amidos resistentes estão naturalmente presentes nos alimentos e outros são produzidos por meio de modificações. Modificações físicas como anelamento ou HMT (*Heat-moisture treatment*) formam o RS III (JACOBS; DELCOUR, 1998). Reações químicas como esterificação com ácido cítrico formam o RS IV (XIE; LIU, 2004).

Os amidos resistentes naturalmente presentes nos alimentos, o RS I e RS II, vão existir em maiores ou menores quantidades conforme a matriz botânica. Afetam a digestibilidade do amido fatores intrínsecos como o tamanho do grânulo (DHITAL; SHRESTHA; GIDLEY, 2010), grau de germinação (KINGMAN; ENGLYST, 1994), textura do endosperma (EZEUGU; DUODU; TAYLOR, 2005), regime de água de irrigação (OVANDO-MARTÍNEZ et al., 2011) e proporção de amilose (LIU; CORKE; RAMSDEN, 1999).

Independente do tipo de amido resistente (RS I, RS II, RS III, RS IV ou RS V), fatores externos como processo de assar, produção de massas e extrusão afetam as quantidades de amido resistente (SAJILATA; SINGHAL; KULKARNI, 2006)

O amido nativo é atacado lentamente por enzimas, portanto é uma boa fonte de amido resistente, mas após passar por tratamentos térmicos na presença de água, sua susceptibilidade à degradação enzimática é muito maior, geralmente transformando amidos RS em RDS (WANG; COPELAND, 2013).

De forma geral, o processamento de alimentos gelatiniza o amido, que perde parte da sua estrutura helicoidal tornando-o mais acessível para enzimas hidrolíticas. É possível fazer uma correlação direta e proporcional entre o grau de gelatinização e a diminuição de amidos resistente (PARADA; AGUILERA, 2009).

O tipo e a extensão das mudanças que ocorrem no amido como resultado da gelatinização são determinados pelo tipo de amido, processamento e armazenamento. Em alguns tipos de processamentos o amido resistente, especialmente RSI e RSII, pode ser completamente convertido em amido de rápida digestibilidade (WANG; COPELAND, 2013). Sarawong et al. (2014) verificaram que bananas verdes cruas tinham elevadas quantidades de amido resistente, mas que após o processo de extrusão estes valores diminuía drasticamente. Alonso,

Aguirre e Marzo (2000) verificaram uma diminuição do amido resistente em feijões após o processo de extrusão.

Piacquadio, De Stefano e Sciancalepore (2000) avaliaram a hidrólise de duas cultivares de milho, a 50°C e 55°C processadas por moagem úmida e moagem seca. A presença de água aumentou a hidrólise enzimática em todos os testes.

Wang et al. (2017) avaliaram a digestibilidade frente a diferentes quantidades de água durante o cozimento de trigo e inhame, e observaram que quanto maior a quantidade de água presente, maior era a hidrólise enzimática, após prolongar o tempo de cozimento não foram observadas diferenças expressivas na digestibilidade.

Processamentos de alimentos que envolvam pouca ou nenhuma quantidade de água podem preservar os amidos RS II e como consequência produzir alimentos contendo amido de baixa/ limitada digestibilidade.

3.2 MATÉRIA PRIMA

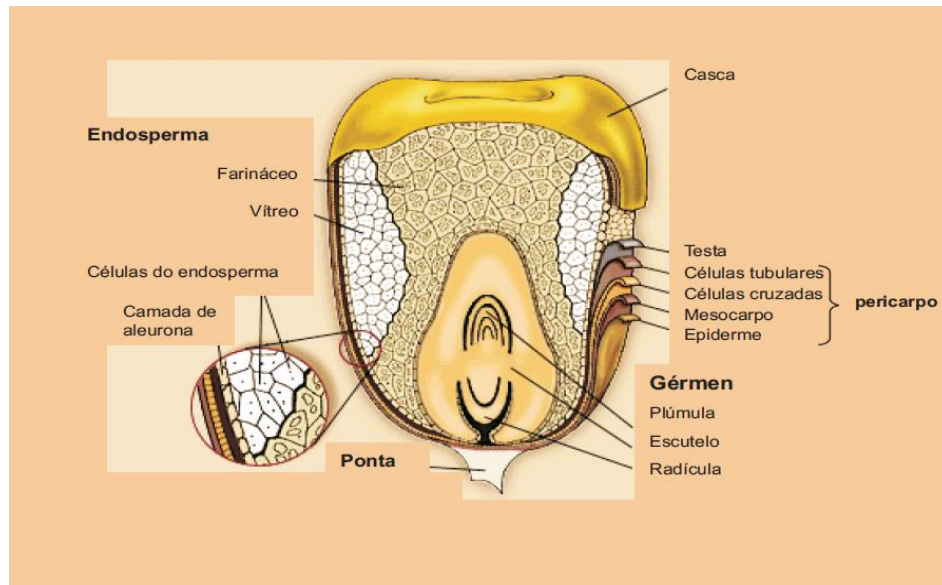
3.2.1 Milho

Apenas 15% de toda a produção mundial de milho destinam-se ao consumo humano, de forma direta ou indireta (PAES, 2006). Mesmo uma pequena quantidade sendo destinada para o consumo humano, o milho desempenha um papel importante em algumas civilizações. Van Der Merwe, Erasmus e Taylor (2001) correlacionaram o aumento do diabetes na população Africana que vem substituindo um mingau típico, de milho, sal e água, por pão branco. O mingau, por ter uma digestibilidade menor, traria mais benefícios à saúde da população.

No Brasil, o milho é cultivado em regiões tropicais e subtropicais, com pequenas expansões em zonas temperadas do Planalto Meridional. É uma das culturas com distribuição geográfica mais abrangente no País (BERGAMASCHI; MATZENAUER, 2014).

Conhecido botanicamente como uma cariopse, o grão de milho é formado por três principais estruturas físicas: endosperma, gérmen, pericarpo (casca), as quais diferem em composição química e também na organização dentro do grão conforme Figura 10.

Figura 10 - Anatomia do grão de milho e suas partes



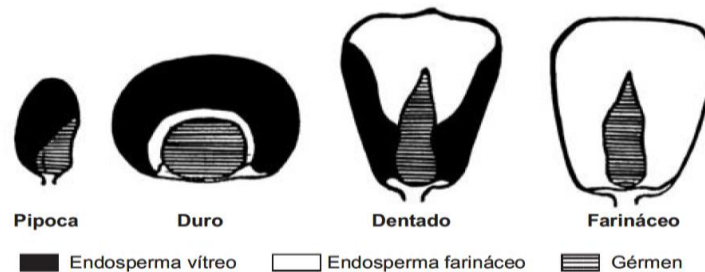
Fonte: Paes (2006).

O endosperma representa aproximadamente 83% do peso seco do grão, consistindo principalmente de amido (88%), organizado na forma de *grânulos*. No endosperma estão também presentes as proteínas de reserva (8%) do tipo prolamínas, chamadas *zeínas*. Essas proteínas formam os *corpos protéicos* que compõem a matriz que envolve os grânulos de amido dentro das células no endosperma (PAES, 2006).

Com base na distribuição dos grânulos de amido e da matriz de proteína, o endosperma é classificado em dois tipos: farináceo e vítreo. No primeiro, os grânulos de amido são arredondados e estão dispersos, não havendo matriz protéica circundando essas estruturas, o que resulta em espaços vagos durante o processo de secagem do grão. No endosperma vítreo, a matriz protéica é densa, com corpos protéicos estruturados, que circundam os grânulos de amido de formato poligonal, não permitindo espaços entre estas estruturas (PAES, 2006).

As quantidades de endosperma farináceo e vítreo no grão, e o seu tamanho classificam o mesmo em: dentado, duro, farináceo, pipoca (Figura 11).

Figura 11 - Tipos de milho e as relativas proporções do endosperma farináceo e vítreo.



Fonte: Paes (2006).

Ezeogu, Duodu e Taylor (2005) verificaram a influência das características do endosperma de sorgo e milho na digestibilidade dos grãos. A rede protéica dos grãos vítreos torna o acesso das enzimas mais difícil, porém durante a cocção, esta rede se desmancha e os grãos vítreos têm uma digestibilidade maior que os farináceos.

No endosperma, especificamente, na camada de aleurona e no endosperma vítreo, estão presentes os carotenóides, substâncias lipídicas que conferem a cor aos grãos de milho. Zeaxantina, luteína, betacriptoxantina, alfa e beta carotenos são os principais carotenóides nos grãos de milho. O gérmen ou embrião, por sua vez, representa 11% do grão de milho e concentra quase a totalidade dos lipídeos (óleo e vitamina E) (83%) e dos minerais (78%) do grão, além de conter quantidades importantes de proteínas (26%) e açúcares (70%) (PAES, 2006).

A Tabela 1 ilustra as diferentes composições das frações do milho.

Tabela 1 - Percentagem do constituinte total indicado nas estruturas físicas específicas do grão de milho.

Fração	% grão	Amido	Lipídeos	Proteínas	Minerais	Açúcares
% da parte (base seca)						
Endosperma	82	98	15,4	74	17,9	28,9
Gérmen	11	1,3	82,6	26	78,4	69,3
Pericarpo	5	0,6	1,3	2,6	2,9	1,2
Ponta	2	0,1	0,8	0,9	1,0	0,8

Fonte: Adaptado de Paes (2006).

A qualidade física e química dos grãos é, portanto, determinada pelo seu destino ou uso final. Existem, hoje, no mercado, milhos com alto teor de óleo (6 a 7,5%) e alto teor de proteína (>12%), destinados à alimentação animal; alto teor de amilose (milho *waxy*), com propriedades importantes para a indústria alimentícia e de papel; alto teor de amilopectina (milho *ceroso*), para a indústria alimentícia e também de produção de adesivos; alto teor de ácido graxo oléico, para a produção de margarinas e também óleos de fritura especiais; alto teor de aminoácidos (lisina e triptofano), com melhor qualidade protéica; milhos com amido de fácil extração, destinados à indústria de produção de álcool a partir de milho (PAES, 2006).

3.2.2 Farinha de Milho

Em todas as regiões brasileiras consumidoras de milho, as principais formas de aquisição domiciliar ainda são: o milho em grão, o milho em espiga ou enlatado, o creme de milho (fubá mimoso), os flocos de milho, o fubá (farinha de milho) e o pão de milho (PAES, 2006).

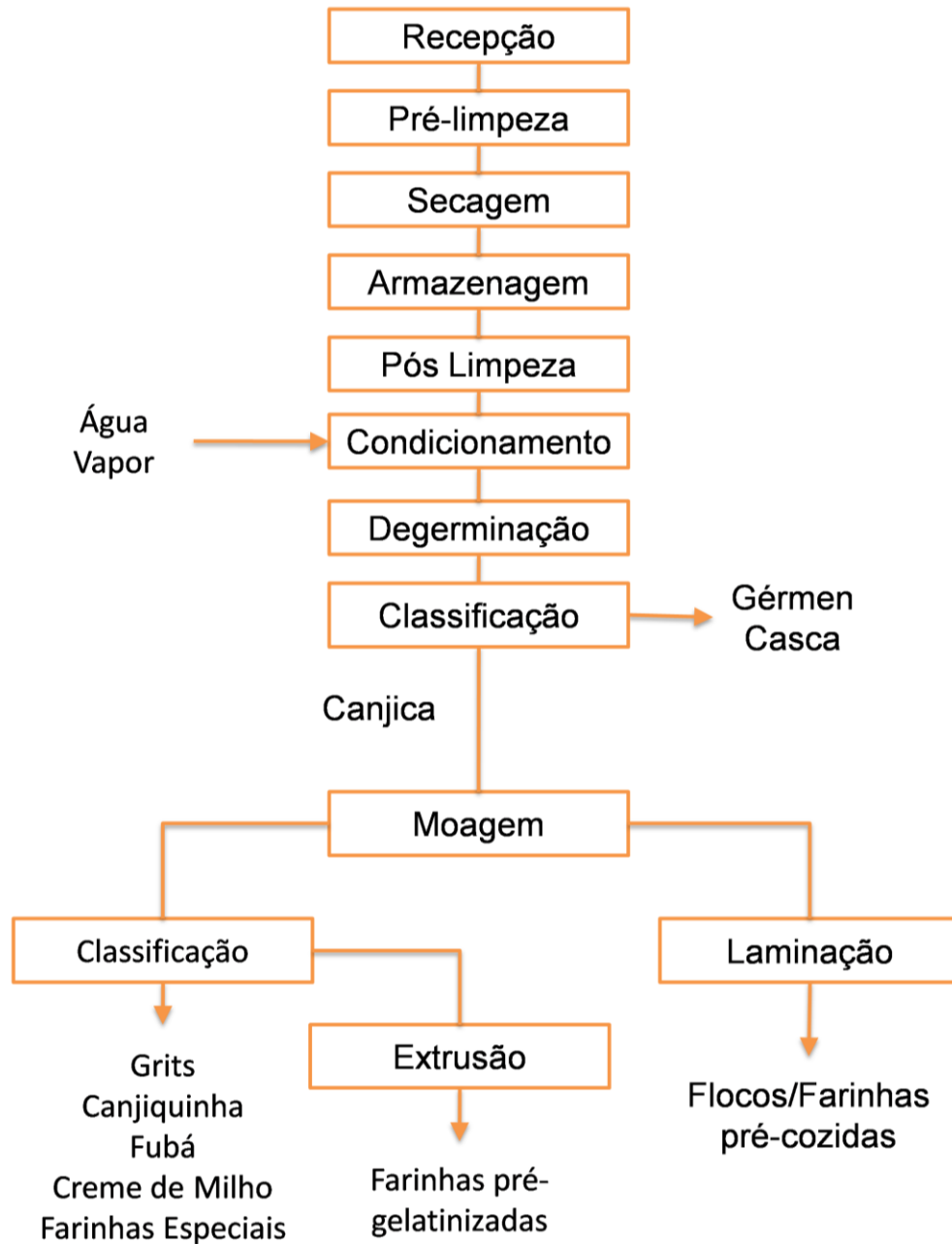
As farinhas de milho geralmente têm baixo custo e são uma boa fonte de carboidratos (ALVIM; SGARBIERI; CHANG, 2002).

São dois processos que dão origem aos produtos derivados do milho, a moagem seca e a moagem úmida.

Na moagem por via seca o teor de umidade do milho limpo é elevado para, aproximadamente, 20%. O gérmen é removido em degerminadores para posterior extração de óleo, e o endosperma remanescente, chamado de canjica, pode ser direcionado para processos adicionais de moagem e classificação (FANCELLI; ALVES; ALMEIDA, 2015).

A Figura 12 ilustra as diferentes etapas na moagem via seca.

Figura 12 - Moagem de Milho por via Seca.



Fonte: Adaptado de Fancelli, Alves e Almeida (2015).

Os principais produtos obtidos são canjicas, farinhas, fubás, *grits* e canjiquinhas (estas duas últimas com partículas maiores que as farinhas e fubás). Também podem ser obtidos outros produtos, como flocos de milho pré-cozidos, farinhas de milho pré-gelatinizadas e fibra de milho (FANCELLI; ALVES; ALMEIDA, 2015).

Além dos produtos descritos, outro tipo de farinha muito popular no Brasil é a farinha de biju, um produto pré-cozido, pronto para o consumo.

Alessi, Raupp e Gardingo (2003) descrevem o processo de obtenção da farinha de biju. Basicamente, após a etapa da classificação, a canjica é processada em moinhos de discos, seguido de peneiramento para separar o endosperma, o qual é moído em partículas menores de 1 mm. O processo visa obter uma “massa” homogênea, fina e úmida, tendo uma granulometria parecida com a farinha fubá, para que isso aconteça a peneira usada possui uma malha com 1mm de abertura. O restante da casca (pericarpo), remanescente do descanjicamento, é separado como partículas maiores.

A “massa” obtida da moagem da canjica é levada para torra, em forno rotativo. Nesta parte do processo a massa é espalhada uniformemente em uma peneira trepidante sobre a chapa do forno rotativo, o qual é aquecido a uma temperatura de ± 300 °C. Logo após alcançar a chapa, a massa de milho é prensada com rolos, para ocorrer o abiscoitamento e formar os “bijus”, este material é retirado por ventilação que é insuflada pela parte de cima do forno seguindo para a etapa de embalagem (ALESSI; RAUPP; GARDINGO, 2003).

A Figura 13 ilustra as etapas do processo de obtenção da farinha de biju.

Figura 13 - Fluxograma mostrando a obtenção da farinha de biju.



Fonte: Adaptado de Alessi et al. (2003).

Por ser um processo utilizado para obtenção de um produto regional, pouco estudado, torna-se importante a análise da digestibilidade, para se conhecer o potencial no fornecimento de amido resistente à dieta.

Segundo cita a Resolução nº 150, de 13 de abril de 2017, as apresentações do milho como farinha podem ser na forma de farinha de biju, farinha de milho flocada ou flocos de milho pré-cozidos (BRASIL, 2017). Estas farinhas são definidas da seguinte forma:

- Farinha de milho também conhecida como fubá: produto obtido por meio da moagem do grão de milho (Zeamays, L.), degerminado ou não, e peneirado;
- Farinha de biju: produto obtido por meio de ligeira torração do grão de milho (Zeamays, L.), degerminado ou não, previamente macerado (amolecimento dos grãos pela imersão em água), moído e peneirado;

- Farinha de milho flocada ou flocos de milho pré-cozidos: produto obtido por meio da laminação de diferentes frações dos grãos degerminados de milho.

As diferentes farinhas produzidas no Brasil, por conterem frações distintas do grão, possuem composições centesimais variadas.

Knutson et al. (1982) avaliaram a digestibilidade de farinhas de milho ceroso (sem amilose), milho dentado, milho com 50% de amilose e milho com 70% de amilose. Para cada tipo de farinha, foram avaliadas frações separadas por granulometria. Os autores verificaram que quanto mais amilose, mais resistente à digestão as farinhas eram. A farinha de milho dentado foi menos susceptível à hidrólise do que a de milho ceroso. Em todos os testes, quanto menor eram os grânulos, se mostravam mais suscetíveis à hidrólise.

Existe, portanto, possibilidade de que as diferentes farinhas de milho produzidas no Brasil apresentem digestibilidades diferentes.

3.2.3 Mandioca

As cultivares de mandioca costumam ser classificadas popularmente entre doces e amargas, mansas ou bravas, de mesa ou industriais, de acordo com o teor de ácido cianídrico (HCN) contido em suas raízes. As mandiocas doces são também conhecidas como aipim ou macaxeira em diferentes regiões do Brasil. A partir dessa diferenciação as cultivares de mandioca são utilizadas para consumo humano e para a alimentação animal (MATTOS; BEZERRA, 2003).

Para consumo humano, a principal característica é que as cultivares apresentem teores de ácido cianídrico (HCN) nas raízes abaixo de 50 ppm ou 50 mg de HCN/quilograma de raízes frescas (MATTOS; BEZERRA, 2003).

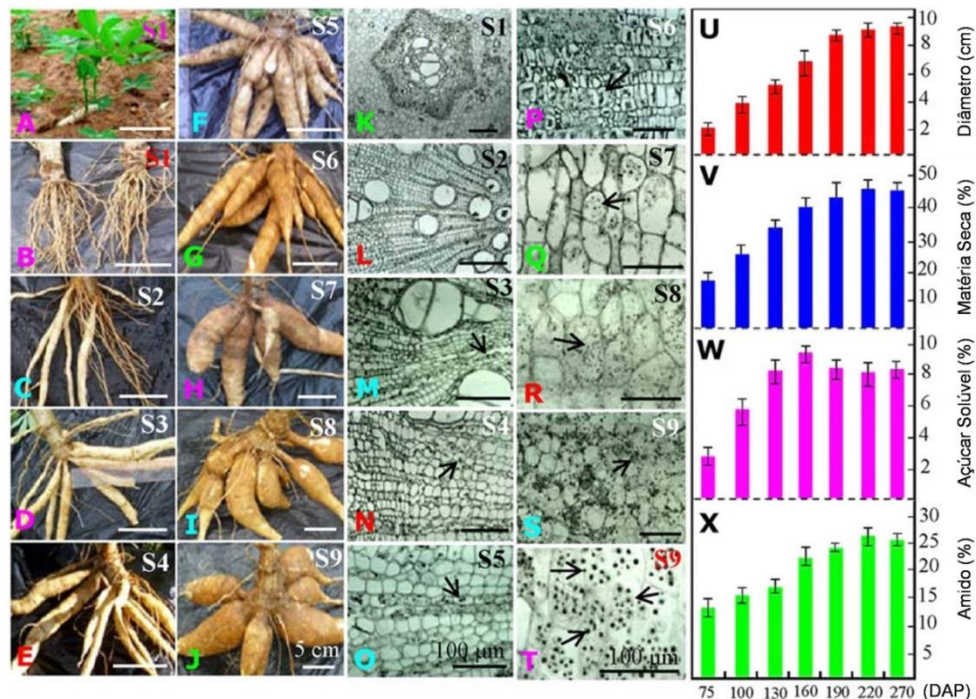
Com relação ao cultivo da mandioca no Brasil, se trata de uma raiz facilmente adaptável a quase todo tipo de solo, porém é plantada com mais frequência em solo arenoso, comum nas regiões litorâneas brasileiras (DENARDIN; KOMARCHESKI, 2015).

Em um corte transversal da raiz da mandioca, nota-se a presença de três estruturas: a casca (periderme), a entrecasca (córtex) e a polpa (parênquima de armazenamento do amido). Essas partes apresentam composição química diferente (LAGARES et al., 2003). Daiuto e Cereda e Carvalho (2002) verificaram que diferentes camadas das raízes de mandioca, possuem quantidades distintas de amilose e diferentes propriedades de pasta.

A composição média das raízes de mandioca é de cerca de 60% a 65% de umidade, 30% a 35% de carboidratos (principalmente amido), 1% a 2% de proteínas (LAGARES et al., 2003).

Após o plantio, as raízes de mandioca aumentam seu diâmetro. Os grânulos de amido aumentam de tamanho refletindo na quantidade total de amido. Na Figura 14 é possível observar as modificações ocorridas na mandioca durante seu crescimento.

Figura 14 - Etapas de Crescimento da Mandioca



Fonte: Traduzido de Wang et al. (2016)

As mudas (A) e as raízes (B) crescendo durante 30 dias após o plantio (DAP); (C) após 60; (D) 75; (E) 100; (F) 130; (G) 160; (H) 190; (I) 220 e (J) 270 DAP. A barra branca corresponde à 5 cm. O aspecto dos grânulos de amido depois de 30 dias após o plantio (K), 60 (L), 75 (M), 100 (N), 130 (O), 160 (P), 190 (Q), 220 (R) e 270 (S) DAP. Os grânulos de amido de forma destacada com 270 DAP (T). A barra preta equivale à 100 μ m. As setas indicam as posições dos grânulos típicos de amido. As mudanças correspondentes no diâmetro da raiz (U), matéria seca (V), açúcar solúvel (W) e amido total (X) nas raízes tuberosas das plantas 75, 100, 130, 160, 190, 220 e 270 DAP são também mostrados.

Além do estágio de crescimento, a variedade da mandioca pode influenciar as quantidades de amido (BORGES; FUKUDA; ROSSETTI, 2002). As variedades também podem ter diferentes conteúdos de amilose, tamanho do grânulo e propriedades de pasta (PEREIRA; LEONEL, 2014).

3.2.4 Farinha de Mandioca

Segundo a Instrução Normativa nº 52, de 7 de novembro de 2011, as farinhas de mandioca são classificadas em Grupos, Classes e Tipos. Quanto ao

grupo são três os existentes: seca, d'água e bijusada que são descritos da seguinte forma:

Seca: produto obtido das raízes de mandioca sadias, devidamente limpas, descascadas, trituradas, raladas, moídas, prensadas, desmembradas, peneiradas, secas à temperatura adequada, podendo novamente ser peneirada e ainda beneficiada;

D'água: produto predominantemente fermentado, obtido das raízes de mandiocas sadias, maceradas, descascadas, trituradas ou moídas, prensadas, desmembradas, peneiradas e secas à temperatura adequada, podendo ser novamente peneirada;

Bijusada: produto de baixa densidade, obtido das raízes de mandioca sadias, limpas, descascadas, trituradas, raladas, moídas, prensadas, desmembradas, peneiradas e laminadas à temperatura adequada, na forma predominante de flocos irregulares;

Para a farinha de mandioca do grupo seca ainda existe uma diferenciação entre as farinhas conforme sua granulometria, subdividindo este grupo em 3 (três) classes:

Fina: quando 100% (cem por cento) do produto passar através da peneira com abertura de malha de 2 mm (dois milímetros) e ficar retida em até 10% (dez por cento), inclusive, na peneira com abertura de malha de 1 mm (um milímetro);

Grossa: quando o produto fica retido em mais de 10% (dez por cento) na peneira com abertura de malha de 2 mm; e

Média: quando a farinha de mandioca não se enquadrar em nenhuma das classes anteriores;

A farinha de mandioca do grupo d'Água, de acordo com a sua granulometria, é classificada em 3 (três) classes:

Fina: quando o produto fica retido em até 10% (dez por cento), inclusive, na peneira com abertura de malha de 2 mm (dois milímetros);

Média: quando o produto fica retido em mais de 10% (dez por cento) até 15% (quinze por cento), inclusive, na peneira com abertura de malha de 2 mm (dois milímetros);

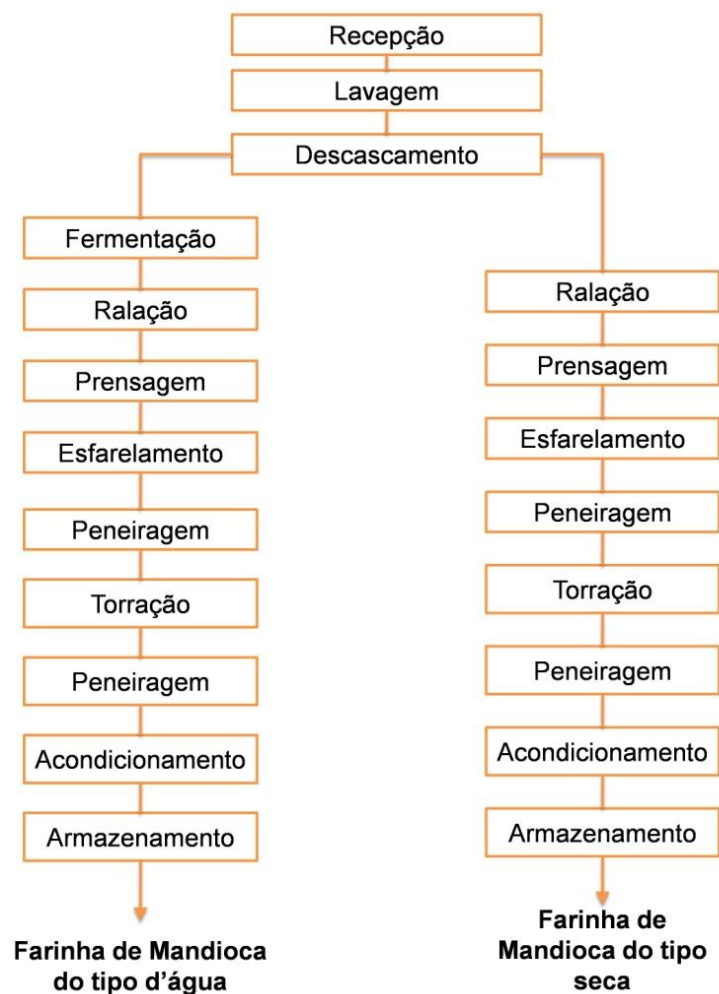
Grossa: quando o produto fica retido em mais de 15% (quinze por cento) na peneira com abertura de malha de 2 mm (dois milímetros);

As farinhas de mandioca são classificadas tipo 1, tipo 2 e tipo3 ou "tipo único" de acordo com os parâmetros relacionados basicamente com a quantidade de amido e cinzas (BRASIL, 2011).

São claras diferenciações que a legislação brasileira faz entre os grupos das farinhas seca, d'água e bijusada, e a diferenciação das classes dentro destes grupos conforme a sua granulometria. Por conta de influências culturais diversas as farinhas produzidas no Brasil possuem mais peculiaridades do que a legislação abrange(CAMPOS; KELLY; COHEN, 2006; DIAS; LEONEL, 2006)

Detalhando mais o processamento da mandioca, em linhas gerais, as etapas para obtenção de farinhas, segue o fluxograma da Figura 15.

Figura 15 - Etapas do processamento de farinha de mandioca seca e do tipo d'água.



Fonte: Adaptado de Lagares et al. (2003)

Um importante passo no processamento é a secagem, o tipo de forno utilizado, a carga de material no forno e a temperatura de secagem, pois influenciam o tipo de farinha obtida o que explica tantas variedades de farinhas obtidas no Brasil (PEREIRA; LEONEL, 2014).

A secagem pode ser realizada em fornos ou assadeiras. Os tipos de fornos mais comuns são: "fornos baianos", tachos semi-esféricos, com um agitador central de pás. Forno rotativo ou "paulista", constituído por uma chapa circular giratória, construída sobre uma fornalha de alvenaria, com um distribuidor mecânico com fundo de peneira, para a distribuição da massa sobre a chapa, e por uma escova, para a retirada da farinha. Forno plano, que possui uma chapa plana de ferro, neste modelo a massa pode ser distribuída de forma manual ou mecânica. Forno contínuo tubular a vapor, equipamento mais indicado para grandes escalas de produção. (LAGARES et al., 2003).

Fornos com menores temperaturas e baixa carga produzem farinhas mais brancas. Fornos rotativos com baixa carga na superfície produzem a floculação típica de farinha flocada. Estas diferenças na produção de farinha de mandioca podem influenciar a gelatinização do amido e retrogradação, afetando o teor de amido resistente (PEREIRA; LEONEL, 2014).

Rodrigues e Caliri e Asquieri (2011) avaliaram a digestibilidade de farinhas de diferentes grupos e regiões do Brasil. Os autores observaram diferentes respostas a hidrólise enzimática, mostrando que peculiaridades do processo podem diferenciar as farinhas de mandioca quanto a sua digestibilidade mesmo sendo todas provenientes de uma mesma matriz botânica.

Dias e Leonel (2006) avaliaram a composição centesimal, cor e granulometria de 15 farinhas de mandioca de diferentes regiões do Brasil, e verificaram diferenças em todos os aspectos mesmo em farinhas com a mesma classificação. Souza et al. (2008) também chegaram às mesmas conclusões para outras variedades.

A escassez de trabalhos mostra como esse produto ainda pode ser explorado. Dos trabalhos existentes a maioria só trata de aspectos físico-químicos, não existem avaliações da digestibilidade utilizando o método de Englyst para estas farinhas, mostrando a relevância do atual trabalho.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

Foram utilizadas seis farinhas de milho e dez farinhas de mandioca obtidas no comércio local de Ponta Grossa-PR e Itaiópolis-SC. Goma guar (Sigma-Aldrich, St. Louis, EUA), alfa-amilase pancreática suína (Sigma-Aldrich, E.C. 3.2.1.1, 8 × USP specifications, P7545), Amiloglucosidase de *Aspergillus niger* (Sigma-Aldrich, E.C. 3.2.1.3, A7095, ≥260U/mL) foram empregados e todos os demais reagentes foram de grau analítico. A determinação de amido total foi feita utilizando-se o kit K-TSTA (AA/ AMG) fornecido pela Megazyme *International* (Wicklow, Irlanda).

Os equipamentos e utensílios foram disponibilizados pelo Centro de Tecnologia Agroalimentar (CTA/Departamento de Engenharia de Alimentos) e pelo Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-Labmu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Composição Centesimal

A composição centesimal das farinhas de milho e mandioca foi feita pela determinação dos valores de umidade, proteínas, lipídios, cinzas, carboidratos e fibra alimentar.

Para a determinação da umidade foi usado o método 934.01 (AOAC, 2000). Aproximadamente cinco gramas de amostra foram colocados em estufa a 105 °C até obtenção de peso constante. A umidade também foi determinada de forma acelerada, por meio de um analisador de umidade Sartorius MA 35 (Sartorius, Goettingen, Alemanha). Um grama da amostra foi pesado no próprio equipamento, e aquecido a 110°C por 15 minutos. A diferença de peso por conta da evaporação é calculada e convertida em umidade da amostra pelo próprio equipamento.

A análise de proteína, método 920.87 (AOAC, 2000), foi realizada pelo método de micro Kjeldahl a partir das etapas de digestão, destilação e titulação da amostra, obtendo a quantidade de nitrogênio, onde o teor protéico foi calculado multiplicando-se o resultado por 6,25.

O teor de lipídios foi quantificado por refluxo por quatro horas em extrator tipo Soxhlet com hexano, seguido por secagem do balão em estufa a 105 °C/12 h, sendo o teor de lipídios quantificado por variação gravimétrica (IAL, 2008).

As cinzas (AOAC 942.05) foram determinadas por meio de incineração de aproximadamente cinco gramas de amostra em cadinho de porcelana em mufla a 550 °C/6 h (AOAC, 2000).

A análise de fibra dietética total foi realizada conforme o método 985.29 da AOAC (1995). Foi pesado cerca de 1g de amostra em quadruplicada, sempre com uma diferença máxima de 20 mg. Em um béquer de 400 mL foi colocada a massa de amostras e 50 mL de tampão fosfato de sódio, 0,08M, pH 6. Foram adicionados 0,1mL de α -amilase e em seguida cada béquer foi coberto com papel alumínio e incubado a 95 °C por uma hora.

As amostras foram resfriadas, e o pH foi corrigido para 7,5 usando-se NaOH 0,1 N. Foi realizada a adição de 0,1 mL de protease em cada béquer. Os béqueres foram incubados a 60 °C por uma hora.

As amostras foram resfriadas a temperatura ambiente e o pH foi corrigido para 4 com o uso de HCl 0,5 N. Em seguida foi adicionado 0,2 mL de amiloglucosidase em cada amostra, e posterior incubação por duas horas a 60 °C.

Foi acrescentado 4x o volume em etanol 98%, as amostras ficaram em repouso durante a noite para a precipitação das fibras. Cada amostra foi filtrada em cadinho de fundo poroso, já calcinado, pesado e com celite. O material retido foi levado para secar em estufa a 105 °C por 12h. Depois da pesagem dos cadinhos com a amostra seca, dois cadinhos foram encaminhados para a análise de cinzas (AOAC 942.05), e os outros dois para análise de proteínas (AOAC 920.87).

Os cálculos foram realizados de acordo com a equação 1:

$$\%FDT = \frac{(\text{Peso material retido nos filtros} - \text{Proteínas} - \text{Cinzas} - \text{Proteínas do branco} - \text{Cinzas do branco})}{\text{Peso amostra}} \times 100 \quad (1)$$

Observação: O branco foi determinado realizando-se todo o processo de hidrólise, mas sem amostra.

4.2.2 Análise de Cor

A determinação da cor das farinhas foi realizada a partir de um colorímetro portátil MiniScan EZ 4500L (HunterLab, USA) com sistema CIE L^* , a^* e b^* , onde os valores de L^* (luminosidade ou brilho) variam do preto (0) ao branco (100), a^* do verde (-60) ao vermelho (+60) e b^* do azul (-60) ao amarelo (+60) (FALADE; ONYEOZIRI, 2012). Foi realizado o cálculo para o Índice de brancura (*Whiteness Index* - WI) conforme equação (2) (HSU et al., 2003).

$$WI = [(100-L^{*2}) + a^{*2} + b^{*2}]^{0,5} \quad (2)$$

4.2.3 Granulometria

Aproximadamente 100 gramas de amostra foram colocados em um sistema montado com uma sequência de peneiras sobre uma base vibratória (Bertel Indústria Metalúrgica Ltda., Caieiras SP, Brasil). A base foi acionada e depois de 20 minutos o material retido em cada peneira foi pesado para os cálculos de porcentagem. As aberturas das peneiras usadas foram: 16 mesh; 20 mesh; 30 mesh; 40 mesh; 60 mesh; 140 mesh e o fundo.

4.2.4 Propriedades de Pasta

As propriedades de pasta das farinhas foram determinadas utilizando o Rápido Visco Analisador (RVA-4, Newport Scientific, Austrália), que permite obter curvas de viscosidade aparente de uma suspensão submetida à agitação rotacional constante, aquecimento e resfriamento, a taxas constantes de aquecimento e resfriamento. As amostras foram preparadas de forma que o conteúdo seco da suspensão analisada fosse de 8%, em água destilada, perfazendo a massa total de 28 gramas da suspensão, em cadinho próprio do equipamento. O perfil de análise consiste no aquecimento contínuo de 50 até 95 °C, manutenção da temperatura constante por 6 minutos, seguido por um resfriamento até completar o tempo de análise, que totaliza 23 minutos (DEMIATE et al., 2005).

4.2.5 Absorção de Água e de Óleo

Para os testes de absorção de água e óleo foi usada a metodologia descrita por Wang et al. (2000) com alterações. Foram adicionados dois gramas de amostra com 30 mL de água ou de óleo. Foi realizada a agitação da amostra por 30 minutos e em seguida os tubos foram centrifugados a $2.000 \times g$.

O sobrenadante do teste com água foi seco em estufa para os cálculos da solubilidade em água. O material precipitado foi pesado para os cálculos de absorção de óleo e água.

4.2.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para a determinação das propriedades térmicas das farinhas foram feitas as curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial em aparelho TA Q-200 (TA Instruments, New Castle, DE, EUA). A metodologia de análise incluiu a pesagem de 2 mg em base seca e a posterior adição de 8 μL de água, em cadinhos de alumínio. Após 1 h de equilíbrio com o cadinho selado, as amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, de 30 até 100°C , com entrada de ar na vazão de 50 mL.min^{-1} . O equipamento foi calibrado com o padrão de Índio (Ponto de fusão = $156,6^\circ\text{C}$; $\Delta H = 28,56 \text{ J g}^{-1}$). Curvas endotérmicas com as correspondentes temperaturas de gelatinização (T_o , T_p , T_c) foram geradas e as entalpias (ΔH , J.g^{-1}) calculadas.

4.2.7 Difração de Raios X

A cristalinidade das farinhas foi investigada por intermédio da difração de raios X. Os difratogramas de raios X foram coletados em um equipamento Rigaku Ultima IV (Rigaku, Tóquio, Japão) com $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,544 \text{ \AA}$) da radiação a 40 kV e 30 mA (BENINCA et al., 2008). A análise foi realizada a 20°C em um intervalo de ângulo 2θ de $3-40^\circ$ com um período de medição de escaneamento contínuo.

A cristalinidade relativa foi calculada com base na relação entre as áreas de pico e total usando os gráficos sem tratamento, evitando assim erros de leitura (NARA; KOMIYA, 1983).

4.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada no equipamento Tescan – VEGA 3 (Brno-Kohoutovice, CzechRepublic), com uma tensão de voltagem de 15kV e uma ampliação de 160x; 1000x; 3500x e 5000x partindo das amostras previamente metalizadas com uma fina camada de ouro conforme metodologia descrita para amidos (RATNAYAKE; JACKSON, 2007).

4.2.9 Digestibilidade *in vitro* do Amido

Para a digestibilidade das farinhas foi usado o método proposto por Englyst; Hudson e Englyst (2000). A digestão das farinhas de milho e mandioca foi baseada em um processo de hidrólise *in vitro* do amido. Em tubos de 50 mL foram adicionadas cerca de 900 mg de amostra, 50 mg de goma guar, cinco bolas de vidro e 20 mL tampão acetato 0,1M pH 5,2. Os tubos foram levados ao banho térmico a 37 °C por 5 min para estabilização de temperatura. Em seguida foram adicionados 5 mL de solução enzimática contendo α -amilase pancreática e amiloglucosidase, não tendo sido necessárias coletas de alíquotas para glicose livre, pois as amostras não possuem esta fração. Foram retiradas duas alíquotas de 0,250 mL de amostra após 20 minutos e 120 minutos de incubação a 37 °C, G20 e G120, respectivamente, e colocadas em tubos contendo 10 mL de etanol 66%. Os tubos foram centrifugados por 5 min (1000 *xg*). Foi retirada uma fração do sobrenadante e determinado a glicose pelo método de GOPOD.

Para determinação da glicose total (GT) foi usado o teste kit para amido total da MEGAZYME – Método AOAC 996.11.

Os valores obtidos para G20, G120 e GT foram utilizados para calcular amido total (AT), RDS, SDS e RS como segue:

$$AT = (GT) \times 0,9 \quad (3)$$

$$RDS = (G20) \times 0,9 \quad (4)$$

$$SDS = (G120 - G20) \times 0,9 \quad (5)$$

$$RS = AT - SDS \text{ ou } (GT - G120) \times 0,9 \quad (6)$$

Onde:

AT= Amido total

GT= Glicose Total

RDS = Amido de Rápida Digestão

SDS = Amido de lenta Digestão

RS = Amido Resistente

4.2.10 Análise Estatística

A diferença estatística foi avaliada por análise de variância (ANOVA), considerando-se o nível de significância estatística ($p < 0,05$). A homogeneidade de variâncias foi verificada pelo teste de Brown-Forsythe ($p \geq 0,05$). Os resultados dos procedimentos experimentais foram avaliados por análise de variância, seguido pelo teste de Fisher LSD. As correlações lineares entre as variáveis foram medidas e expressas pelo coeficiente de correlação de Pearson. Todas as análises estatísticas foram realizadas utilizando o software STATISTICA, versão 13.2 (Statsoft, Tulsa OK, EUA).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ROTULAGEM

Conforme Tabela 2, seguem as descrições encontradas nas embalagens das farinhas. Mesmo a legislação prevendo apenas a denominação de grupo, classe e tipo para as farinhas de mandioca, os fabricantes acrescentam outras denominações, tais como “subgrupo”, que não é um termo obrigatório.

As farinhas de mandioca estudadas possuem a mesma classificação, porém são visivelmente diferentes. A legislação brasileira (BRASIL, ano) é muito abrangente gerando um produto que varia muito conforme o fabricante que o produz, fato este também observado por Dias e Leonel (2006).

Para as farinhas de milho a legislação é mais abrangente ainda, existindo apenas uma breve descrição do que é a farinha de biju de milho e a não obrigatoriedade da adição de ácido fólico, mas sem estabelecer limites de aspectos como granulometria e composição para aceitação ou reprovação do produto (BRASIL, 2017).

Tabela 2 - Informações descritas nos rótulos das embalagens.

Amostra		Matéria	Classificação				Cidade
		Prima	Grupo	Subgrupo	Classe	Tipo	
1	MA1	Mandioca	Seca	-	Fina	1	União da Vitória - PR
2	MA2	Mandioca	Seca	Fina Beneficiada	Branca	1	Pomerode - SC
3	MA3	Mandioca	Seca	-	Fina	1	Campo Largo - PR
4	MA4	Mandioca	Seca	Fina Beneficiada	Amarela	1	Araruna - PR
5	MA5	Mandioca	Seca	-	Fina	1	Araruna - PR
6	MA6	Mandioca	Seca	-	Fina	1	Cianorte - PR
7	MA7	Mandioca	Seca	-	Fina	1	Sangã - SC
8	MA8	Mandioca	Seca	Extra Fina	Branca	1	Campo Alegre - SC
9	BMI1	Milho	Branca	-	-	-	Canoinhas - SC
10	BMI2	Milho	Amarela	-	-	-	Canoinhas - SC
11	BMI3	Milho	Amarela	-	-	-	Ivai - PR
12	BMI4	Milho	Amarela	-	-	-	Prudentópolis - PR
13	BMI5	Milho	Branca	-	-	-	Prudentópolis - PR
14	BMI6	Milho	Branca	-	-	-	Prudentópolis - PR
15	BMA1	Mandioca	Bijusada	-	-	Único	Paranavaí - PR
16	BMA2	Mandioca	Bijusada	-	-	Único	Garça - SP

As amostras avaliadas variaram na cor, estrutura e até mesmo na composição centesimal. Os resultados obtidos em laboratório não apresentaram total compatibilidade com o que foi apresentado nos rótulos, mas ainda assim tiveram uma coerência.

Na Tabela 3 estão as informações fornecidas pelo fabricante. Podemos destacar o quanto as informações são parecidas dentro do mesmo gênero de farinha. Farinhas de marcas diferentes apresentaram rótulos com tabelas iguais. É muito comum que empresas pequenas comprem rótulos com informações padronizadas sem realmente terem realizado uma análise em laboratório.

Mesmo que as empresas tenham realizado análises laboratoriais para a elaboração da tabela nutricional, a divergência de dados pode ter como fonte a variabilidade da matéria prima. Tanto a mandioca quanto o milho podem variar conforme a forma de cultivo, região, época do ano dentre outros fatores.

Tabela 3 - Informação Nutricional disponível nos rótulos (%).

	Amostras	Proteínas	Lipídios	Fibras	Carboidratos
1	MA1	1,8	0	10	78
2	MA2	1,8	0	1,8	86
3	MA3	1,6	0	1,8	86
4	MA4	1,4	0	7,4	90
5	MA5	1,2	0	6,6	88
6	MA6	1,6	0	1,8	88
7	MA7	1,2	0	6,6	88
8	MA8	1,8	0	1,8	86
9	BMI1	6	0	14	78
10	BMI2	6	4	14	78
11	BMI3	7	3,8	9,6	76
12	BMI4	7	3,8	9,6	76
13	BMI5	7	3,8	9,6	76
14	BMI6	7	3,8	9,6	76
15	BMA1	0	0	9	90
16	BMA2	1,2	0,4	6,6	90

5.2 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL

Os resultados para a composição centesimal em base seca das 16 farinhas estão descritos Tabela 4.

Tabela 4 - Composição Centesimal em base seca das farinhas.

Amostras		Umidade (%)	Cinzas (%)	Proteínas (%)	Lipídios (%)	Fibra Alimentar (%)	Amido Total (%)
1	MA1	6 ± 0,1 ^g	0,8 ± 0,1 ^e	1 ± 0 ^g	0,3 ± 0,1 ^{gfe}	3,6 ± 0,8 ^{cba}	94,8 ± 2,6 ^{ba}
2	MA2	4,6 ± 0,2 ^j	0,8 ± 0,1 ^{ed}	0,9 ± 0 ^h	0,3 ± 0,1 ^{hgf}	5,1 ± 0,2 ^{ba}	90,7 ± 1,9 ^{dc}
3	MA3	6,5 ± 0,1 ^f	0,7 ± 0,1 ^f	0,9 ± 0 ^h	0,6 ± 0,4 ^d	4,7 ± 0,3 ^{ba}	92,7 ± 3,1 ^{dcba}
4	MA4	6,6 ± 0,1 ^f	0,7 ± 0 ^f	0,9 ± 0 ^h	0,2 ± 0 ^{ihg}	5,6 ± 0,2 ^a	92,2 ± 4,6 ^{dcba}
5	MA5	10,9 ± 0,1 ^a	1 ± 0,1 ^{ba}	0,9 ± 0 ^h	0,1 ± 0,1 ^{ihg}	4,7 ± 0,2 ^{ba}	92,2 ± 3,7 ^{dcba}
6	MA6	9,4 ± 0,1 ^b	0,9 ± 0,1 ^c	0,9 ± 0 ^g	0 ± 0 ⁱ	5,1 ± 0,6 ^{ba}	91 ± 0,8 ^{dc}
7	MA7	7,6 ± 0,1 ^e	0,8 ± 0 ^{ed}	0,9 ± 0 ^h	0,1 ± 0 ^{ih}	4,7 ± 1,7 ^{ba}	92,4 ± 0,3 ^{dcba}
8	MA8	4,9 ± 0 ⁱ	0,9 ± 0,1 ^{cb}	0,9 ± 0 ^h	0 ± 0 ⁱ	5,2 ± 1,1 ^{ba}	90,7 ± 0,1 ^{dc}
9	BMI1	8 ± 0,1 ^d	0,3 ± 0 ^g	7,3 ± 0 ^b	2,7 ± 0,1 ^b	2,7 ± 0 ^{dcba}	86,9 ± 0,3 ^{fe}
10	BMI2	8,3 ± 0 ^c	0,7 ± 0 ^f	6,3 ± 0 ^e	4,1 ± 0,2 ^a	5,4 ± 0,3 ^{ba}	85,1 ± 3,4 ^f
11	BMI3	3,6 ± 0,1 ^l	0,3 ± 0,1 ^g	6,8 ± 0 ^c	1,1 ± 0 ^c	5,1 ± 6,7 ^{ba}	86,1 ± 0,7 ^{fe}
12	BMI4	3,5 ± 0,1 ^l	0,2 ± 0,1 ^{ih}	5,7 ± 0 ^f	0,5 ± 0 ^{fed}	1,1 ± 0,5 ^{dc}	91,2 ± 2,3 ^{dcba}
13	BMI5	3 ± 0,1 ^m	0,2 ± 0 ⁱ	6,5 ± 0,1 ^d	0,2 ± 0 ^{ihg}	0 ± 0,2 ^d	93,5 ± 1,1 ^{cba}
14	BMI6	4,5 ± 0 ^j	0,2 ± 0 ^h	7,8 ± 0,1 ^a	0,5 ± 0 ^{ed}	0 ± 0,5 ^d	89,7 ± 0,5 ^{ed}
15	BMA1	5,8 ± 0,1 ^h	0,9 ± 0 ^{dc}	0,9 ± 0 ^h	0 ± 0 ⁱ	1,5 ± 3,6 ^{dc}	95,8 ± 2,2 ^a
16	BMA2	3,9 ± 0 ^k	1 ± 0 ^a	0,8 ± 0 ⁱ	0,3 ± 0,1 ^{hg}	3,7 ± 1,2 ^{cba}	93,7 ± 0,3 ^{cba}
p-Brown-Forsythe**		0,96	0,92	0,07	0,2	0,45	0,12
p-Anova***		<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001

** Teste de Homogeneidade (Brown-Forsythe)

*** Análise de Variância obtida pelo teste de ANOVA.

**** Diferentes letras na mesma coluna representam diferença estatística nos resultados de acordo com o teste de Fisher LSD (p < 0,05).

Para as farinhas de mandioca o teor de umidade variou de 3,9 a 10,9 %, portanto, todas as farinhas apresentaram umidade dentro do que determina a legislação brasileira, um valor máximo de 13% (BRASIL, 2011). O que é um pouco abaixo dos valores encontrados em farinhas semelhantes estudadas em outros trabalhos que foi de 9 à 10 % (DIAS; LEONEL, 2006; SOUZA et al., 2008).

Algumas empresas fabricantes de farinha de mandioca possuem melhores condições técnicas para monitorar o processo. Essas empresas fazem a secagem em secadores contínuos, muito mais fáceis de controlar a umidade final. Enquanto outras fazem a secagem em “tachos” ou “chapas”, muitas vezes com um aquecimento direto a lenha, dificultando muito o controle de temperatura e da umidade final.

As farinhas de milho tiveram umidades que variaram de 3% a 8,3%. Em média, as farinhas de milho tiveram umidades mais baixas do que as de mandioca. Basicamente a diferença de umidade se dá por diferenças no processo, visto que nas farinhas de biju é preciso a formação do floco, o que exigem maior tempo de secagem e consequente diminuição da umidade.

O teor máximo de cinzas, estabelecido pela legislação, para as farinhas de mandioca é de 1,4% em base seca (BRASIL, 2011). Todas as farinhas encontravam-se dentro do permitindo, variado de 0,8% à 1%, e de acordo com o encontrado por outros autores (DIAS; LEONEL, 2006; SOUZA et al., 2008).

Quanto ao teor de amido, a legislação brasileira para farinhas de mandioca estabelece que as farinhas do tipo 1 tenham mais que 86%; o que foi atendido em todas as farinhas (BRASIL, 2011). Em média os valores estão dentro do que foi encontrado por Pereira e Leonel (2014) que foi de 92%.

Dentre as farinhas de milho podemos destacar a BMI1 e BMI2 pelos elevados teores de lipídios, proteínas e cinzas. Provavelmente as etapas anteriores que envolvem a remoção do pericarpo e do gérmen não foram tão eficientes, pois estas frações favoreceriam o aumento destes valores.

5.3 ANÁLISE DE COR

Segue na

Tabela 5, os valores encontrados para a cor instrumental das amostras avaliadas e o índice de brancura.

Tabela 5- Parâmetros de cor (L*, a* e b*) e índice de brancura para as farinhas de milho e mandioca.

Amostra		L*	a*	b*	Índice de Brancura
1	MA1	77,2 ± 2 ^{ed}	1,3 ± 0 ^j	8,8 ± 0,4 ^{kj}	75,5 ± 1,8 ^e
2	MA2	88,7 ± 0,6 ^a	1,7 ± 0,1 ⁱ	9,7 ± 0,2 ^{ji}	85 ± 0,4 ^a
3	MA3	83 ± 1 ^{cb}	1 ± 0 ^k	8,3 ± 0,6 ^k	81 ± 1,1 ^b
4	MA4	76,5 ± 0,2 ^e	5,3 ± 0 ^c	26,4 ± 0,1 ^d	64,2 ± 0,2 ^h
5	MA5	72,9 ± 3 ^f	2,7 ± 0,1 ^f	15,7 ± 0,4 ^g	68,6 ± 2,4 ^g
6	MA6	79,5 ± 0,5 ^d	3,4 ± 0,2 ^e	17,8 ± 0,2 ^f	72,6 ± 0,5 ^f
7	MA7	85,1 ± 0,4 ^{cb}	2,3 ± 0 ^g	15,1 ± 0,1 ^g	78,6 ± 0,3 ^{dc}
8	MA8	85,2 ± 1,3 ^b	1,7 ± 0 ⁱ	12,5 ± 0,1 ^h	80,6 ± 0,9 ^{cb}
9	BMI1	83,3 ± 1,4 ^{cb}	0,7 ± 0,1 ^l	15,5 ± 1,1 ^g	77,2 ± 1,1 ^{ed}
10	BMI2	71,9 ± 3,1 ^{gf}	6,5 ± 0,2 ^b	40,3 ± 0,6 ^b	50,4 ± 1,3 ^j
11	BMI3	69,6 ± 3,2 ^g	8,8 ± 0,1 ^a	45,1 ± 1,1 ^a	44,9 ± 1 ^k
12	BMI4	78,9 ± 0,2 ^{ed}	5,3 ± 0 ^c	38,6 ± 0,1 ^c	55,7 ± 0,1 ⁱ
13	BMI5	85,3 ± 0,3 ^b	0,2 ± 0 ^m	10,5 ± 0,4 ⁱ	81,9 ± 0,5 ^b
14	BMI6	82,5 ± 0,9 ^c	1,2 ± 0 ^j	15,1 ± 0,4 ^g	76,9 ± 0,4 ^{ed}
15	BMA1	76,9 ± 1,3 ^{ed}	3,8 ± 0,2 ^d	19,7 ± 1,7 ^e	69,4 ± 2,1 ^g
16	BMA2	73,3 ± 1,3 ^f	2,1 ± 0,1 ^h	14,9 ± 0,7 ^g	69,4 ± 1,4 ^g
p-Brown-Forsythe**		0,69	0,84	0,89	0,73
p-Anova***		<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001

** Teste de Homogeneidade (Brown-Forsythe)

*** Análise de Variância obtida pelo teste de ANOVA.

**** Diferentes letras na mesma coluna representam diferença estatística nos resultados de acordo com o teste de Fisher LSD (p < 0,05).

Nas farinhas de mandioca o parâmetro L* variou de 72,9 (MA5) a 88,7 (MA2). Segundo Pereira e Leonel (2014), fornos com temperaturas mais baixas produzem farinhas mais brancas, já fornos com carga menor de produto ou temperaturas mais altas produzem farinhas mais escuras por contado favorecimento das reações de Maillard.

Quanto ao índice de brancura, o maior valor entre as farinhas de mandioca foi de 85 e o menor foi de 64,2. Valores estes que tem uma relação direta com o

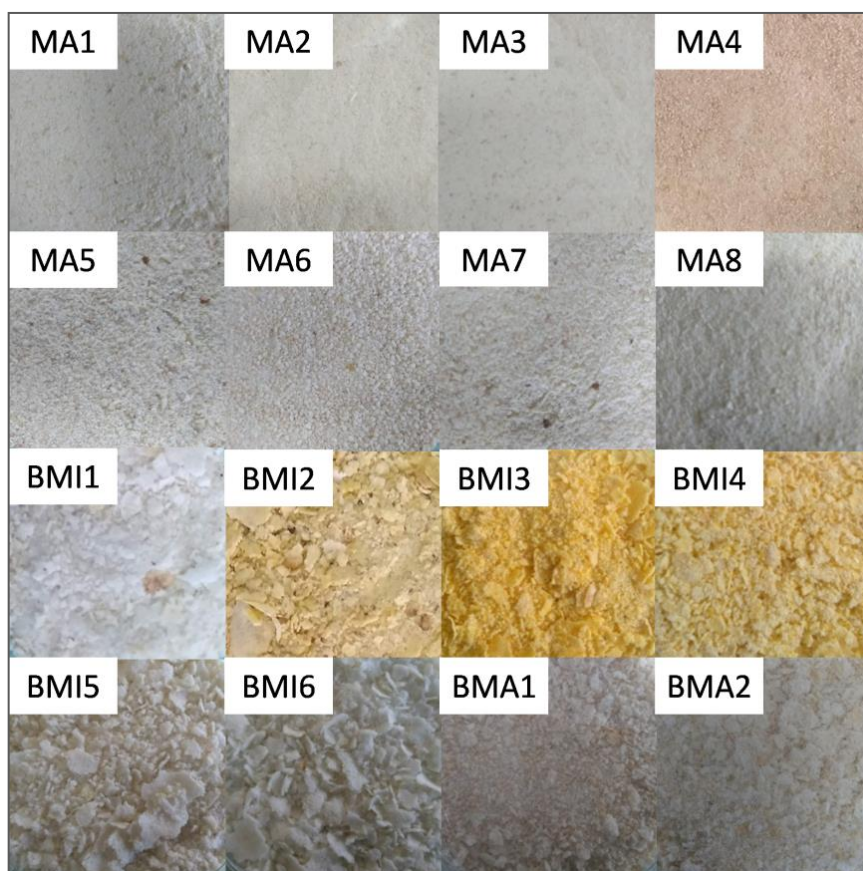
grau de torra da farinha e outros aspectos como a eficiência na etapa de descascamento. Se durante o descascamento a remoção da casca não for completa, esse resíduo é incorporado na farinha e a deixará mais escura.

Quanto ao parâmetro b^* , que tende para o amarelo, as farinhas de milho BMI2, BMI3, BMI4 tiveram os maiores valores por conta da matéria prima usada.

Depois do grupo das farinhas de milho a amostra mais amarela foi a MA4 que é uma farinha de mandioca com um processo adicional de torra, o que dá uma cor mais amarelada ao produto.

Em algumas regiões do Brasil, principalmente no norte, é comum o uso de corantes o que resulta em valores de b^* acima de 39 (DIAS; LEONEL, 2006). As farinhas de mandioca usadas não possuem adição de corante sendo sua coloração atribuída ao grau de torra. Na Figura 16 é possível observar visualmente as diferenças entre as farinhas.

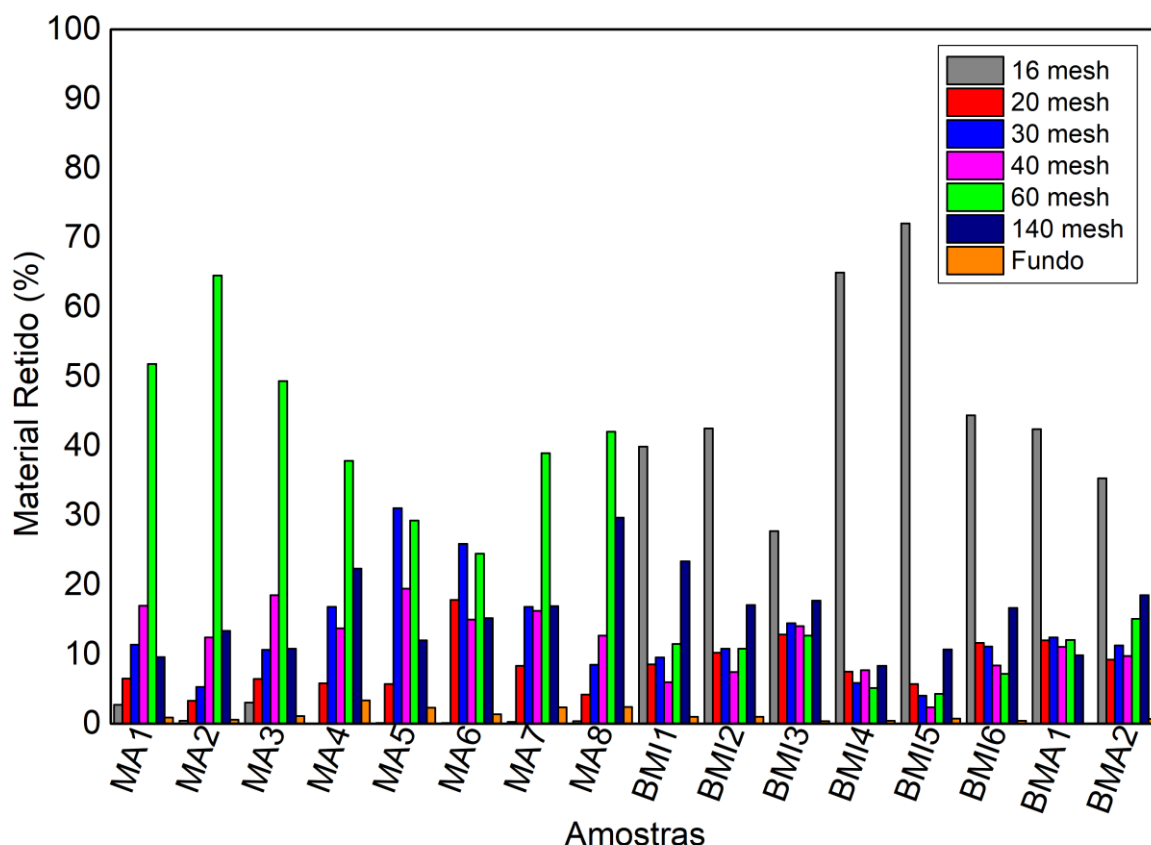
Figura 16 – Fotos das farinhas avaliadas



5.4 GRANULOMETRIA

O perfil granulométrico das farinhas está representado na Figura 17.

Figura 17 - Perfil granulométrico das farinhas de mandioca e milho.



Evidentemente as farinhas de milho biju (BM1, BM2, BM3, BM4, BM5 e BM6) apresentaram frações granulométricas maiores.

Considerando-se os processos de fabricação é possível entender que a variação na granulometria dentro do grupo das farinhas de mandioca vem de fontes diferentes do que a variação granulométrica das farinhas de milho

Basicamente o que afeta a granulometria final nas farinhas de mandioca é a abertura das peneiras usadas após a etapa de secagem. É comum uma mesma empresa fabricar farinhas mais finas e mais grossas, o processo segue unido até a etapa de secagem e com o peneiramento as farinhas são divididas e vendidas com apelos diferentes.

As farinhas de mandioca mais claras foram as que tiveram a presença de frações mais finas. Como já citado, processos de secagem com baixas temperaturas produzem farinhas mais claras, e também favorecem a preservação do amido na

sua forma nativa, já que não ocorreu a completa gelatinização do mesmo. Por não estar gelatinizado o amido não forma aglomerados, contribuindo para a formação de frações mais finas

Já para as farinhas de Bijú de milho o raciocínio é diferente, uma vez que após a secagem as farinhas de bijú não passam por peneiras. O tamanho do bijú terá mais relação com o quanto o mesmo é resistente a quebra.

A farinha BMI5 teve 71,94% do seu material retido na peneira número 16, sendo essa amostra a farinha com as maiores placas de bijú. Esta farinha é a amostra com menos umidade dentre todas testadas, 2,98%. Provavelmente durante a etapa de secagem do bijú o material foi seco por mais tempo formando uma massa mais dura, a qual, ao ser quebrado para o empacotamento forma bijús de tamanhos maiores que não se quebraram durante o transporte.

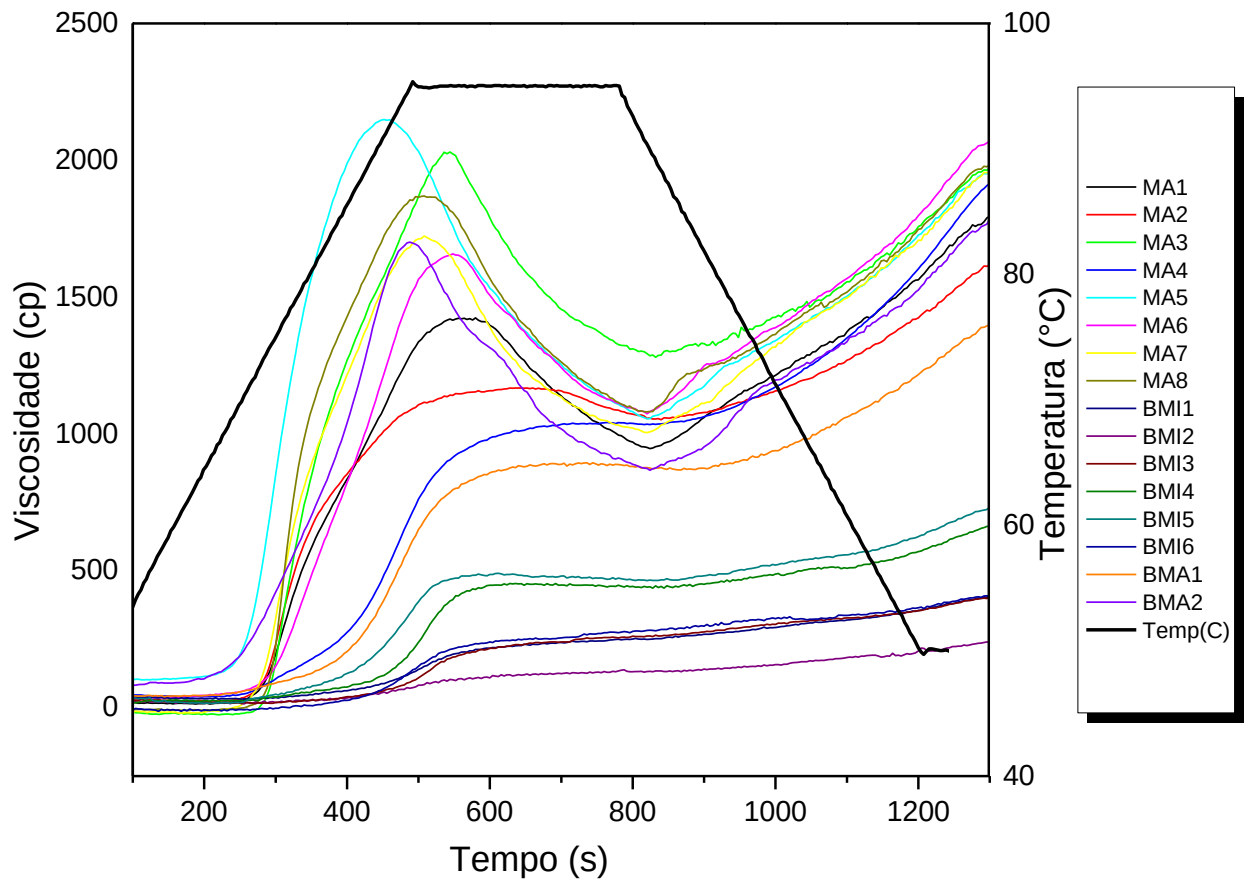
Analisando os resultados como um todo é possível mais uma vez observar como há variabilidade das farinhas mesmo sendo classificadas como iguais pela legislação.

5.5 PROPRIEDADES DE PASTA

Durante a análise de RVA uma suspensão de farinha em água é aquecida. Os grânulos de amido incham, aumentando a viscosidade do meio. Após o seu inchamento máximo os grânulos rompem, diminuindo a viscosidade. Em seguida o equipamento resfria a pasta já formada, isso faz a viscosidade aumentar novamente por conta da saída da água de dentro da estrutura.

As farinhas exibiram perfis de viscosidade conforme Figura 18.

Figura 18 - Perfil viscoamilográfico das farinhas de mandioca e milho



As farinhas biju, que começam com a letra “B” na codificação, apresentaram gráficos mais achatados, o amido dessas amostras já gelatinizou no processo de fabricação, por isso os gráficos não apresentaram o comportamento padrão da formação de um pico de viscosidade.

Já as farinhas de mandioca do grupo seca (MA1 ao MA8) apresentaram picos com viscosidades maiores do que as farinhas de biju, mostrando a presença de amido cru, que ainda tinha a capacidade de inchar e aumentar a viscosidade do meio.

Destas amostras, a amostra MA4, foi a que obteve os menores parâmetros de viscosidade. Justamente esta farinha apresentou o menor índice de brancura. Podemos dizer que no geral as farinhas mais claras, tiveram gráficos com maiores viscosidades, por conta da presença de amido cru, reforçando a ideia que a cor destas farinhas relaciona-se com a etapa da torra.

5.6 ABSORÇÃO DE ÁGUA/ÓLEO E SOLUBILIZAÇÃO

Na Tabela 6 estão relacionados os valores para absorção de água e óleo.

Tabela 6 - Valores de absorção de água/óleo e solubilização em água para as farinhas de mandioca e milho

Amostra		Absorção de Água (%)	Absorção de Óleo (%)	Solubilização em Água (%)
1	MA1	372 ± 9 ^g	226 ± 1 ^b	3 ± 0 ^{dcb}
2	MA2	355 ± 21 ^{hg}	215 ± 1 ^b	4 ± 1 ^{ba}
3	MA3	303 ± 1 ⁱ	155 ± 88 ^c	2 ± 0 ^{edc}
4	MA4	504 ± 18 ^b	202 ± 10 ^{cb}	3 ± 0 ^{ba}
5	MA5	430 ± 2 ^e	230 ± 17 ^b	3 ± 2 ^{cb}
6	MA6	396 ± 16 ^f	218 ± 6 ^b	3 ± 0 ^{cba}
7	MA7	338 ± 12 ^H	225 ± 8 ^b	4 ± 0 ^a
8	MA8	353 ± 24 ^{hg}	235 ± 7 ^b	3 ± 0 ^{dcb}
9	BMI1	418 ± 4 ^{fe}	239 ± 5 ^b	2 ± 0 ^{fed}
10	BMI2	398 ± 4 ^f	243 ± 8 ^b	3 ± 0 ^{cb}
11	BMI3	464 ± 1 ^c	334 ± 8 ^a	2 ± 0 ^{fed}
12	BMI4	516 ± 1 ^b	346 ± 11 ^a	1 ± 0 ^{fe}
13	BMI5	460 ± 3 ^{dc}	314 ± 7 ^a	1 ± 0 ^f
14	BMI6	438 ± 5 ^{ed}	336 ± 1 ^a	0 ± 0 ^f
15	BMA1	502 ± 2 ^b	351 ± 5 ^a	0 ± 0 ^f
16	BMA2	540 ± 6 ^a	361 ± 12 ^a	3 ± 0 ^{cba}
p-Brown-Forsythe**		0,47	0,61	0,57
p-Anova***		<0,0001	<0,0001	<0,0001

** Teste de Homogeneidade (Brown-Forsythe)

*** Análise de Variância obtida pelo teste de ANOVA.

**** Diferentes letras na mesma coluna representam diferença estatística nos resultados de acordo com o teste de Fisher LSD (p < 0,05).

Quanto mais gelatinizado um amido mais solúvel ele é, pois já ocorreu a abertura das duplas hélices tornando a entrada de água na estrutura muito mais fácil, como consequência amidos mais gelatinizados absorvem mais água. Portanto quanto mais severo o processo de cocção, maiores serão os valores de absorção de água.

Mesmo as farinhas de biju possuindo uma granulometria maior, e conseqüente relação superfície/volume menor, do que as farinhas finas, as farinhas na apresentação biju tiveram uma capacidade de absorção de água maior do que as demais. Questões como o grau de gelatinização de amido e teor de fibras sobrepuseram a relação superfície/volume das amostras.

Os resultados de absorção de óleo acompanharam os resultados de absorção de água pelos mesmos fatores.

Quanto aos resultados de solubilização em água, observou-se que as farinhas com maior granulometria foram as com menores valores de solubilização. Provavelmente por conta das características do produto, que é mais gelatinizado e compacto, não sendo tão fácil a liberação de fragmentos para a água. Já as farinhas do grupo “seca”, visivelmente tinham partículas flutuando na água após a centrifugação feita durante a análise, certamente material fibroso da estrutura da mandioca, por isso os maiores valores foram para este grupo de amostras.

5.7 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Os valores encontrados para o DSC estão representados na Tabela 7 e na Figura 19.

O ΔH medido durante os testes de calorimetria exploratória diferencial, traduz a energia necessária para a completa gelatinização do material. Quanto mais gelatinizado o amido das farinhas, menos energia é necessária para atingir a completa gelatinização, ou seja, quanto menor o ΔH mais gelatinizado estava a amostra.

O ΔH nos dá uma excelente noção sobre como o processo atuou no amido das farinhas. De um lado temos as farinhas na apresentação biju, com os menores valores de ΔH , mostrando que durante a fabricação o amido foi quase totalmente gelatinizado. E contrastando com os resultados da farinha de biju, temos as farinhas do grupo seca que apresentaram valores bem maiores de ΔH , mostrando que o seu processo de fabricação preserva o amido na sua forma nativa, ponto de interesse no atual trabalho, pois o amido na forma nativa é um tipo de amido resistente.

Tabela 7- Parâmetros da análise calorimétrica exploratória (DSC).

Amostras		T ₀	T _p	T _c	ΔH
1	MA1	64,7 ± 0,1 ^h	71,2 ± 0,3 ^{fed}	76,8 ± 1,3 ^f	3,7 ± 0,4 ^b
2	MA2	64,5 ± 0,3 ^h	70,1 ± 0,1 ^f	75,8 ± 0,4 ^g	3,4 ± 0,2 ^c
3	MA3	65,4 ± 0,1 ^g	70,8 ± 0 ^{fe}	77,5 ± 0,1 ^e	5,5 ± 0,1 ^a
4	MA4	68,1 ± 0,5 ^c	74,3 ± 0,2 ^{ba}	82,9 ± 0,4 ^a	2,3 ± 0,2 ^d
5	MA5	67,2 ± 0,3 ^{ed}	72,9 ± 0,1 ^{dc}	78,6 ± 0,2 ^d	0,9 ± 0,1 ^{gf}
6	MA6	69,6 ± 0,4 ^a	75 ± 0,1 ^a	79,7 ± 0,5 ^c	0,6 ± 0,1 ^{ih}
7	MA7	65,8 ± 0,2 ^g	72,1 ± 0 ^{edc}	81,3 ± 0,1 ^b	1,7 ± 0,2 ^e
8	MA8	67,1 ± 0 ^{ed}	71,9 ± 0,1 ^{fedc}	78,5 ± 0,2 ^d	3,6 ± 0,1 ^{cb}
9	BMI1	67,9 ± 0,1 ^c	75 ± 0,1 ^a	82,7 ± 0,4 ^a	0,9 ± 0,1 ^{gf}
10	BMI2	68,6 ± 0,1 ^b	75,1 ± 0 ^a	83,3 ± 0,1 ^a	1 ± 0,1 ^{gf}
11	BMI3	62,9 ± 0 ⁱ	67,6 ± 0,2 ^g	74,8 ± 0,6 ^h	0,7 ± 0 ^{hg}
12	BMI4	66,9 ± 0,3 ^e	71,9 ± 2,1 ^{fedc}	80,8 ± 0,3 ^b	1 ± 0,1 ^{gf}
13	BMI5	67,4 ± 0,6 ^d	70,3 ± 4,2 ^{fe}	80,7 ± 0,6 ^b	0,9 ± 0,1 ^{gf}
14	BMI6	66,4 ± 0,1 ^f	73,5 ± 0,1 ^{cba}	80,9 ± 0,1 ^b	1 ± 0,1 ^f
15	BMA1	65,7 ± 0 ^g	67,9 ± 0 ^g	73 ± 0 ⁱ	0,3 ± 0 ⁱ
16	BMA2	62,2 ± 0 ^j	71 ± 0 ^{fed}	78,9 ± 0,2 ^d	0,5 ± 0 ^{ih}
p-Brown-Forsythe**		0,44	0,12	0,66	0,23
p-Anova***		<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001

** Teste de Homogeneidade (Brown-Forsythe)

*** Análise de Variância obtida pelo teste de ANOVA.

**** Diferentes letras na mesma coluna representam diferença estatística nos resultados de acordo com o teste de Fisher LSD (p < 0,05).

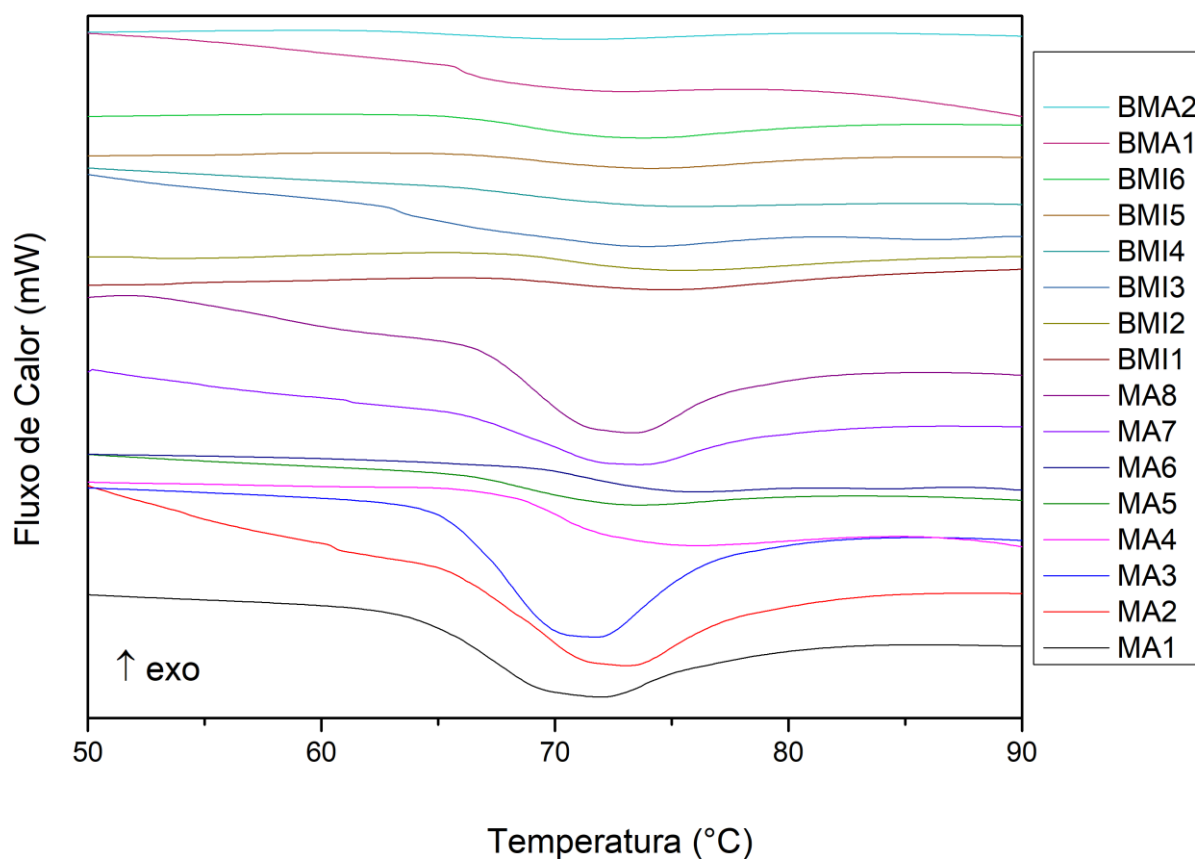
As farinhas na apresentação “biju” tiveram em geral maiores valores para T₀, T_p e T_c. Shujun Wang et al. (2016) explicaram em seu estudo que ao aquecer amidos em uma presença maior de água e em maiores temperaturas, cristalitos de amido menos estáveis se fundem e durante o protocolo de DSC, os cristalitos mais estáveis que permanecem requerem maior entrada de energia, levando a maiores temperaturas de transição.

Outro aspecto apresentado é o de que a ruptura dos cristalitos de amido aumenta a quantidade de regiões amorfas. Como a água entra preferencialmente nas regiões amorfas dos grânulos de amido, a entrada de água é prolongada, levando a uma maior T_o , T_p e T_c . Os autores ainda ressaltam que o ΔH diminuiu a medida que relação água / amido aumentou.

A farinha BMA1 não apresentou uma endoterma perceptível, mostrando que é uma farinha em que o amido está completamente gelatinizado.

Todos os resultados de DSC foram perfeitamente coerentes com outras análises, como o padrão de raio-x, por exemplo.

Figura 19 – Endotermas obtidas por DSC das farinhas de mandioca e de milho.



5.8 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os padrões de difração de raios X e cristalinidade relativa das farinhas diferiram significativamente conforme Figura 20 e a Tabela 8 mostram. Observando-se os difratogramas de raios X, organizados conforme a porcentagem de cristalinidade, é possível notar que quanto menor a cristalinidade relativa, menos evidente ficaram os picos característicos dos amidos nativos das farinhas de milho e de mandioca.

As farinhas de mandioca apresentaram um padrão de difração de tipo A, em que os picos mais intensos foram em 15, 17, 18 e 23 ° 2 θ , que é característico de matrizes como mandioca, em linha com trabalho anterior (DOS SANTOS et al., 2018a). Zhu (2014) relatou que todo o amido de mandioca exibe padrões do tipo A ou C.

As farinhas MA3, MA2, MA7, MA1 e MA8 visivelmente têm seu pico mais acentuado e, conseqüentemente, maiores cristalinidades relativas, variando de 34,36% a 27,87%.

Figura 20 - Os padrões de difração de raios X

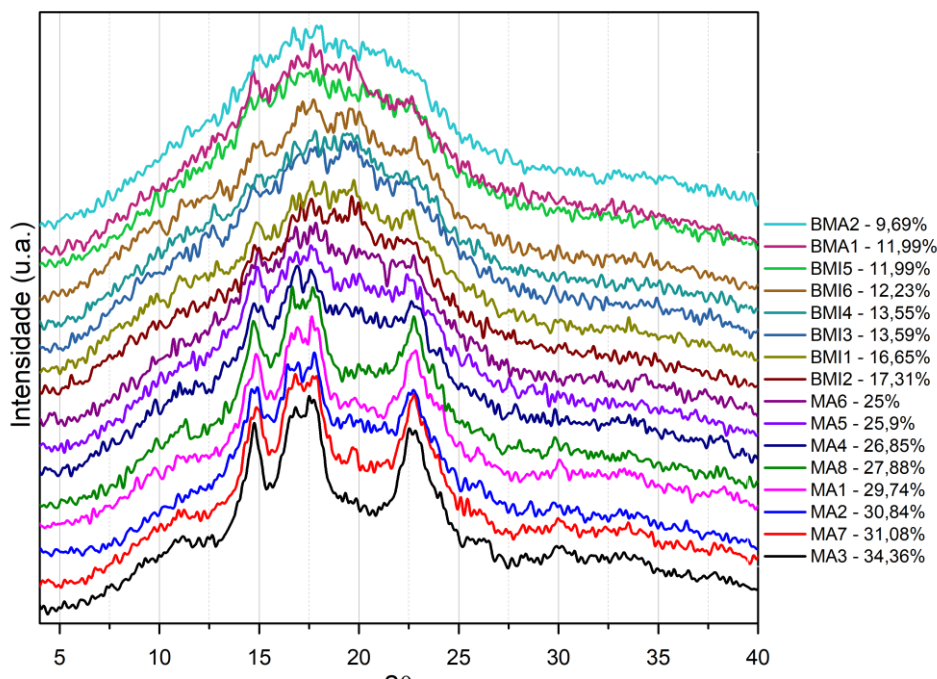


Tabela 8 - Cristalinidade Relativa das farinhas de mandioca e de milho.

	Amostra	% Cristalinidade Relativa			
1	MA1	29,74	±	0,49	c
2	MA2	30,84	±	0,35	b
3	MA3	34,36	±	0,55	a
4	MA4	26,85	±	0,01	e
5	MA5	25,9	±	0,28	f
6	MA6	25	±	0,84	g
7	MA7	31,08	±	1,39	b
8	MA8	27,88	±	0,63	d
9	BMI1	16,65	±	0,31	h
10	BMI2	17,31	±	0,2	h
11	BMI3	13,59	±	0,23	i
12	BMI4	13,55	±	0,1	i
13	BMI5	11,99	±	0,01	j
14	BMI6	12,23	±	0,13	j
15	BMA1	11,99	±	0,01	j
16	BMA2	9,69	±	0,1	k
p-Brown-Forsythe**		0,09			
p-Anova***		<0,0001			

**Teste de Homogeneidade (Brown-Forsythe).

***Análise de Variância obtida pelo teste de ANOVA.

****Diferentes letras na mesma coluna representam diferença estatística nos resultados de acordo com o teste de Fisher LSD ($p < 0,05$).

Nas farinhas de mandioca MA4 e MA5 os picos ficaram mais sutis, com valores de cristalinidade relativa de 26,85% e 25,90%, respectivamente. Nas farinhas BMA1 e BMA2 os picos praticamente desapareceram indicando que ambas foram convertidas em estruturas amorfas, provavelmente por terem uma fração maior de amido gelatinizado, as mesmas apresentando valores de cristalinidade relativa de 11,98% e 9,68%, respectivamente.

Dos Santos et al. (2018a) em seu estudo com amido de mandioca, compararam a cristalinidade relativa do amido na forma nativa com amidos que passaram por processos de secagem por *spray-drying* e por extrusão. Foram observadas cristalinidades de 35,57% para o amido na forma nativa, 26,50% para os secos por *spray-drying* e de 0% para o material extrusado. Isso demonstra

claramente que processos que favorecem a gelatinização do amido diminuem a cristalinidade do mesmo.

Em comparação com os resultados encontrados, no pior cenário, as farinhas de mandioca passaram por processos que não foram tão drásticos como uma extrusão, pois mesmo que BMA1 e BMA2 tenham menor valor de cristalinidade, ele não é zero, ou seja, mesmo que pouco estas farinhas ainda preservaram alguma parte cristalina de sua estrutura, em outras palavras, estas farinhas preservaram um pouco de amido não gelatinizado.

As farinhas que apresentaram picos bem aparentes, por outro lado, têm valores de cristalinidade muito próximos aos do amido na forma nativa, mostrando que seus processos permitiram a preservação de parte de seu amido na forma nativa. Isso vai de encontro com os resultados apresentados até aqui.

As farinhas de milho também não apresentam picos evidentes por conta do processo usado na fabricação da farinha de biju que gelatinizam boa parte do amido. Fu et al. (2012) ao avaliar a gelatinização parcial de amidos de milho sob diferentes temperaturas, constataram que em temperaturas mais elevadas de cozimento, os picos não eram evidentes como quando se analisou amido na forma nativa.

Não foi possível uma identificação precisa dos picos em 15, 17, 18 e 23 ° 2 θ , que caracterizam o padrão do tipo A que é o do milho. O que pode ser observado é o leve aparecimento de um pico a 20,0 (2 θ) na amostra BMI2, que está associado ao complexo amilose-lipídio. Dentre as farinhas de milho esta é a com maior teor de lipídios, 4,1%, seguida da BMI1 que tem 2,7%, e as demais farinhas de milho possuem apenas 0,17% à 1,15%. A formação de complexo não foi possível nas demais farinhas por conta do baixo teor de lipídios. O complexo amilose-lipídio dificulta a digestão do amido, e é classificado como amido resistente do tipo “V”, sendo extremamente relevante, para o atual trabalho, o seu aparecimento em uma amostra.

5.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As imagens das farinhas de mandioca e milho estão na Figura 21. O amido nativo de mandioca apresentou predominantemente grânulos redondos e côncavo-convexos, com poucas depressões.

A farinha com maior teor de amido resistente foi a MA3, que apresenta amidos na forma nativa e parcialmente gelatinizados, o que é evidenciado pelo aspecto enrugado demonstrando que os grânulos incharam e durante o resfriamento reduziram de tamanho. A mesma observação foi feita por Dos Santos et al. (2018b), que submeteram amidos de mandioca a processos de secagem por *spray-drying*.

Assim como a amostra MA3, também apresentaram uma boa quantidade de amido nativo as farinhas MA1, MA2 e MA8. Todas com boas quantidades de RS.

Observando apenas o grupo das farinhas de mandioca do tipo fina, verificou-se que a amostra MA6 não apresentou o mesmo aspecto que as demais. Esta amostra em particular apresenta algumas frações gelatinizadas misturadas com grânulos nativos. Esta amostra apresentou valores mais baixos de RS, porém maiores valores de SDS.

Em contraste com os dois tipos de comportamento de amostras apresentados até aqui, a BMA1 se difere. Esta farinha apresentou a completa desintegração dos grânulos e formação de um gel homogêneo. A mesma não apresentou RS e tem o maior valor de RDS.

Em linhas gerais as farinhas de mandioca do grupo seca (AM1 à MA7) , apresentaram estruturas com os grânulos mais íntegros. As farinhas de biju (BM1 ao BM6), apresentaram um material mais gelatinizado.

Enquanto o processo das farinhas MA1, MA2, entre outras envolve a secagem de uma massa de mandioca ralada e prensada, as farinhas que são biju precisam de mais tempo e temperatura para a formação da lâmina/flocos, o que explica o maior grau de gelatinização.

Figura 21 - Imagens de MEV para as farinhas de mandioca e milho

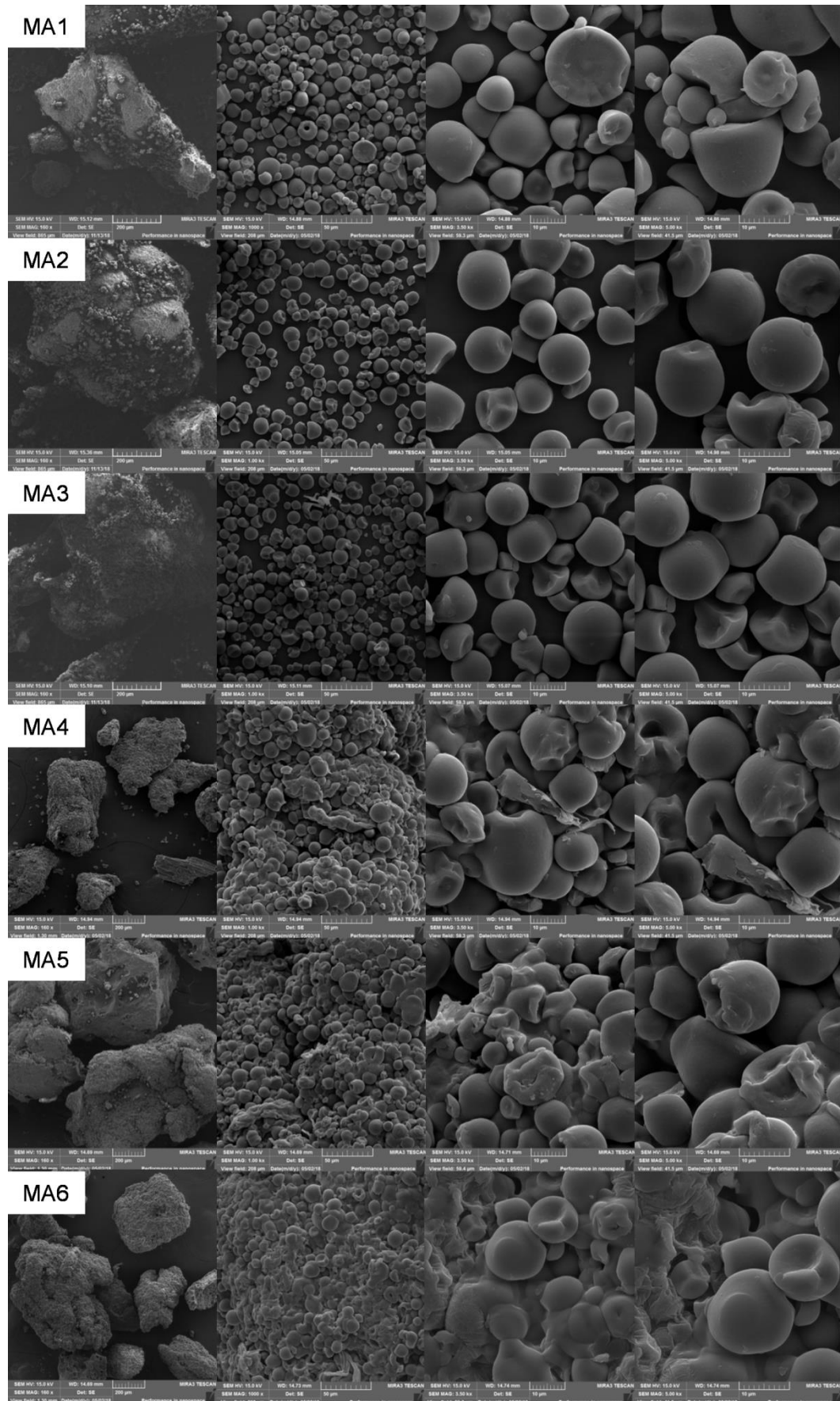


Figura 22 - Imagens de MEV para as farinhas de mandioca e milho

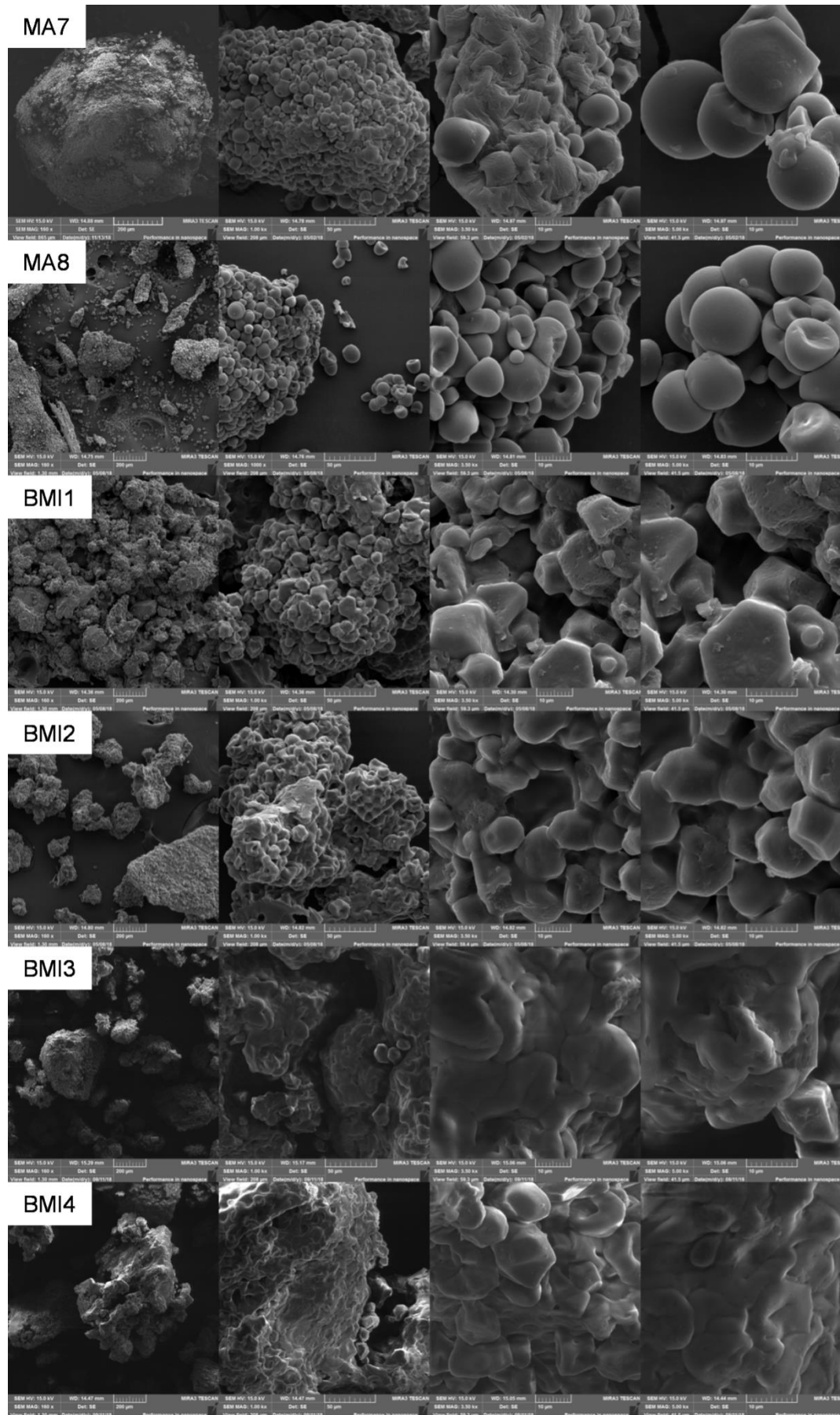
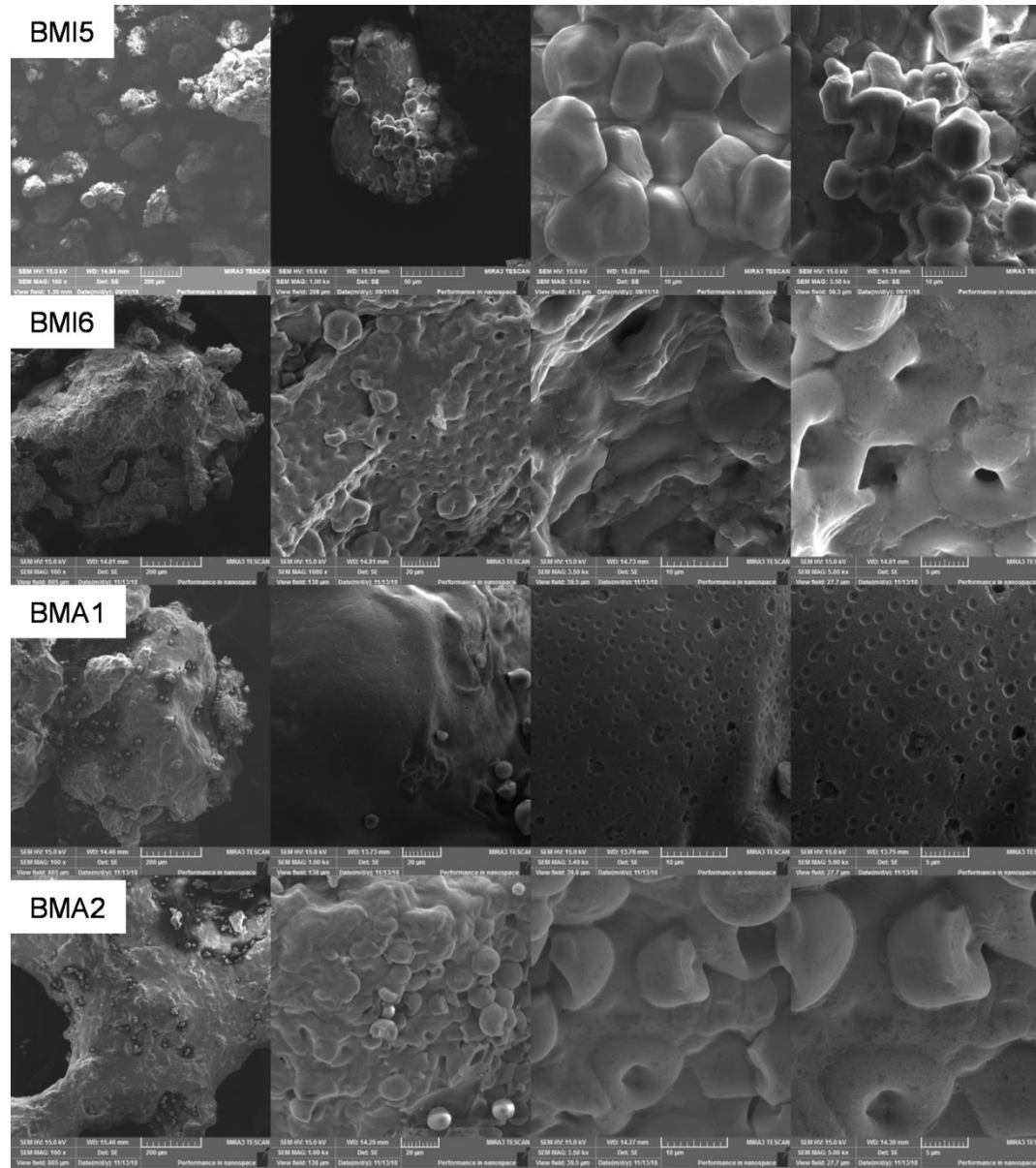


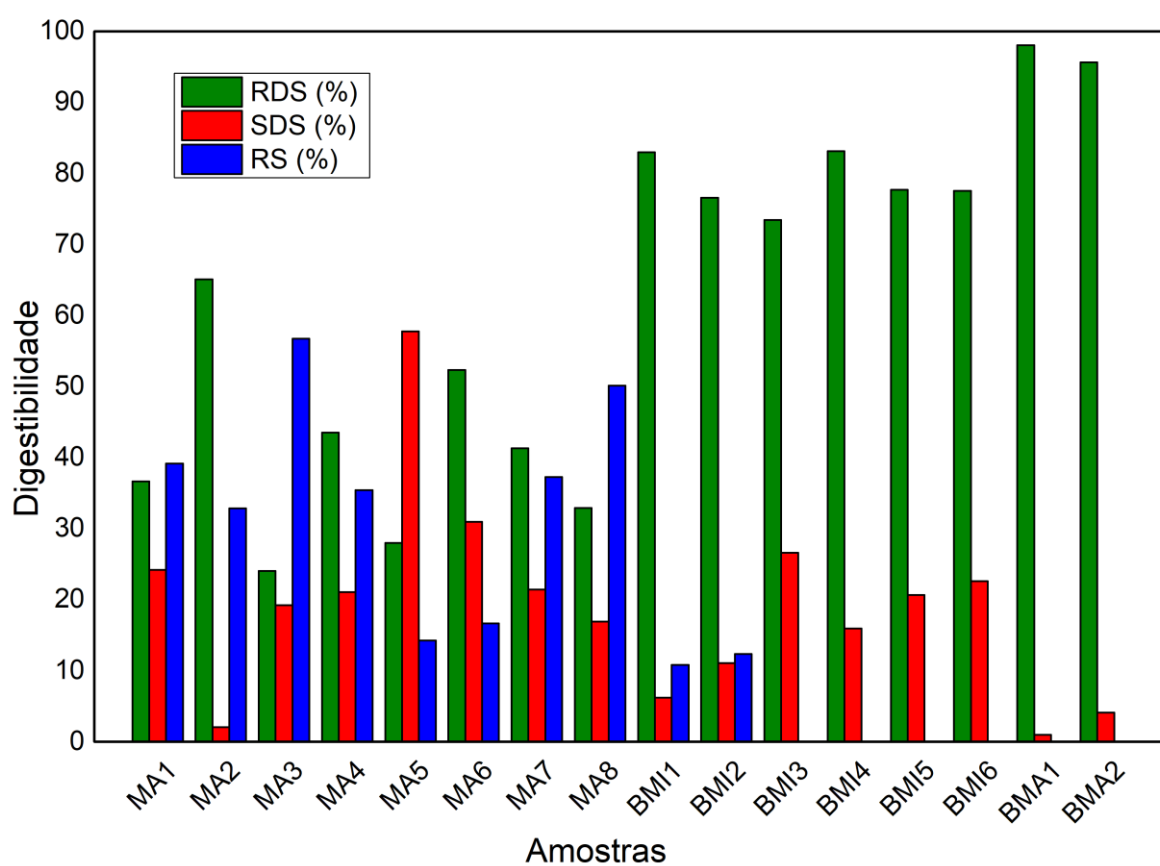
Figura 23 - Imagens de MEV para as farinhas de mandioca e milho



5.10 DIGESTIBILIDADE

Os resultados da digestibilidade *in vitro* do amido das amostras de farinhas de mandioca e de milho são apresentados na Figura 24. As frações RDS, SDS e RS são apresentadas para todas as amostras.

Figura 24 - Digestibilidade das farinhas de mandioca e milho.



Para facilitar a compreensão dos resultados, foi feita correlação de Pearson entre os dados conforme Tabela 9.

Tabela 9 – Correlação entre Parâmetros avaliados e valores de RDS, SDS e RS.

Parâmetro	RDS	SDS	RS
RDS	1	-0,61	-0,83
SDS	-0,61	1	0,07
RS	-0,83	0,07	1
Umidade (%)	-0,45	0,49	0,24
Cinzas (%)	-0,41	0,09	0,46
Proteínas (%)	0,53	-0,09	-0,60
Lipídios (%)	0,30	-0,25	-0,19
Fibra (%)	-0,57	0,18	0,60
L*	-0,18	-0,28	0,41
a*	0,20	0,08	-0,30
b*	0,35	0,01	-0,44
Índice de Brancura	-0,31	-0,12	0,46
Absorção Água	0,68	-0,13	-0,77
Absorção Óleo	0,81	-0,25	-0,85
Solubilização em Água	-0,50	0,11	0,56
% Cristalinidade Relativa	-0,89	0,27	0,93
T ₀	-0,19	0,25	0,06
T _p	-0,19	0,20	0,11
T _c	-0,03	0,08	-0,02
ΔH	-0,69	-0,05	0,90
16 mesh	0,80	-0,34	-0,78
*20 mesh	0,37	0,05	-0,49
30 mesh	-0,43	0,75	0,02
40 mesh	-0,77	0,53	0,61
60 mesh	-0,72	0,05	0,87
140 mesh	-0,10	-0,14	0,24
Fundo	-0,70	0,44	0,58
Média de Pico de Viscosidade	-0,71	0,35	0,64
Média de Viscosidade mínima	-0,66	0,19	0,70
Média de Quebra	-0,64	0,45	0,49
Média de Viscosidade Final	-0,66	0,24	0,66
Média de Setback	-0,63	0,29	0,59
Média de Tempo de Pico	0,54	-0,38	-0,41
Média de Temperatura de Pasta	0,60	-0,22	-0,61

*Significativo para p <0.05.

Observou-se uma correlação de 0,80 entre o RDS e o material retido em 16 mesh. Só apresentaram material retido nesta abertura as farinhas do tipo “Biju”, logo, podemos afirmar que as farinhas na forma “Biju” foram as que tiveram os maiores valores de RDS.

Kendall, Esfahani e Jenkins (2010) relatam como a granulometria afeta os valores de digestibilidade, por conta da relação volume/área superficial. Farooq et al. (2018) verificaram que a digestibilidade foi mais rápida em farinhas de arroz com granulometria menor.

Quanto menor o tamanho de uma partícula, maior para a ação de enzimas em relação ao volume de massa a ser hidrolisado. A expectativa era de que farinhas com granulometrias mais finas teriam um digestibilidade mais rápida, o que não aconteceu.

Certamente se avaliássemos a mesma farinha com diferentes graus de moagem, teríamos valores coerentes com o que a literatura menciona. Mas quando se trata de farinhas que passaram por processos diferentes de fabricação, outros fatores têm mais impacto.

As farinhas de biju tiveram maior granulometria, porém foram as com menores valores de cristalinidade relativa, ΔH e pico de viscosidade. Foi observada uma forte correlação entre estes valores e a presença de RS. Sendo 0,93 entre o RS e a cristalinidade relativa; 0,90 entre o RS e o ΔH ; 0,64 entre o RS e o pico de viscosidade.

Demonstrando que o grau de gelatinização do amido tem um grande impacto na sua digestão. O amido resistente basicamente está nas estruturas helicoidais da região cristalina do amido. Durante a gelatinização, a entrada de água na estrutura faz com que as hélices se abram favorecendo a ação de enzimas digestoras (LIU et al., 2018)

Além dos dados de difração de raios X, DSC e RVA que mostraram que os valores de RS são mais altos em amostras com a presença de amido não gelatinizado, as imagens de MEV mostraram que as farinhas com maior quantidade de grânulos intactos tiveram maiores valores de RS.

As farinhas com aparente gelatinização tiveram maior RDS, como é o caso da biju de mandioca, BMA1 e BMA2. Quando comparamos suas imagens com as demais farinhas de mandioca vemos claramente que as farinhas na forma biju possuem uma massa totalmente fundida, fruto do processo de gelatinização. Farinhas com condição intermediária apresentaram elevados valores de SDS.

Outro indício da presença de amido na forma nativa é a presença de frações com granulometria muito fina. Foi verificada uma correlação de 0,87 entre a quantidade de material retido na peneira de 80 mesh e a quantidade de amido resistente.

Em resumo, tiveram uma digestão mais rápida as farinhas com menor cristalinidade relativa e consequente desaparecimento dos picos característicos no raio x, as com valores de ΔH menores, as que tiveram uma alta absorção de água e as que apresentaram imagens de MEV com aparente destruição do formato característico dos grânulos de amido. Todos estes resultados vão de encontro com o que a literatura menciona (DOS SANTOS et al., 2018a, 2018b; LIU et al., 2018).

As fibras tiveram uma correlação de 0,60 em relação ao RS presente nas amostras, porém, entre amostras com uma mesma quantidade de fibras tiveram maiores valores de RS aquelas que tinham maior cristalinidade, já para amostras com igual cristalinidade a mudança no valor de RS não foi tão significativa quando se notava um valor de fibras diferente.

As farinhas em que o processo de gelatinização não ocorreu de forma mais drástica as fibras conseguiram reter parte do amido nativo em sua estrutura gerando maiores valores de RS, mas isso ocorreu até certo ponto, depois da gelatinização o amido foi digerido independente da presença das fibras.

Até aqui temos uma distinção clara entre os resultados obtidos entre as farinhas na forma biju, com digestibilidade mais rápida, e as farinhas de mandioca do grupo seca, com digestibilidade mais lenta. São processos diferentes, e como na elaboração das farinhas de biju as temperaturas são maiores, encontramos farinhas mais gelatinizadas e que são mais rapidamente digeridas.

Dentro destes dois grupos temos algumas singularidades. Olhando os resultados obtidos para as farinhas de mandioca do grupo seca, a cristalinidade explicou a digestibilidade até um certo ponto, amostras com valores de cristalinidade estatisticamente iguais, apresentaram diferentes graus de digestibilidade, por exemplo, no caso das farinhas MA2 e MA7, com 30,84% e 31,01%, respectivamente.

Zhang, Dhital e Gidley (2015) citam que a cristalinidade pode explicar a digestibilidade de um amido, mas ela não é o único fator, pois a porosidade do grânulo, por exemplo, pode afetar os resultados.

O parâmetro b^* não teve uma relação direta com a presença de RDS por conta da característica singular de algumas amostras.

As duas farinhas de mandioca com menor teor de amido resistente, MA6 e MA5 são a segunda e terceira farinha com maior b^* . A cor mais amarelada destas farinhas deve-se, possivelmente, a um processo com temperaturas mais elevadas, o que gelatiniza o amido, e diminui a presença de amido na forma nativa, que é associado ao RS (MARTÍNEZ; ROMÁN; GÓMEZ, 2018).

A amostra MA4 que é a amostra com o maior valor de b^* , foi para o outro extremo da situação, conforme citado quanto maiores as temperatura usadas mais gelatinizado é o amido e menor é o RS, mas no caso dela o processo foi tão agressivo que o material cozido formou pequenas estruturas densas e de difícil solubilização e consequente digestão, e mesmo com um b^* maior esta amostra teve elevados resultados de RS.

A digestibilidade foi mais lenta para aquelas que apresentaram maiores teores de umidade, mesmo algumas destas farinhas mostrando indícios de uma torra mais acentuada como o parâmetro b^* maior, elas ainda tiveram uma umidade final maior, dando a entender que a umidade final tem relação com outros fatores além da temperatura e tempo de torra.

Como citado, a mandioca é ralada, prensada e então seca; quanto maior a granulometria que sai dessa etapa de secagem menos água é retirada, como consequência o produto seca na presença de uma maior quantidade de água o que favorece a gelatinização.

Aristizábal, García e Ospina (2017) citam um processo de obtenção da farinha de mandioca em que o corte é feito em lâminas (raspas) que são secas e moídas, mas no presente trabalho as farinhas usadas passam por um processo onde a mandioca é ralada ao invés de ser cortada em lascas e ainda passa por uma prensa para a remoção de água, antes de ser seca em forno contínuo ou rotativo com elevada temperatura, evidentemente muita água é retirada antes da secagem.

A retirada excessiva de água durante a prensagem gera uma maior quantidade de resíduos e uma diminuição de rendimento; em processo com a possibilidade de controle deste fator, menos água é retirada da massa de mandioca gerando produtos com uma umidade final maior. A presença de mais água durante a etapa de torra favorece a gelatinização do amido (GUO et al., 2018).

Por isso é possível afirmar que farinhas de mandioca mais escuras e com maiores umidades de forma geral apresentam uma digestibilidade mais rápida do que farinhas mais claras e umidades finais menores, por conta da quantidade de água presente no processo e das temperaturas usadas.

A MA5 apresentou muitas semelhanças com a MA6 (teor de fibras, cristalinidade, composição centesimal). Porém, a MA5 apresentou o maior SDS de todas as farinhas e MA6 não. O único ponto de distinção entre as duas foi a viscosidade, o que justifica o valor de SDS, pois muito se fala da pouca mobilidade da alfa amilase em meios mais viscosos o que deixa a digestão mais lenta (MA et al., 2018).

A resposta para esta viscosidade alta e consequente maior SDS, estaria no fato de que a MA6 apresentou 17,84% de material na peneira de 20, e a MA5 apresentou 5,71%. As duas farinhas deram indícios de um processo com alto grau de gelatinização (baixo RS, cristalinidade relativa mais baixa). As duas teriam em sua composição amido de fácil acesso para ação hidrolítica da alfa amilase, porém a MA6 disponibilizou isso em partículas grandes que foram sendo hidrolisadas e a MA5 disponibilizou de forma mais diluída no meio, aumentando sua viscosidade e gerando uma situação menos favorável para a alfa amilase.

Com base no que foi explanado, podemos afirmar que farinhas com o amido mais gelatinizado quando possuem granulometria mais fina nos dão valores maiores de SDS, por conta do aumento da viscosidade do meio. Mas, quando comparamos essa farinha com uma amostra que não teve o amido tão gelatinizado ela certamente terá menos RS.

Das farinhas de mandioca a MA2 tem um dos menores SDS, e um valor razoável de RS. Uma explicação para esta característica é a de que uma parte da farinha estaria bem gelatinizada e alguns poucos grânulos de amido na forma nativa estão aderidos nessa massa gelatinizada, esta farinha em particular é uma das mais finas e a expectativa era a de que ela apresentasse um RDS baixo, o que não aconteceu, mostrando que as características a nível microscópico sobrepõe aspectos macroscópicos no que se refere a digestibilidade.

Observando as farinhas de biju, especificamente as de milho, podemos dividi-las em dois grupos, as que têm RS e as que não têm. As farinhas BMI1 e BMI2 apresentaram RS ao passo que as outras de milho não.

As imagens de MEV no aumento de 5000x mostram grânulos com a sua forma nativa mais preservada. Estas duas amostras foram as únicas que tiveram umidades maiores dentre as farinhas de biju de milho, dando a entender que a etapa de secagem foi mais breve o que favoreceu a preservação de amido na forma nativa e consequente aparecimento de RS. Além disso, a cristalinidade relativa foi maior, o que demonstra uma gelatinização menor do amido.

Chama a atenção a composição, principalmente da BMI2, que possui maiores valores de cinzas e lipídios, indicando a presença de gérmen e pericarpo, o que aumentaria a presença do RSI, amido resistente inacessível preso nas paredes celulares de cereais.

Outro ponto é o aparecimento de um leve pico a 20,0 (2 θ) na amostra BMI2, que está associado ao complexo amilose-lipídio que é o amido resistente do tipo V.

Analisando conjuntamente os resultados de todas as amostras, foi possível dividir as farinhas em quatro grupos:

1° - Farinhas que tiveram a maior parte de seu amido gelatinizado, fato que pode ser observado nas imagens de MEV e apresentaram os maiores valores de RDS.

2° - Farinhas que tiveram seu amido parcialmente gelatinizado, formando porções mistas de amido nativo e gelatinizado, criando condições nas quais o amido ficou bem inacessível. Este é o caso de MA3 e MA1, observando-se isso no aumento de 3500x. Estas farinhas têm uma digestibilidade mais lenta, e maior RS.

3° - Farinhas intermediárias com uma parte gelatinizada, mas nas quais os grânulos de amido não ficaram inacessíveis e sim aderidos na superfície de frações gelatinizadas, criando farinhas com um alto RS e SDS baixo, como é o caso da MA2.

4° - Farinhas que pela combinação dos fatores granulometria e grau de gelatinização favorecem a formação de SDS.

As porções de RS têm uma forte relação com a quantidade de amido nativo presente nas farinhas.

Com os resultados obtidos foi possível observar grande variação de qualidade entre as farinhas de milho e mandioca. Souza et al. (2008) também verificaram grande variabilidade de qualidade em farinhas de mandioca produzidas no Acre, enquanto Dias e Leonel (2006) verificaram como a grande variação de qualidade entre farinhas de mandioca de diferentes regiões do Brasil.

Não existem muitos estudos mostrando a variabilidade das farinhas da região Sul do Brasil e como as farinhas de biju de milho se diferenciam. O presente trabalho elucidou essa questão mostrando como é grande a variação físico-química, estrutural e de digestibilidade.

Os resultados apontaram para uma grande variação das farinhas mesmo as produzidas em localidades próximas, mostrando que o processo de fabricação de um produtor para outro é muito singular e tem grande consequência no produto final, sobrepondo outros fatores como teor de fibra e tipo da matéria prima.

6 CONCLUSÕES

Com o presente trabalho foi possível concluir que as características microscópicas (MEV) se sobrepõe a aspectos físico-químicos no que se refere a digestibilidade.

Mais do que a granulometria, teor de fibras e tipo de matéria prima, as variáveis do processo de fabricação que podem favorecer a formação de farinhas mais ou menos gelatinizadas têm muito mais influência na digestibilidade.

As farinhas de mandioca mais claras apresentam uma digestibilidade mais lenta do que farinhas mais amareladas e com umidade final maior, por conta da quantidade de água presente no processo e das temperaturas usadas na secagem.

O consumo das farinhas de mandioca, principalmente aquelas com as características citadas, se feito da forma que é apresentada comercialmente, sem o uso para a elaboração de pirão, mingaus, mas sim como acompanhamento, pode ser uma boa fonte de amido resistente, podendo proporcionar ao indivíduo benefícios à saúde.

REFERÊNCIAS

- ALESSI, M. O.; RAUPP, D. DA S.; GARDINGO, J. R. Caracterização do processamento da farinha de milho biju para o aproveitamento dos subprodutos. **PUBLICATIO UEPG: Ciências Exatas e da Terra, Ciências Agrárias e Engenharias**, v. 9, n. 2, p. 31–39, 2003.
- ALONSO, R.; AGUIRRE, A.; MARZO, F. Effects of extrusion and traditional processing methods on antinutrients and in vitro digestibility of protein and starch in faba and kidney beans. **Food Chemistry**, v. 68, n. 2, p. 159–165, 2000.
- ALVIM, I. D.; SGARBIERI, V. C.; CHANG, Y. K. Desenvolvimento de farinhas mistas extrusadas à base de farinha de milho, derivados de levedura e caseína. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, n. 2, p. 170–176, 2002.
- AOAC. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. In: **Official Methods of Analysis**. 16^a ed. Arlington: AOAC, 1995.
- AOAC. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. In: **Official Methods of Analysis**. 17^a ed. Gaithersburg: AOAC, 2000.
- ARISTIZÁBAL, J.; GARCÍA, J. A.; OSPINA, B. Harina de yuca refinada en panificación: Una revisión. **Ingeniería e Investigación**, v. 37, n. 1, p. 25–33, 2017.
- BERGAMASCHI, H.; MATZENAUER, R. **O MILHO E O CLIMA**. Porto Alegre: Emater/RS-Asca, 2014.
- BIRT, D. F.; BOYLSTON, T.; HENDRICH, S.; JANE, J. LIN; HOLLIS, J.; LI, L.; MCCLELLAND, J.; MOORE, S.; PHILLIPS, G. J.; ROWLING, M.; SCHALINSKE, K.; SCOTT, M. P.; WHITLEY, E. M. Resistant starch: Promise for improving human health. **American Society for Nutrition**, v. 4, n. March, p. 587–601, 2013.
- BORGES, M. D. F.; FUKUDA, W. M. G.; ROSSETTI, A. G. Avaliação de variedades de mandioca para consumo humano. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 37, n. 11, p. 1559–1565, 2002.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA. Instrução normativa nº 52, de 7 de novembro de 2011. Regulamento Técnico da Farinha de Mandioca. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, n. Brasil, DF, 2011.
- BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA DIRETORIA COLEGIADA. RESOLUÇÃO Nº 150, DE 13 DE ABRIL DE 2017. Enriquecimento das farinhas de trigo e de milho com ferro e ácido fólico. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, n. Brasil, DF, p. nº 73, Seção 1, pág. 37, 2017.
- CAI, L.; SHI, Y.-C. Preparation, structure, and digestibility of crystalline A- and B-type aggregates from debranched waxy starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 105, p. 341–350, 2014.

CAMPOS, R.; KELLY, C.; COHEN, O. **Efeito do Processo de Fabricação da Farinha de Mandioca**. 1. ed. Belém, PA: Embrapa Amazônia Oriental, 2006. v. 267

CHEN, M. H.; BERGMAN, C. J.; MCCLUNG, A. M.; EVERETTE, J. D.; TABIEN, R. E. Resistant starch: Variation among high amylose rice varieties and its relationship with apparent amylose content, pasting properties and cooking methods. **Food Chemistry**, v. 234, p. 180–189, 2017.

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

CUMMINGS, J. H.; ENGLYST, H. N. Measurement of starch fermentation in the human large intestine. **Canadian Journal of Physiology and Pharmacology**, v. 69, n. 1, p. 121–129, 1991.

DAIUTO, É. R.; CEREDA, M. P.; CARVALHO, L. J. C. B. Características e propriedades do amido extraído de camadas do tecido da raiz de mandioca cv. Mico (Manihot esculenta Crantz). **Brazil Journal Food Technol**, v. 5, p. 217–223, 2002.

DEMIATE, I. M.; WOSIACKI, G.; CEREDA, M. P.; MESTRES, C. Características viscoamilográficas de amidos de mandioca quimicamente modificados. **Publicatio UEPG: Ciências Exatas e da Terra, Ciências Agrárias e Engenharias**, v. 11, n. 1, p. 7–17, 2005.

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

DENARDIN, V. F.; KOMARCHESKI, R. **FARINHEIRAS DO BRASIL: Tradição, cultura e perspectivas da Produção Familiar de Farinha de Mandioca**. 1. ed. Matinhos: UFPR Litoral, 2015.

DHITAL, S.; SHRESTHA, A. K.; GIDLEY, M. J. Relationship between granule size and in vitro digestibility of maize and potato starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 2, p. 480–488, 2010.

DIAS, L. T.; LEONEL, M. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE FARINHAS DE MANDIOCA DE DIFERENTES LOCALIDADES DO BRASIL. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 30, p. 692–700, 2006.

DOS SANTOS, T. P. R.; FRANCO, C. M. L.; DEMIATE, I. M.; LI, X. H.; GARCIA, E. L.; JANE, J. LIN; LEONEL, M. Spray-drying and extrusion processes: Effects on morphology and physicochemical characteristics of starches isolated from Peruvian carrot and cassava. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 118, p. 1346–1353, 2018a.

DOS SANTOS, T. P. R.; FRANCO, C. M. L.; DO CARMO, E. L.; JANE, J.; LEONEL, M. Effect of spray-drying and extrusion on physicochemical characteristics of sweet potato starch. **Journal of Food Science and Technology**, 2018b.

ENGLYST, H. N.; KINGMAN, S. M.; CUMMINGS, J. H. Classification and measurement of nutritionally important starch fractions. **European Journal of Clinical Nutrition**, v. 46, p. 33–50, 1992.

ENGLYST, O. N.; HUDSON, G. J.; ENGLYST, H. N. Starch analysis in food. In: R. A. MEYERS (Red.). . **Encyclopedia of analytical chemistry**. 1. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2000. p. 4246–4262.

EZEOGU, L. I.; DUODU, K. G.; TAYLOR, J. R. N. Effects of endosperm texture and cooking conditions on the in vitro starch digestibility of sorghum and maize flours. **Journal of Cereal Science**, v. 42, n. 1, p. 33–44, 2005.

FALADE, K. O.; ONYEOZIRI, N. F. Effects of Cultivar and Drying Method on Color, Pasting and Sensory Attributes of Instant Yam (*Dioscorea rotundata*) Flours. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 3, p. 879–887, 2012.

FANCELLI, A. L.; ALVES, L. R. A.; ALMEIDA, R. E. M. DE. A cadeia produtiva do milho. **Revista Visão Agrícola**, v. 13, p. 176, 2015.

FAROOQ, A. M.; LI, C.; CHEN, S.; FU, X.; ZHANG, B.; HUANG, Q. Particle size affects structural and in vitro digestion properties of cooked rice flours. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 118, p. 160–167, 15 Okt 2018.

FORESTI, M. L.; WILLIAMS, M. DEL P.; MARTÍNEZ-GARCÍA, R.; VÁZQUEZ, A. Analysis of a preferential action of α -amylase from *B. licheniformis* towards amorphous regions of waxy maize starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, p. 80–87, Feb 2014.

FU, Z.-Q.; WANG, L.-J.; LI, D.; ADHIKARI, B. Effects of partial gelatinization on structure and thermal properties of corn starch after spray drying. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, p. 1319–1325, 2012.

FUENTES-ZARAGOZA, E.; SÁNCHEZ-ZAPATA, E.; SENDRA, E.; SAYAS, E.; NAVARRO, C.; FERNÁNDEZ-LÓPEZ, J.; PÉREZ-ALVAREZ, J. A. Resistant starch as prebiotic: A review. **Starch/Stärke**, v. 63, n. 7, p. 406–415, 2011.

GRABITSKE, H. A.; SLAVIN, J. L. Low-Digestible Carbohydrates in Practice. **Journal of the American Dietetic Association**, v. 108, n. 10, p. 1677–1681, 2008.

GUO, P.; YU, J.; WANG, S.; WANG, S.; COPELAND, L. Effects of particle size and water content during cooking on the physicochemical properties and in vitro starch digestibility of milled durum wheat grains. **Food Hydrocolloids**, v. 77, n. 29, p. 445–453, 2018.

GUPTA, R.; GIGRAS, P.; MOHAPATRA, H.; GOSWAMI, V. K.; CHAUHAN, B. Microbial α -amylases: a biotechnological perspective. **Process Biochemistry**, v. 38, n. 11, p. 1599–1616, Jun 2003.

HILL, C. **Starch in food - Structure, function and applications**. 6. ed. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2005. v. 52

HSU, C.-L.; CHEN, W.; WENG, Y.-M.; TSENG, C.-Y. Chemical composition, physical properties, and antioxidant activities of yam flours as affected by different drying methods. **Food Chemistry**, v. 83, p. 85–92, 2003.

IAL. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. In: **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. 3. ed. São Paulo: IMESP, 2008. p. 42–43.

JACOBS, H.; DELCOUR, J. A. Hydrothermal modifications of granular starch, with retention of the granular structure: A Review. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, n. 8, p. 2895–2905, Aug 1998.

JANE, J. L.; WONG, K. S.; MCPHERSON, A. E. Branch-structure difference in starches of A and B-type x-ray patterns revealed by their naegeli dextrans. **Carbohydrate Research**, v. 300, n. 3, p. 219–227, 1997.

JENKINS, P. J.; DONALD, A. M. Gelatinisation of starch: A combined SAXS/WAXS/DSC and SANS study. **Carbohydrate Research**, v. 308, n. 1–2, p. 133–147, 1998.

KAHRAMAN, K.; KOKSEL, H.; NG, P. K. W. Optimisation of the reaction conditions for the production of cross-linked starch with high resistant starch content. **Food Chemistry**, v. 174, p. 173–179, 2015.

KENDALL, C. W.; ESFAHANI, A.; JENKINS, D. J. The link between dietary fibre and human health. **Food hydrocolloids**, v. 24, p. 42–48, 2010.

KINGMAN, S. M.; ENGLYST, H. N. The influence of food preparation methods on the in-vitro digestibility of starch in potatoes. **Food Chemistry**, v. 49, n. 2, p. 181–186, 1994.

KNUTSON, C. A.; KHOO, U.; CLUSKEY, J. E.; INGLETT, G. E.; REGIONAL, N. Variation in enzyme digestibility and gelatinization behavior of corn starch granule fractions. **Cereal Chemistry**, v. 89, n. 6, p. 512–515, 1982.

LAGARES, L. M.; ANDRADE, L. M. DE; PEREIRA, F. DO A.; LEITE, E. J. **Iniciando um pequeno grande negócio agroindustrial: processamento da mandioca**. 1. ed. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2003.

LEHMANN, U.; ROBIN, F. Slowly digestible starch - its structure and health implications: a review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 18, n. 7, p. 346–355, 2007.

LIN, H. V.; FRASSETTO, A.; KOWALIK, E. J.; NAWROCKI, A. R.; LU, M. M.; KOSINSKI, J. R.; HUBERT, J. A.; SZETO, D.; YAO, X.; FORREST, G.; MARSH, D. J. Butyrate and propionate protect against diet-induced obesity and regulate gut hormones via free fatty acid receptor 3-independent mechanisms. **PLoS ONE**, v. 7, n. 4, p. 1–9, 2012.

LIU, G.; GU, Z.; HONG, Y.; CHENG, L.; LI, C. Structure, functionality and applications of debranched starch: A review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 63, p. 70–79, 2017.

LIU, H.; CORKE, H.; RAMSDEN, L. Functional properties and enzymatic digestibility of cationic and cross-linked cationic ae, wx, and normal maize starch. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, n. 7, p. 2523–2528, 1999.

LIU, X.; MU, T.; SUN, H.; ZHANG, M.; CHEN, J.; FAUCONNIER, M. L. Influence of different hydrocolloids on dough thermo-mechanical properties and in vitro starch digestibility of gluten-free steamed bread based on potato flour. **Food Chemistry**, v. 239, n. June 2003, p. 1064–1074, 2018.

MA, Y.-S.; PAN, Y.; XIE, Q.-T.; LI, X.-M.; ZHANG, B.; CHEN, H.-Q. Evaluation studies on effects of pectin with different concentrations on the pasting, rheological and digestibility properties of corn starch. **Food Chemistry**, v. 274, p. 319–323, 2018.

MARTÍNEZ, M. M.; ROMÁN, L.; GÓMEZ, M. Implications of hydration depletion in the in vitro starch digestibility of white bread crumb and crust. **Food Chemistry**, v. 239, p. 295–303, 2018.

MATTOS, P. L. P. DE; BEZERRA, V. S. Cultivo da Mandioca para o Estado do Amapá. **Embrapa Mandioca e Fruticultura**, v. 2, 2003.

NARA, S.; KOMIYA, T. Studies on the Relationship Between Water-saturated State and Crystallinity by the Diffraction Method for Moistened Potato Starch. **Starch/Staerke**, v. 35, n. 12, p. 407–410, 1983.

O'DEA, K.; SNOW, P.; NESTEL, P. Rate of starch hydrolysis in vitro as a predictor of metabolic responses to complex carbohydrate in vivo. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 34, n. 10, p. 1991–1993, 1981.

OVANDO-MARTÍNEZ, M.; OSORIO-DÍAZ, P.; WHITNEY, K.; BELLO-PÉREZ, L. A.; SIMSEK, S. Effect of the cooking on physicochemical and starch digestibility properties of two varieties of common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) grown under different water regimes. **Food Chemistry**, v. 129, n. 2, p. 358–365, 2011.

PAES, M. C. D. Circular Técnica 75 - Aspectos físicos, químicos e tecnológicos do grão de milho. **EMBRAPA**, v. 75, p. 1–6, Des 2006.

PARADA, J.; AGUILERA, J. M. In vitro digestibility and glycemic response of potato starch is related to granule size and degree of gelatinization. **Journal of Food Science**, v. 74, n. 1, p. 1–5, 2009.

PEI-LING, L.; XIAO-SONG, H.; QUN, S. Effect of high hydrostatic pressure on starches: A review. **Starch/Staerke**, v. 62, n. 12, p. 615–628, 2010.

PEREIRA, B. L. B.; LEONEL, M. Resistant starch in cassava products. **Food Science and Technology**, v. 34, n. June, p. 298–302, 2014.

PIACQUADIO, P.; DE STEFANO, G.; SCIANCALEPORE, V. The effect of heating at subgelatinisation temperatures on enzymatic digestibility of corn starch. **Starch/Staerke**, v. 52, p. 345–348, 2000.

RATNAYAKE, W. S.; JACKSON, D. S. A new insight into the gelatinization process of native starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, n. 4, p. 511–529, 2007.

RODRIGUES, J. P. DE M.; CALIARI, M.; ASQUIERI, E. R. Caracterização e análise sensorial de biscoitos de polvilho elaborados com diferentes níveis de farelo de mandioca. **Ciência Rural**, v. 41, n. 12, p. 2196–2202, 2011.

SAJILATA, M. G.; SINGHAL, R. S.; KULKARNI, P. R. Resistant starch - A review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 5, n. 1, p. 1–17, 2006.

SARAWONG, C.; SCHOENLECHNER, R.; SEKIGUCHI, K.; BERGHOFER, E.; NG, P. K. W. Effect of extrusion cooking on the physicochemical properties, resistant starch, phenolic content and antioxidant capacities of green banana flour. **Food Chemistry**, v. 143, p. 33–39, 2014.

SHARMA, A.; YADAV, B. S. Resistant starch: Physiological roles and food applications. **Food Reviews International**, v. 24, n. 2, p. 193–234, 2008.

SHRESTHA, A. K.; BLAZEK, J.; FLANAGAN, B. M.; DHITAL, S.; LARROQUE, O.; MORELL, M. K.; GILBERT, E. P.; GIDLEY, M. J. Molecular, mesoscopic and microscopic structure evolution during amylase digestion of maize starch granules. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 1, p. 23–33, 2012.

SHUJUN WANG; XIU ZHANG; SHUO WANG; LES COPELAND. Changes of multi-scale structure during mimicked DSC heating reveal the nature of starch gelatinization. **Scientific Reports**, v. 6, 2016.

SOUZA, J. M. L. DE; NEGREIROS, J. R. D. S.; ÁLVARES, V. D. S.; LEITE, F. M. N.; SOUZA, M. L. DE; REIS, F. S.; FELISBERTO, F. Á. V. Variabilidade físico-química da farinha de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 4, p. 907–912, 2008.

VAN DER MERWE, B.; ERASMUS, C.; TAYLOR, J. R. N. African maize porridge: A food with slow in vitro starch digestibility. **Food Chemistry**, v. 72, n. 3, p. 347–353, 2001.

WANG, S.; BLAZEK, J.; GILBERT, E.; COPELAND, L. New insights on the mechanism of acid degradation of pea starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 3, p. 1941–1949, 2012.

WANG, S.; WANG, S.; GUO, P.; LIU, L.; WANG, S. Multiscale structural changes of wheat and yam starches during cooking and their effect on *in vitro* enzymatic digestibility. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 65, n. 1, p. 156–166, 2017.

WANG, S.; COPELAND, L. Molecular disassembly of starch granules during gelatinization and its effect on starch digestibility: a review. **Food & Function**, v. 4, n. 11, p. 1564, 2013.

WANG, S. H.; FERNANDES, S. M.; CABRAL, L. C.; ARAUJO, F. B. Absorção de gordura, solubilidade e propriedades espumantes dos extratos hidrossolúveis desidratados de arroz e soja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 20, n. 2, p. 187–191, Aug 2000.

WANG, X.; CHANG, L.; TONG, Z.; WANG, D.; YIN, Q.; WANG, D.; JIN, X.; YANG, Q.; WANG, L.; SUN, Y.; HUANG, Q.; GUO, A.; PENG, M. Proteomics profiling reveals carbohydrate metabolic enzymes and 14-3-3 proteins play important roles for starch accumulation during cassava root tuberization. **Scientific Reports**, v. 6, p. 19643, 2016.

XIE, X.; LIU, Q. Development and physicochemical characterization of new resistant citrate starch from different corn starches. **Starch/Staerke**, v. 56, n. 8, p. 364–370, 2004.

XU, J.; FAN, X.; NING, Y.; WANG, P.; JIN, Z.; LV, H.; XU, B.; XU, X. Effect of spring dextrin on retrogradation of wheat and corn starch gels. **Food Hydrocolloids**, v. 33, n. 2, p. 361–367, 2013.

ZHANG, B.; DHITAL, S.; GIDLEY, M. J. Densely packed matrices as rate determining features in starch hydrolysis. **Trends in Food Science & Technology**, v. 43, p. 18–31, 2015.

ZHU, F. Composition, structure, physicochemical properties, and modifications of cassava starch Fan. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p. 456–480, 2014.