

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ REITORIA DE PESQUISA E PÓS GRADUAÇÃO
MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

MARIANE DE PAULA BORSATO

**AMIDO DE TRIGO MOURISCO (*FAGOPYRUM ESCULENTUM*): OBTENÇÃO,
MODIFICAÇÃO POR TRATAMENTO COM CALOR E BAIXA UMIDADE E
CARACTERIZAÇÃO**

PONTA GROSSA

2019

MARIANE DE PAULA BORSATO

**AMIDO DE TRIGO MOURISCO (*FAGOPYRUM ESCULENTUM*): OBTENÇÃO,
MODIFICAÇÃO POR TRATAMENTO COM CALOR E BAIXA UMIDADE E
CARACTERIZAÇÃO**

Dissertação apresentada como requisito para
obtenção do título de mestre em Ciência e
Tecnologia de Alimentos da Universidade
Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Profº. Dr. Egon Schnitzler

PONTA GROSSA

2019

B738 Borsato, Mariane de Paula
Amido de trigo mourisco (*Fagopyrum esculentum*): obtenção, modificação por tratamento com calor e baixa umidade e caracterização / Mariane de Paula Borsato. Ponta Grossa, 2019.
59 f.

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

Orientador: Prof. Dr. Egon Schnitzler.

1. Análise térmica. 2. Amido. 3. Modificação física. 4. Rva. 5. Dsc. I. Schnitzler, Egon. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ciências e Tecnologia de Alimentos. III.T.

CDD: 664

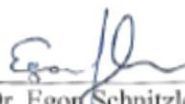
TERMO DE APROVAÇÃO

MARIANE DE PAULA BORSATO

AMIDO DE TRIGO MOURISCO (*FAGOPYRUM ESCULENTUM*): OBTENÇÃO, MODIFICAÇÃO POR TRATAMENTO COM CALOR E BAIXA UMIDADE E CARACTERIZAÇÃO

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:

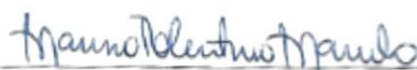
Orientador:



Prof. Dr. Egon Schnitzler - UEPG - PR



Prof. Dr. Tiago André Denk Colman - UFGD - MS



Prof. Dr. Marina Tolentino Marinho - UEPG - PR



Prof. Dr. Radla Zabian Bassetto Bisinella - UEPG - PR

Ponta Grossa, 25 de julho de 2019.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, por me proporcionar oportunidades incríveis e por sempre iluminar o meu caminho.

Ao meu marido, Bruno, pelo seu amor, companheirismo e incondicional paciência.

Às colegas de laboratório, pelo carinho e compreensão em diversos momentos, principalmente quando encontrei dificuldades: Kika, Camila, Cris e todo o Grupo GETAFPQ.

Ao meu orientador, Prof^o Dr. Egon, por me transmitir tranquilidade, inúmeros conhecimentos e por acreditar que eu seria capaz.

À técnica de laboratório Denise, sempre disposta a ajudar e ensinar sobre as análises laboratoriais.

À banca examinadora, tanto da qualificação quanto da defesa, por todas as contribuições que acrescentaram diversas melhorias ao meu trabalho.

Ao Complexo de Laboratórios Multiusuários pelas análises realizadas.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa, minha universidade de graduação e pós-graduação, e ao Centro Técnico de Alimentos pelos espaços utilizados, assim como equipamentos e materiais.

E por fim, porém não menos importante, à minha família e amigos pelo incentivo e inúmeras conversas e desabafos, em especial à minha avó, minha tia Ana Carolina, meus compadres Fabiane e André e minha grande amiga Monica.

RESUMO

O trigo Mourisco (*Fagopyrum esculentum*) é um pseudocereal, seus grãos são ricos nutricionalmente e apresentam grande potencial tecnológico para utilização na indústria de alimentos como ingrediente de produtos funcionais, a farinha é considerada uma alternativa para indivíduos celíacos por não conter glúten. Os grânulos de amido de trigo mourisco apresentam forma esférica ou poligonal, de tamanho médio entre 2-14 μm , além de propriedades físico-químicas, estruturais e térmicas que facilitam aplicações industriais. Amidos em sua forma nativa têm aproveitamento restrito na indústria e por este motivo modificações são feitas para aumentar sua aplicação. O presente trabalho teve como objetivo a obtenção do amido de trigo mourisco, avaliação das propriedades físico-químicas e tecnológicas, modificação por tratamento com calor em baixa umidade e avaliação do efeito das diferentes concentrações de umidade empregadas nesta modificação. Para avaliar a morfologia dos grânulos, realizou-se análise por meio da microscopia eletrônica. Foi verificada a alteração de cor após o tratamento térmico por meio da análise de determinação de cor. As propriedades térmicas dos amidos nativo e modificados foram analisadas por meio de Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial. Difratomia de Raios X e Espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier foram realizadas para avaliar as propriedades estruturais dos amidos e a propriedade de pasta foi analisada por meio do equipamento Rápido Visco-Analisador. Os resultados demonstraram que não houve diferença significativa na forma poligonal/esférica e no diâmetro dos grânulos, assim como não houve diferença significativa nos difratogramas de raios X e nas bandas espectrais. Verificou-se diferença na coloração dos amidos modificados em relação ao nativo, da mesma maneira que em relação às propriedades térmicas observaram-se diferenças na estabilidade térmica após modificação e na temperatura de gelatinização dos amidos modificados em relação ao amido nativo. Houve mudança nas propriedades de pasta dos amidos modificados. Considera-se que ocorreram alterações nas características tecnológicas do amido de trigo mourisco, preservando a estrutura inicial.

Palavras-chave: Análise térmica, amido, modificação física, *Fagopyrum esculentum*, RVA, DSC.

ABSTRACT

Buckwheat (*Fagopyrum esculentum*) is a pseudocereal, its grains are nutritionally rich and boast great technological potential for use in the food industry as an ingredient of functional products, flour is considered an alternative to cereals because it does not contain gluten. The buckwheat starch granules have a spherical or polygonal shape, with an average size of 2-14 μm , as well as physico-chemical, structural and thermal properties that facilitate industrial applications. Starches in their native form have restricted use in the industry and for this reason modifications are made to increase their application. The present work had the objective of extracting buckwheat starch, physical-chemical and technological properties evaluation, modification by heat treatment in low moisture and evaluation of the effect of the different contents of moisture used in this modification. To evaluate the morphology of the granules, analysis was performed by means of electron microscopy. Color change after heat treatment was checked by color determination analysis. The thermal properties of the native and modified starches were analyzed by means of Thermogravimetry and Differential Scanning Calorimetry. X-ray diffraction and spectroscopy in the Fourier transform infrared region were performed to evaluate the structural properties of the starches and the pulp property was analyzed using the Rapid Visco-Analyzer equipment. The results showed that there was no significant difference in the polygonal / spherical shape and the diameter of the granules, nor was there any significant difference in X-ray diffraction and spectral bands. There was a difference in the staining of the modified starches in relation to the native, in the same manner as in relation to the thermal properties differences in the thermal stability after modification and in the gelatinization temperature of the modified starches in relation to the native starch were observed. There was a change in the pulp properties of the modified starches. Changes in the technological characteristics of buckwheat starch are considered, preserving the initial structure.

Keywords: Thermal analysis, starch, physical modification, *Fagopyrum esculentum*, RVA, DSC.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Semente de trigo mourisco (<i>F. esculentum</i>). (A) corte transversal; (B) corte vertical.....	14
Figura 2 - Diagrama simplificado de produtos derivados de trigo mourisco para panificação.	15
Figura 3 - Diagrama simplificado de produtos alimentícios obtidos a partir de trigo mourisco.	15
Figura 4 - Microscopia de grânulos de amido de batata (a) Microscopia Eletrônica de Varredura, (b) Microscopia óptica de luz polarizada, (c) Microscopia de luz confocal de varredura. Barras de escala: 20 μm	17
Figura 5 - Representação da estrutura da amilose (A) e amilopectina (B).	18
Figura 6 - Representação da estrutura do grânulo de amido.....	19
Figura 7 - Representação esquemática da amilopectina em grânulo de amido (a) corte ultrafino de um grão de amido ceroso; (b) alternância de anéis de crescimento; (c) modelo agrupado de amilopectina, representando as lamelas amorfas e cristalinas; (d) representação do conjunto da formação de duplas hélices dos ramos curtos da amilopectina.....	20
Figura 8 - Representação do pico endotérmico de gelatinização.	27
Figura 9 - Imagens de Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (4000x) dos grânulos de amido de trigo mourisco.	39
Figura 10 - Curvas de termogravimetria e termogravimetria derivada do amido de trigo mourisco nativo e modificados.	41
Figura 11 - Curvas DSC dos amidos de trigo mourisco nativo e modificados	43
Figura 12 - Difratomogramas dos amidos de trigo mourisco nativos e modificados.....	46
Figura 13 - Espectros de infravermelho para amido nativo de trigo mourisco e modificado por TCBU (esquerda). Ampliação do espectro de infravermelho para região compreendida de 800 -1500 cm^{-1} (direita).....	47
Figura 14 - Géis obtidos a partir de amido de trigo mourisco nativo e modificado por TCBU.....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Quantidade de água adicionada ao amido de trigo mourisco para modificação por TCBU.....	33
Tabela 2 - Composição centesimal do amido nativo de trigo mourisco.....	37
Tabela 3 - Determinação de cor dos amidos nativo e modificados	40
Tabela 4 - Resultados de termogravimetria e termogravimetria derivada dos amidos de trigo mourisco nativo e modificados	42
Tabela 5 - Resultados de Calorimetria Exploratória Diferencial dos amidos de trigo mourisco nativo e modificados.....	44
Tabela 6 - Cristalinidade relativa dos amidos de trigo mourisco nativo e modificados.....	45
Tabela 7 - Propriedades de pasta de amido nativo e modificado por TCBU a 15, 20 e 25% de umidade.....	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a*	Variação de positivo (vermelho) a negativo (verde)
b*	Variação de positivo (amarelo) a negativo (azul)
CR	Cristalinidade relativa
DRX	Difratometria de Raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
L	Brilho variando de 0 (preto) a 100 (branco)
TA	Análise térmica
T _c	Temperatura de conclusão
TCBU	Tratamento por calor em Baixa Umidade
T _f	Temperatura final
TG	Termogravimetria
T _i	Temperatura inicial
T _o	Temperatura inicial
T _p	Temperatura de pico
ΔH_{gel}	Entalpia de gelatinização
Δm	Perda de massa
ΔT	Variação de temperatura

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	10
2	OBJETIVOS.....	12
2.1	OBJETIVO GERAL	12
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3	REVISÃO DE LITERATURA	13
3.1	TRIGO MOURISCO	13
3.2	AMIDO	16
3.2.1	Propriedades Térmicas do Amido	20
3.2.1.1	Gelatinização	20
3.2.1.2	Tendência à retrogradação	21
3.2.2	Aplicações de Amido na Indústria	22
3.2.3	Amido de Trigo Mourisco	23
3.3	PROCESSOS DE MODIFICAÇÕES FÍSICAS DO AMIDO	24
3.3.1	Tratamento por Calor em Baixa Umidade (TCBU)	24
3.4	CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO	25
3.4.1	Análise Morfológica	25
3.4.1.1	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG)	25
3.4.2	Determinação de Cor	26
3.4.3	Análise Térmica	26
3.4.4	Análise Estrutural	28
3.4.4.1	Difratometria de raios X pelo método do pó (DRX)	28
3.4.4.2	Espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier	28
3.4.5	Propriedades de Pasta - Análise Viscoamilográfica	28
4	MATERIAL E MÉTODOS	29
4.1	MATERIAL	29
4.2	MÉTODOS	29
4.2.1	Extração do Amido de Trigo Mourisco	29
4.2.2	Rendimento do Processo de Extração	30
4.3	COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DE AMIDO DE TRIGO MOURISCO	31
4.4	MODIFICAÇÃO DO AMIDO DE TRIGO MOURISCO POR TCBU	31
4.5	PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS	34
4.5.1	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)	34
4.6	DETERMINAÇÃO DE COR	34
4.7	PROPRIEDADES TÉRMICAS	34
4.7.1	Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG)	34
4.7.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	35
4.8	PROPRIEDADES ESTRUTURAIS	35
4.8.1	Difratometria de Raios X (DRX)	35
4.8.2	Espectroscopia na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	36
4.9	PROPRIEDADE DE PASTA	36
4.10	ANÁLISE ESTATÍSTICA	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1	EXTRAÇÃO DE AMIDO DE TRIGO MOURISCO	37
5.2	COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DO AMIDO DE TRIGO MOURISCO	37
5.3	PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS	38

5.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução para Amido de Trigo Mourisco Nativo e Modificado	38
5.4	DETERMINAÇÃO DE COR.....	40
5.5	PROPRIEDADES TÉRMICAS	41
5.5.1	Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG)	41
5.5.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	43
5.6	PROPRIEDADES ESTRUTURAIS.....	45
5.6.1	Difratometria de Raios X	45
5.6.2	Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	47
5.7	PROPRIEDADES DE PASTA.....	48
6	CONCLUSÕES.....	52
	REFERÊNCIAS	53

1 INTRODUÇÃO

O trigo mourisco ou trigo sarraceno (*Fagopyrum esculentum*) é uma planta dicotiledônea, de ciclo curto, pertencente à família Polygonaceae, muito comum em países europeus e asiáticos. O plantio ocorre entre a safra de verão e de inverno, é útil na rotação de culturas como soja, fumo, milho, feijão e horticultura. Pode ser aproveitado como adubo verde para recuperação de solos, por apresentar capacidade de aproveitamento de sais de fósforo e potássio pouco solúveis. Apresenta aplicações como cobertura do solo, forragem para os animais e até mesmo na apicultura (SILVA et al., 2002).

Por não conter glúten em sua composição, a utilização de alimentos à base de trigo mourisco é uma alternativa para diversificar a dieta de pacientes intolerantes ou alérgicos ao glúten. A farinha é muito utilizada nas culinárias polonesa, ucraniana e asiática em substituição a farinha de trigo comum em diversas receitas, sendo o amido um dos principais componentes

O amido é um biopolímero bastante utilizado nas diversas áreas industriais devido às suas características que o tornam tecnológico e versátil. Grande parte do amido utilizado atualmente é oriundo de fontes botânicas já bastante conhecidas, como milho, trigo, mandioca, batata. Novas fontes botânicas de amido são amplamente estudadas, pois podem promover características específicas e diferenciadas para aplicação nos diversos setores industriais tais como farmacêutico, alimentício, papaleiro e têxtil. Dessa forma, torna-se vantajoso avaliar suas propriedades morfológicas, térmicas, estruturais e de pasta visando sugerir possíveis aplicações.

O processo de extração do amido do trigo mourisco em solução aquosa é simples, eficiente e não altera a estrutura inicial. No entanto, amidos nativos têm aproveitamento restrito na indústria devido às suas limitações tecnológicas, como baixa solubilidade em água fria, decomposição térmica e tendência à retrogradação. Assim, torna-se interessante realizar modificações em sua estrutura, as quais podem ser de ordem química, física, biológica, de forma isolada ou em conjunto.

As modificações físicas no amido não são invasivas e contribuem positivamente para conservar a estrutura do grânulo, além de obter amido modificado de grau alimentício e sem resíduo de produtos químicos. Entre elas, destaca-se o tratamento com calor e baixa umidade (TCBU, do inglês *heat-moisture treatment* - *HMT*), pois é uma modificação física que atua nas regiões amorfas e cristalinas do amido, capaz de alterar as propriedades físico-químicas sem destruir sua estrutura granular. Trata-se de uma modificação de fácil execução e baixo custo, que exige o controle de umidade, temperatura e tempo de aquecimento.

A facilidade de plantio e o curto ciclo para a colheita do trigo mourisco, aliado às vantagens nutricionais, fazem com que esta planta apresente potencial de pesquisa e industrialização. A presença de amido, o bom rendimento de extração e a facilidade de modificação deste polissacarídeo justificam estudos sobre suas características em sua forma nativa e fisicamente modificada.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar as propriedades morfológicas, térmicas, estruturais e de pasta de amido de trigo mourisco (*F. esculentum*) nativo e modificado por tratamento com calor e baixa umidade.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a composição centesimal do amido nativo de trigo mourisco e avaliar suas propriedades morfológicas, térmicas, estruturais e de pasta;
- Modificar o amido pelo método físico tratamento com calor e baixa umidade;
- Avaliar o efeito dos diferentes teores de umidade empregados no tratamento com calor e baixa umidade nas propriedades morfológicas, térmicas, estruturais e de pasta do amido de trigo mourisco.

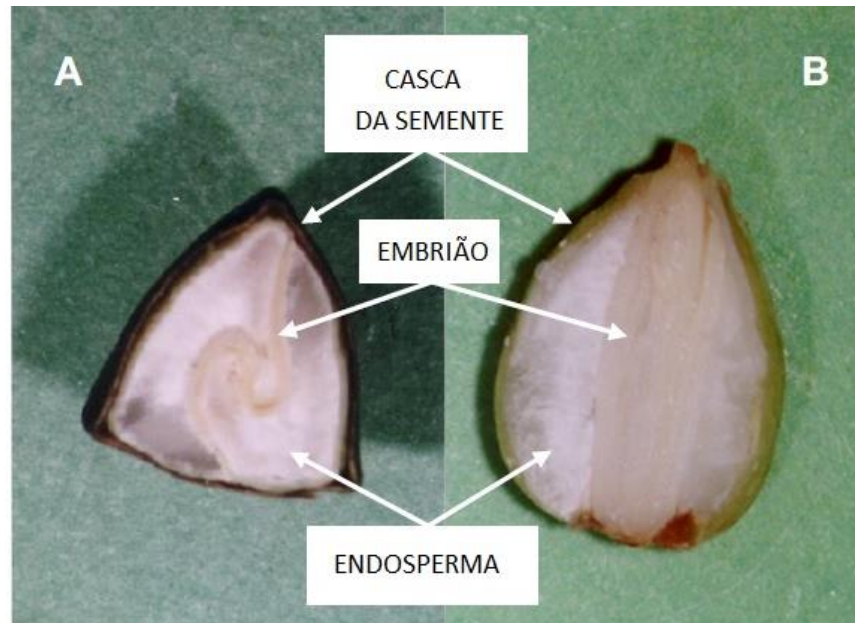
3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 TRIGO MOURISCO

O trigo mourisco (*Fagopyrum esculentum*), ou também conhecido como trigo sarraceno, pertence à família *Polygonaceae* e é considerado um pseudocereal devido à similaridade de cultivo e utilidade de outros cereais (HUNG; MAEDA; MORITA, 2009). Considerada uma planta baixa, não exige solos enriquecidos, produz flores brancas ou rosadas com cinco pétalas. Embora contenha os mesmos componentes teciduais dos cereais, o trigo mourisco é uma dicotiledônea semelhante à ervilha e feijão, diferindo de grãos como trigo e milho que são monocotiledôneas. Duas espécies principais de trigo mourisco são comumente cultivadas e consumidas em todo o mundo: trigo mourisco comum, *Fagopyrum esculentum*, e trigo sarraceno “Tartary”, *Fagopyrum tataricum* (GUPTA; GILL; BAWA, 2008; CHRISTA; SORAL-ŚMIETANA; LEWANDOWICZ, 2009; LIU et al., 2015; MALIK; SAXENA, 2016).

As sementes do trigo mourisco apresentam forma triangular e são revestidas por uma casca externa rígida, de estrutura fibrosa e coloração marrom escura ou preta, a qual reveste a semente, o endosperma e o embrião, conforme Figura 1. O embrião está localizado no centro do endosperma, o qual contém grande quantidade de proteína, amido e vitaminas. Os grãos são consumidos principalmente de forma descascada, são ricos em amido, proteínas, flavonoides, fitoesteróis, lipídios, açúcares de baixo peso molecular, ácidos graxos insaturados, vitaminas, fibras alimentares e minerais como ferro, potássio, cobre, manganês, zinco e selênio (QIAN; KUHN, 1999; HUNG; MAEDA; MORITA, 2009; ZHOU et al., 2009; LI et al., 2014; GIMÉNEZ-BASTIDA; PISKUTA; ZIELINSK, 2015; MALIK; SAXENA, 2016).

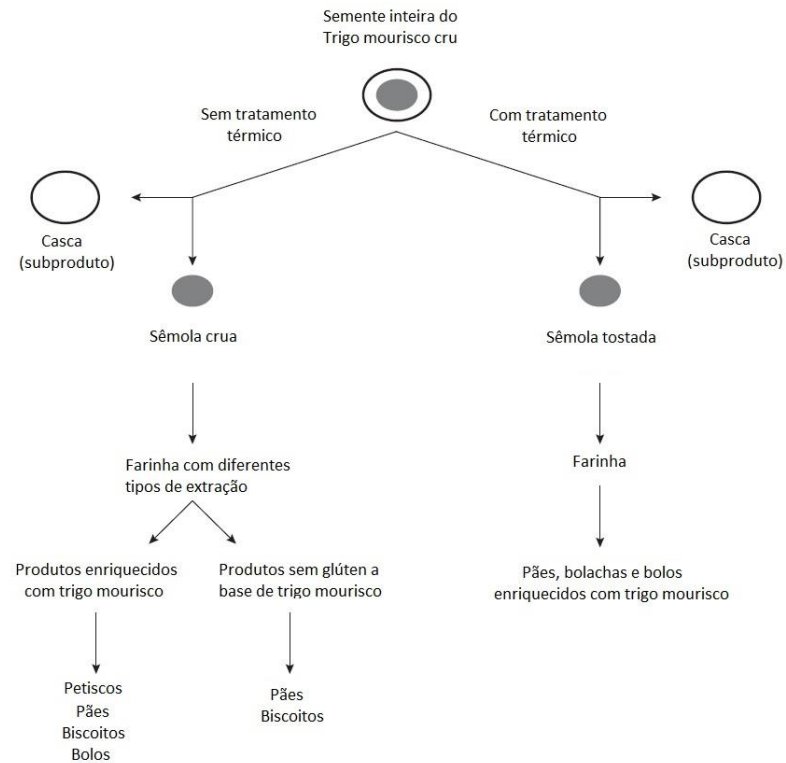
Figura 1 - Semente de trigo mourisco (*F. esculentum*). (A) corte transversal; (B) corte vertical.



Fonte: **Adaptado de** Hung, Maeda, Morita (2009).

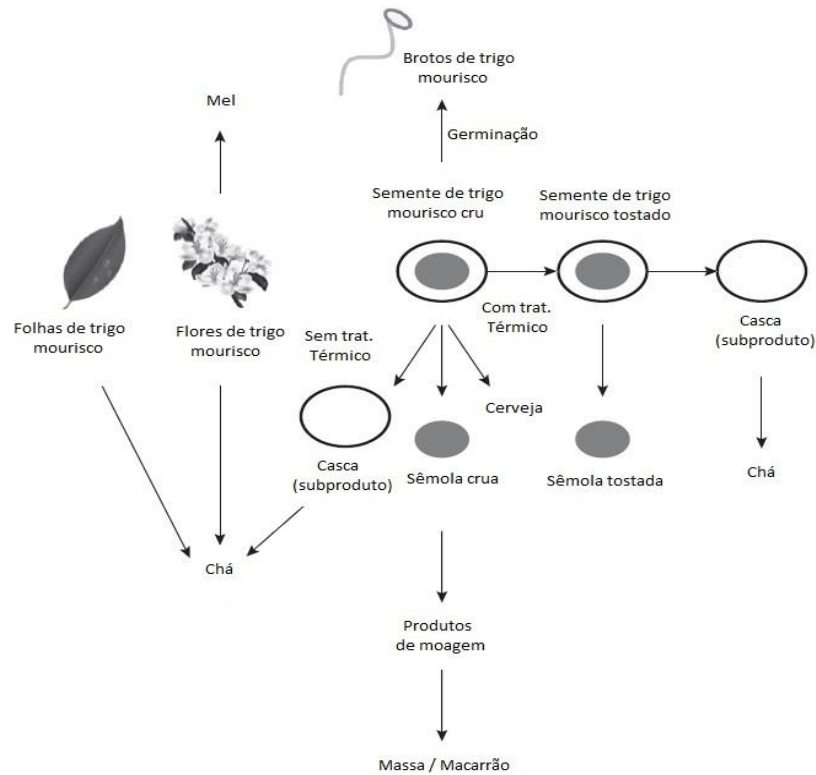
Amplamente cultivado na Ásia, Europa Central e América do Norte devido às diversas propriedades funcionais e organolépticas, é um importante ingrediente de alimentos como panquecas, macarrão, salada, chá, bebidas alcoólicas, pães com farinhas mistas e *noodles*. As Figuras 2 e 3 representam possíveis aplicações a partir das sementes e de brotos do trigo mourisco (ZHOU et al., 2009; TAKAHAMA; HIROTA, 2010; LI et al., 2014).

Figura 2 - Diagrama simplificado de produtos derivados de trigo mourisco para panificação.



Fonte: **Adaptado de** Giménez-Bastida, Piskuta, Zielinski (2015).

Figura 3 - Diagrama simplificado de produtos alimentícios obtidos a partir de trigo mourisco.



Fonte: **Adaptado de** Giménez-Bastida, Piskuta, Zielinski (2015).

A farinha de trigo mourisco, quando comparada a farinha de trigo comum, é rica em albumina e globulina e apresenta maiores quantidades dos aminoácidos lisina, metionina e cistina, que são típicos das leguminosas. O trigo mourisco é uma alternativa saudável ao trigo para pacientes celíacos devido à ausência de glúten (QIAN; KUHN, 1999; GUPTA; GILL; BAWA, 2008).

Segundo Wronkowska e Soral-Śmietana (2008) nos últimos anos o aumento dos casos diagnosticados de doenças celíacas, doenças não-celíacas ou reações alérgicas e intolerâncias ao glúten causaram crescente apelo aos produtos isentos desta proteína. Os autores concluíram em seu estudo que a farinha de trigo mourisco pode ser aplicada como suplemento e/ou componente aditivo de formulações sem glúten, podendo preencher a função de um substrato que constitui uma fonte de componentes nutricionais e não nutricionais.

No Brasil, o estado do Paraná recebeu incentivo para a cultura do trigo mourisco a partir da década de 1970, sendo a produção destinada à exportação e à panificação por meio de mistura com farinha de trigo comum. O cultivo foi reduzido e restringido apenas à subsistência quando a farinha de trigo mourisco foi substituída pela raspa de mandioca e pelo fubá de milho (SILVA et al., 2002).

A região dos Campos Gerais, Paraná, é produtora de trigo mourisco, sendo o plantio realizado no mês de fevereiro e a colheita ocorre entre os meses de maio e junho. Segundo os produtores, a planta não resiste a geadas e não exige grande quantidade de chuva. Na região, apenas o grão é aproveitado e cerca de 4 toneladas são produzidos anualmente. Deste total, 90 % é direcionado à exportação via marítima para o Japão, na forma de grãos inteiros acondicionados em big-bags ou sacas, utilizados posteriormente para a produção de farinha. Os 10 % restantes destinam-se o mercado interno, os quais são utilizados na produção de farinhas, ração e comercialização do grão descascado (JUNIOR, J. C. S., 2019).

3.2 AMIDO

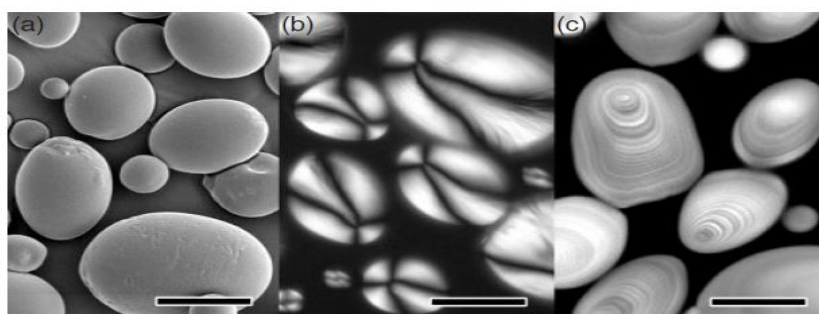
O amido é a principal fonte de carbono e reserva de energia das plantas. Após a celulose, é o segundo biopolímero mais abundante existente na natureza, sendo encontrado em folhas, flores, frutas, sementes, caules e raízes de culturas básicas como por exemplo arroz, milho, trigo, tapioca e batata. O amido, assim como seus hidrolisados, constitui a maior parte dos carboidratos digestíveis da dieta humana. A síntese de amido envolve moléculas de glicose produzidas em organelas denominadas plastídeos, por meio da fotossíntese. É formado rapidamente no período diurno nos cloroplastos de folhas verdes e nos amiloplastos, organelas

responsáveis pela reserva de amido em cereais e tubérculos (ANDRADE et al., 2013; DUFRESNE, 2014; DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010; KIM; PARK; LIM, 2015).

Segundo Waterschoot et al. (2015) as origens botânicas mais importantes para a produção de amidos são o milho, a mandioca, o trigo e a batata, sendo superior a produção de amido proveniente de milho. Nos Estados Unidos esse é o mais produzido, seguido da fabricação de amidos de trigo, batata e arroz. Na Europa, além do amido de milho e do amido de trigo, também são fabricados amido de batata e em menor escala amido de arroz. Já o amido de mandioca é produzido principalmente no sudeste asiático e no Brasil.

O amido distingue-se entre os carboidratos por ocorrer naturalmente em partículas denominadas grânulos, os quais são praticamente insolúveis em água fria, apresentam dimensões que variam de 1 a 100 μm e propriedades que dependem de sua estrutura cristalina. A formação destes grânulos ocorre por meio de anéis de crescimento de modo radial e alternado em regiões amorfas e cristalinas constituídas respectivamente de um polissacarídeo linear, chamado amilose e outro polissacarídeo ramificado, denominado amilopectina. Sob microscópio e luz polarizada, as regiões cristalinas das moléculas de amido apresentam birrefringência conhecida como "cruz de Malta", em que no centro da cruz encontra-se a origem do crescimento do grânulo. A Figura 4 ilustra as características descritas anteriormente (BULÉON; VÉROËNSE; PUTAUX, 2007; DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010).

Figura 4 - Microscopia de grânulos de amido de batata (a) Microscopia Eletrônica de Varredura, (b) Microscopia óptica de luz polarizada, (c) Microscopia de luz confocal de varredura. Barras de escala: 20 μm .



Fonte: Buléon, Véronèse e Putaux (2007).

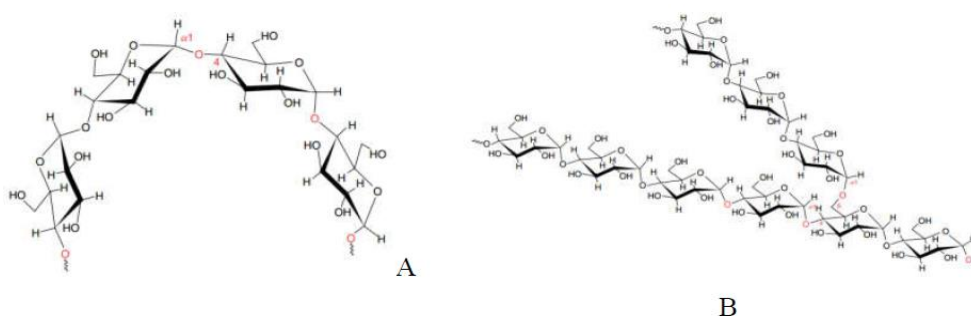
A amilose e a amilopectina são os principais constituintes dos amidos, representando cerca de 98 a 99% do peso seco. Os amidos diferem na estrutura de suas cadeias, variam em proporção de amilose e amilopectina de acordo com a fonte botânica de extração que geralmente contêm de 20 a 30% de amilose e 70 a 80% de amilopectina. Quando se apresentam em quantidades inferiores a 15% de amilose são identificados como amidos cerosos, já em

quantidades superiores a 40% são conhecidos como de alto teor de amilose. Diferentes funções no grânulo de amido são observadas entre a amilose e a amilopectina, sendo que esta é solúvel em água, produz géis maleáveis e filmes fracos, apresenta maior tendência à retrogradação, enquanto a amilopectina produz géis firmes e filmes resistentes (TESTER; KARLAKAS; QI, 2004; PÉREZ; BERTOFT, 2010; RIBEIRO et al., 2014).

Em grande parte dos tipos comuns de amido o conteúdo de amilopectina varia entre 72 e 82%, ao passo que o conteúdo de amilose varia entre 18 e 28%. Alguns tipos de amido apresentam conteúdo de amilopectina muito elevado, como por exemplo 99% para milho ceroso, e alguns apresentam teor elevado em amilose (até 70%). Outros compostos podem ser encontrados na estrutura do amido, como lipídios, proteínas, fósforo, aminoácidos e ácidos nucleicos (DUFRESNE, 2014).

A amilose é uma molécula linear composta por unidades de glicose com ligações α -(1,4), com menos de 1% de ligações ramificadas α -(1,6) e pesos moleculares médios inferiores a um milhão. Já a amilopectina é um polissacarídeo amplamente ramificado composto por cadeias de glicose ligadas por meio de ligações glicosídicas α -(1,4) ligadas de 5 a 6% nos pontos de ramificação por ligações α -(1,6), apresentando massa molecular média de até centenas de milhões. Ambas as estruturas estão representadas na Figura 5. Em nível molecular, as investigações de difração de raios X indicam uma distância de aproximadamente 9-10 nm dentro do grânulo, sendo interpretada por meio de lamelas cristalinas e amorfas que se encontram dentro das camadas semicristalinas (BULÉON; VÉROËNSE; PUTAUX, 2007; KIM; PARK; LIM, 2015).

Figura 5 - Representação da estrutura da amilose (A) e amilopectina (B).

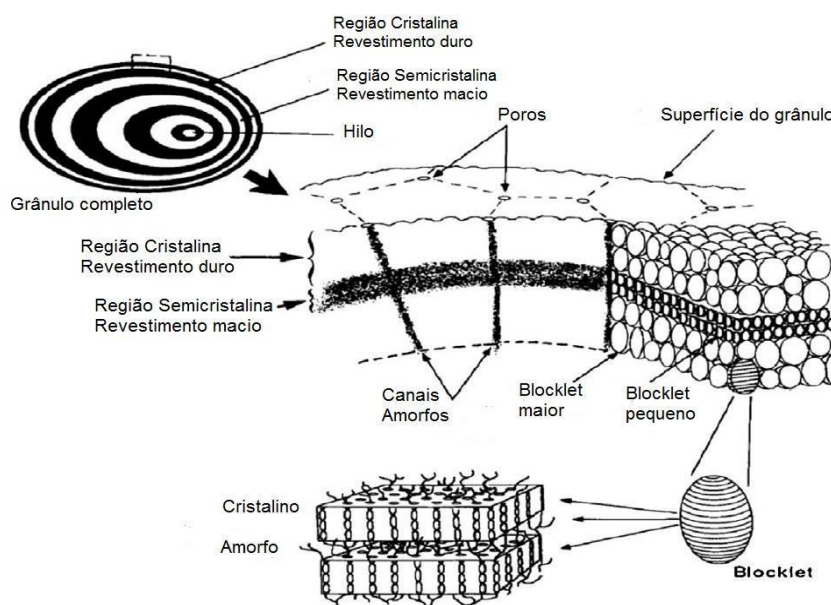


Fonte: Bergthaller e Hollmann (2007).

A estrutura interna do grânulo é caracterizada por camadas alternadas de regiões rígidas e macias que crescem por sobreposição ao hilo, centro do grânulo, conhecidos como anéis de crescimento, os quais são compostos por diversos blocos pequenos, Blocklet - 20-50

nm, constituídos também por alternância de regiões amorfas e cristalinas contendo respectivamente cadeias de amilose e de amilopectina, representadas na Figura 6. As regiões amorfas são altamente susceptíveis à hidrólise e podem ser dissolvidas sob condições controladas, deixando as regiões cristalinas intactas (DUFRESNE, 2014; KIM; PARK; LIM, 2015).

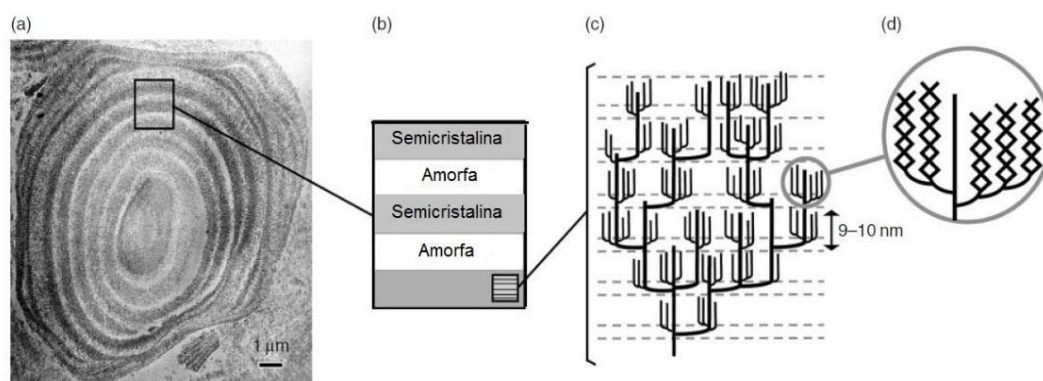
Figura 6 - Representação da estrutura do grânulo de amido.



Fonte: **Adaptado de** Kim, Park e Lim (2015).

A amilopectina é organizada em aglomerados cristalinos de duplas hélices que formam agregados de lamelas alternadas, cristalinas e amorfas, com repetição regular de 9-10 nm de distância, em que os pontos de ramificação α -(1,6) encontram-se predominantemente nas lamelas amorfas. Estes são incorporados em anéis de crescimento radial amorfo e semicristalino, alternando em espessura de 100-400 nm. Os anéis amorfos são constituídos de amilose e amilopectina em uma conformação desordenada, enquanto que os anéis semicristalinos são formados pela estrutura lamelar de regiões cristalinas e amorfas alternadas. A representação da amilopectina pode ser observada na Figura 7 (HAAJ et al., 2013).

Figura 7 - Representação esquemática da amilopectina em grânulo de amido (a) corte ultrafino de um grão de amido ceroso; (b) alternância de anéis de crescimento; (c) modelo agrupado de amilopectina, representando as lamelas amorfas e cristalinas; (d) representação do conjunto da formação de duplas hélices dos ramos curtos da amilopectina.



Fonte: **Adaptado de** Buléon, Véronèse e Putaux (2007).

Os amidos nativos contêm de 15% a 45% de material cristalino e, dependendo do seu padrão de difração de raios X, são categorizados em três tipos cristalinos: A, B e C. O tipo A é característico dos amidos de cereais como amido de trigo e milho. O tipo B é típico de amidos de cereais e cereais com alto teor de amilose. O tipo C é característico de amidos leguminosos e corresponde a uma mistura de tipos cristalinos A e B. Uma quarta categoria é o tipo V, observado durante a formação de complexos entre amilose e uma molécula complexante, iodo, álcoois, ciclo-hexano e ácidos graxos (KIM; PARK; LIM, 2015).

3.2.1 Propriedades Térmicas do Amido

3.2.1.1 Gelatinização

Os grânulos de amido nativo são parcialmente solúveis em água fria em razão das fortes ligações de hidrogênio, porém podem absorver água de modo reversível, apresentando pouco inchamento e, ao secar, retornar ao seu tamanho original. As regiões cristalinas do grânulo são responsáveis pela manutenção de sua estrutura e a região amorfa absorve água em temperaturas abaixo da temperatura de gelatinização, o que mantém a cristalinidade. Quando aquecidos em água, os grânulos de amido passam por um processo chamado gelatinização, o qual corresponde à ruptura da ordem molecular no interior dos grânulos e as cadeias de amilose se dissociam devido à maior solubilidade. Dessa forma, difundem-se no meio e proporcionam

a desestabilização da amilopectina (CYRAS et al., 2008; DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010).

A desordem dos grânulos ocorre à medida que a temperatura aumenta, podendo ser evidenciada pelo inchaço irreversível, aumento de viscosidade, perda de birrefringência e de cristalinidade. Quando as moléculas de água rompem as cadeias do amido durante o aquecimento, forma-se uma camada de hidratação que plastifica as cadeias, tornando-as completamente separadas e solvatadas. Devido à penetração da água ocorre o inchaço dos grânulos e difusão da amilose. O processo de gelatinização absorve energia, ou seja, é um processo endotérmico, o que possibilita o monitoramento por meio da Calorimetria Exploratória Diferencial, DSC, muito utilizada para análise de amido (CYRAS et al., 2008; DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010; RIBEIRO et al., 2014; SINDHU; KHATKAR, 2016).

Após a penetração da água e o inchaço dos grânulos, um estresse é transmitido pelas ligações das moléculas da região amorfa para a cristalina. A temperatura de pico é alcançada nesta fase e a viscosidade é máxima devido ao intumescimento e ruptura da ordem molecular. Assim, ocorre maior difusão de água no grânulo, absorção de calor e lixiviação da amilose à medida que suas ligações são rompidas por cisalhamento, associados à perda de birrefringência e da cristalinidade, com o desenrolamento da dupla hélice de amilopectina (BAO; AO; JANE, 2005; COPELAND et al., 2009; FU et al., 2014).

3.2.1.2 Tendência à retrogradação

O resfriamento da pasta de amido reestrutura as cadeias de amilose e amilopectina, restabelece as ligações α -(1,4) e reorganiza sua estrutura, tornando-a progressivamente menos solúvel e adquirindo uma viscosidade final maior ou menor que a viscosidade de pico. Este fenômeno é conhecido como retrogradação, sendo um comportamento dependente do tempo e da temperatura, que ocorre após a gelatinização de amido (ZHOU et al., 2009; FU et al., 2014).

Esta propriedade depende da razão molecular entre amilopectina e amilose, da estrutura de ambas as moléculas – determinada pela origem botânica do amido. Dependem também da temperatura, da concentração de amido, da presença e concentração de componentes como por exemplo surfactantes e sais. A tendência à retrogradação da amilose ocorre mais rapidamente e está relacionada à viscosidade, capacidade de absorção de água e à digestibilidade, já a retrogradação da amilopectina é determinante no endurecimento de panificados (COPELAND et al., 2009; DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010).

Modificações no amido são realizadas para conter o processo de retrogradação, a qual pode auxiliar na redução da vida útil do alimento. Quando há presença de compostos no sistema como proteínas, lipídios e sais, pode haver influência no processo de cristalização e reorganização devido às forças de ligações de hidrogênio, Van der Waals, interações hidrofóbicas e impedimento estérico (FU et al., 2014).

3.2.2 Aplicações de Amido na Indústria

O amido é um polímero biocompatível e biodegradável. Devido à sua biodegradabilidade, abundância e baixo custo, o amido tem sido amplamente utilizado em várias aplicações, como por exemplo em papel, plásticos, adesivos, inseticidas, tecidos, excipientes para comprimidos, transportadores de fármacos (CHIN; PANG; TAY, 2011; DUFRESNE, 2014). Na indústria de alimentos, as aplicações convencionais de amido são sob a forma de espessante, agente de volume e agente gelificante devido principalmente às propriedades de pasta, gelatinização, solubilidade, poder de inchamento e propriedades morfológicas. O tamanho dos grânulos de amido contribui para propriedades funcionais específicas tais como textura, volume, consistência e temperaturas de gelatinização (SINDHU; KHATKAR, 2016).

A seleção do tipo de amido para uso industrial é feita de acordo com a disponibilidade e características físico-químicas que variam entre as fontes botânicas, motivo pelo qual cada amido é considerado único. A produção de amido modificado é uma alternativa que objetiva superar uma ou mais limitações de amidos nativos, aumentando a utilidade deste polímero em aplicações industriais (RIBEIRO et al., 2014).

A indústria extrai e refina amidos por meio de moagem úmida, peneiração e secagem, obtendo o amido como um pó branco, insípido, inodoro e insolúvel em água fria. Este é chamado de amido nativo, sendo utilizado devido sua capacidade de espessamento e gelificação. Porém, para uma série de aplicações, as propriedades dos amidos nativos não atendem aos requisitos do processo ou do produto na indústria de alimentos, motivo pelo qual são química ou fisicamente modificados (DUFRESNE, 2014; WATERSCHOOT et al., 2015).

Grande parte dos amidos utilizados em produtos, alimentares ou não, requerem a interrupção da organização dos grânulos de amido a partir de tratamentos enzimáticos ou térmicos em presença de água. Isso permite a obtenção de texturas específicas para os alimentos, elaboração de materiais biodegradáveis com propriedades mecânicas adequadas,

otimização da susceptibilidade à hidrólise enzimática por amilases, fermentabilidade (BULÉON; VÉROËNSE; PUTAUX, 2007).

3.2.3 Amido de Trigo Mourisco

A crescente demanda por amidos não convencionais criou o interesse na busca de novas fontes botânicas e o trigo mourisco apresenta-se como promissor desse biopolímero, pois as propriedades físico-químicas, estruturais e térmicas permitem ampla gama de potenciais aplicações industriais. Dentre os diversos constituintes do trigo mourisco, destaca-se o amido, que pode estar presente na farinha de 70 a 91% (p/p) ou 59 a 70% base seca, consistindo em cerca de 25% de amilose e 75% de amilopectina. O amplo intervalo é justificado pelas variáveis nos fatores climáticos e ambientais de cultivo do trigo mourisco (LI et al., 2014; MALIK; SAXENA, 2016; SINDHU; KHATKAR, 2016).

Em comparação com os amidos de cereais, o amido de trigo mourisco apresenta uma propriedade estrutural única, contendo quantidade substancial de frações de amilopectina de cadeia longa (12-13%), que se acredita estarem diretamente relacionadas à propriedade de pasta. O tamanho e a forma dos grânulos de amido são específicos de cada espécie. Os grânulos de amido de trigo mourisco são redondos e/ou poligonais, com distribuição de tamanho de partícula de 2-14 μm , contêm algumas fissuras e poços superficiais. Apresentam temperatura de gelatinização entre 61 a 65 °C e alta viscosidade de pasta quando avaliado em viscoamilógrafo de Brabender (GUPTA; GILL; BAWA, 2008; CHO; CHOI; YOU, 2009; HUNG; MAEDA; MORITA, 2009; SINDHU; KHATKAR, 2016).

Conforme observado em estudo de Christa, Soral-Śmietana e Lewandowicz (2009), o amido é uma das principais fontes de energia para os seres humanos, porém o amido de trigo mourisco é um componente de baixa energia por possuir fibras alimentares. A potencial interação positiva entre o amido de trigo mourisco e a microflora intestinal indica que este biopolímero também pode ser um substrato bifidogênico no trato gastrointestinal.

Comparado às demais variedades de amido, o amido de trigo mourisco nativo poderia ser aplicado como espessante, aglutinante, filme e agente formador de espuma na indústria alimentícia e não alimentícia. Porém estas aplicações são limitadas devido às desvantagens, como insolubilidade em água fria, baixo cisalhamento, resistência e decomposição térmica e alta tendência a retrogradação. Essas limitações podem ser corrigidas por meio de modificação do amido nativo (ZHOU et al., 2009; LI et al., 2014).

3.3 PROCESSOS DE MODIFICAÇÕES FÍSICAS DO AMIDO

Os amidos modificados são ingredientes e aditivos de diversos alimentos. As modificações são realizadas com o objetivo de melhorar as características de massas e de géis, alterar as propriedades físico-químicas originais do amido nativo e torná-las adequadas para aplicações industriais específicas, como por exemplo a diminuição da retrogradação e tendência de gelificação, aumento da estabilidade ao resfriamento e descongelamento, melhoramento da textura e transparência de pastas/géis e poder emulsificante (SILVA et al., 2006; DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010).

Algumas destas modificações são feitas para que as massas resultantes possam suportar as condições de calor, cisalhamento e acidez associadas às condições particulares de processamento, enquanto outras são executadas para introduzir funcionalidades específicas. Os métodos físicos geralmente apresentam baixo custo, são livres de produtos químicos, são de fácil execução e apresentam vantagens em comparação com demais métodos, tendo o propósito de alterar a estrutura granular e converter o amido nativo em amido solúvel em água fria ou em amido cristalino de menor tamanho (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010; LI et al., 2014).

3.3.1 Tratamento por Calor em Baixa Umidade (TCBU)

Conhecido por ser um tratamento eficaz, seguro e que geralmente envolve condições relativamente baixas de umidade, 10 a 30%, períodos de 15 min a 16 h e alta temperatura, 90 a 120 °C, que modificam as propriedades físico-químicas do amido sem deteriorar os grânulos e sem ocorrer gelatinização do amido. É considerada uma técnica que baixo custo e pesquisas mostram a aplicação de TCBU para modificar o amido extraído de diversas fontes botânicas com alterações efetivas das propriedades físico-químicas, incluindo propriedades morfológicas, interações de cadeia de amido, cristalinidade relativa, padrão de difração de raios X, poder de inchamento, viscosidade e propriedades de gelatinização. Esse tratamento resulta na melhora da estabilidade térmica e diminuição da retrogradação (LIU et al., 2015; BET et al., 2018).

Segundo Malik e Saxena (2016), o aumento da temperatura de gelatinização é possivelmente devido ao aumento da interação entre proteína e amido, limitando assim a interação entre a água e o grânulo. O tratamento por TCBU promove uma diminuição do inchamento granular e lixiviação de amilose, além de aumento da estabilidade térmica, independentemente da origem do amido.

Conforme observado por Zavareze e Dias (2010), o TCBU promove a interação de cadeias de polímero, rompendo a estrutura cristalina e dissociando a estrutura de dupla hélice na região amorfa, seguido do rearranjo dos cristais rompidos. Para evitar a gelatinização, os mesmos autores citam que é necessário definir e controlar com muita cautela os parâmetros empregados: proporção amido:água, temperatura e tempo.

A composição do amido, a proporção entre amilose e amilopectina, arranjo das cadeias de amido e a distribuição das regiões amorfa e cristalina do amido nativo são determinantes para o grau de modificação por TCBU. As vantagens observadas em estudos revelam que o amido modificado por esse tratamento físico é adequado para a produção de diferentes tipos de macarrão, alimentos enlatados ou congelados, principalmente pelo aumento da estabilidade térmica e diminuição da retrogradação. No entanto, poucos estudos se concentraram nos efeitos do TCBU no amido de trigo mourisco (ADEBOWALE, AFOLABI E OLU-OWOLABI., 2005; LIU et al., 2015).

3.4 CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO

3.4.1 Análise Morfológica

3.4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG)

Um microscópio eletrônico de varredura, MEV, utiliza feixes de elétrons de pequeno diâmetro para analisar ponto a ponto a superfície de uma amostra por linhas sucessivas, transmitindo o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura é sincronizada com a tela do feixe incidente. Este é guiado por um modelo de bobinas de deflexão de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra, permitindo a observação (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Utiliza-se um canhão de elétrons por emissão de campo (Field Emission Gun - FEG) quando a amostra possui tamanho pequeno de partículas e necessita de maior proximidade do feixe. Este apresenta diâmetro de 5-10 nm de alta corrente que passa pela amostra, aumentando sua resolução e otimizando a análise. A combinação MEV-FEG é eficaz na obtenção de uma resolução extremamente alta, possibilitando avaliar amostras com maior precisão (SAMPSON, 1996).

3.4.2 Determinação de Cor

A análise instrumental é capaz de substituir o olho humano como um detector, utilizando-se metodologia por colorimetria fotoelétrica ou colorimetria espectrofotométrica. A colorimetria fotoelétrica é realizada por meio do equipamento conhecido como colorímetro ou fotômetro de filtro, o qual utiliza uma célula fotoelétrica como detector. Já a colorimetria espectrofotométrica é o método que utiliza uma fonte de radiação em vários comprimentos de onda na região do espectro visível, utilizando o equipamento conhecido como espectrofotômetro (LEÓN et al., 2006).

Os parâmetros colorimétricos L^* , a^* e b^* determinados pela Comissão International de l'Eclairage (CIE) são obtidos por meio do espectro de reflectância da amostra. Os três componentes de cor avaliados são: L^* - brilho, variando de 0 (preto) a 100 (branco); a^* alternando de positivo (vermelho) a negativo (verde); e b^* que varia de positivo (amarelo) a negativo (azul) e representam as coordenadas cromáticas (MINOLTA, 1998).

3.4.3 Análise Térmica

Análise Térmica, TA, é o estudo da relação entre uma propriedade da amostra e sua temperatura, enquanto a amostra é aquecida ou resfriada de maneira controlada. As técnicas termoanalíticas fundamentam-se em um ambiente com temperatura controlada em que as amostras são inseridas e suas alterações são monitoradas por um transdutor que produz um sinal elétrico de saída que é amplificado e aplicado a um instrumento de leitura (IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2014).

A termogravimetria, TG, é a técnica que mede a variação de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo. A curva termogravimétrica fornece informações a respeito da variação de massa da amostra sofrida pelo aumento ou diminuição da temperatura, visualizada quantitativamente por meio dos desníveis gerados. A termogravimetria derivada, DTG, é um recurso matemático (primeira derivada da curva TG) em que é possível visualizar a variação de massa da amostra na faixa em que o processo ocorre e na temperatura da perda. Desta forma, os desníveis gerados na TG são convertidos a picos DTG que determina as alterações de massa, proporcionando exatidão na determinação das temperaturas dos eventos térmicos envolvidos (IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2014).

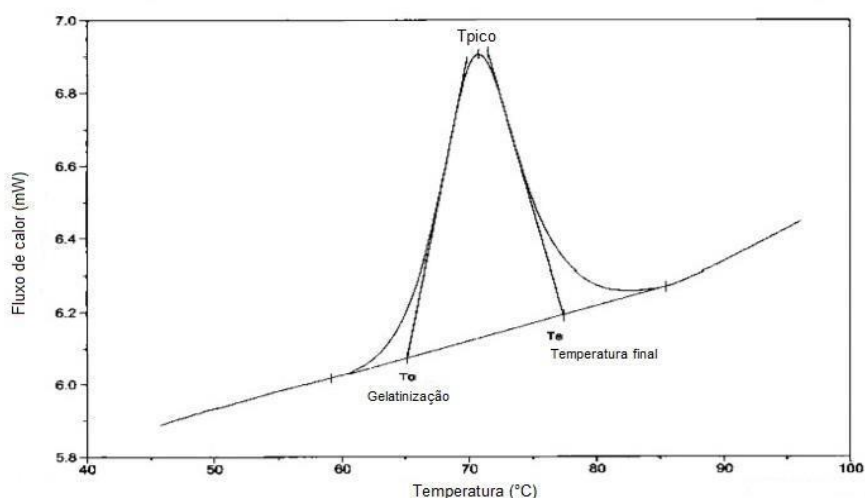
A Calorimetria Exploratória Diferencial, DSC, é uma técnica em que a diferença na razão do fluxo de calor (energia) entre uma amostra e um material de referência é medida como

uma função da temperatura. Quando aplicada ao amido, propicia medições quantitativas do fluxo de calor associadas à gelatinização, em que os picos endotérmicos são obtidos. A técnica é independente da birrefringência dos grânulos, porém quando está presente é importante devido à orientação molecular nas regiões amorfas do grânulo, ou quando ausente é significativo devido aos cristais estarem aleatoriamente orientados ou serem de pequeno tamanho (ZAVAREZE; DIAS, 2011; IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2014).

O DSC pode ser utilizado para observar e medir as faixas de temperatura, bem como a quantidade de energia/entalpia necessária para este processo. Com esta técnica, é possível determinar o efeito que o nível de umidade e o tratamento térmico tiveram nas características do amido. Na curva DSC, a estabilidade térmica das amostras pode ser observada pela temperatura de início (T_o), temperatura máxima (T_p) e temperatura de retorno à linha de base (T_c), enquanto a proporção transformada é indicada pela área sob o pico endotérmico, representando a mudança de entalpia. O inchaço dos grânulos aumenta a viscosidade durante o aquecimento do amido em água (GUPTA; GILL; BAWA, 2008; SINDHU; KHATKAR, 2016).

Parâmetros cinéticos da gelatinização de amido podem ser investigados com o auxílio de método DSC não isotérmico, podendo ser utilizados para otimização de processos em escala industrial. A curva DSC permite identificar a temperatura aproximada do início do fenômeno de gelatinização (T_o), a temperatura de pico (T_p) e a temperatura endset ou final (T_e). O valor da entalpia de gelatinização é a área do pico limitado pela linha base, ilustrado na Figura 8 (ALTAY; GUNASEKARAN, 2006).

Figura 8 - Representação do pico endotérmico de gelatinização.



Fonte: **Adaptado de** Altay e Gunasekaran (2006). Obs.: Os autores utilizaram pico endotérmico voltado para cima.

3.4.4 Análise Estrutural

3.4.4.1 Difratometria de raios X pelo método do pó (DRX)

A difratometria de raios X é um método utilizado para caracterizar a estrutura cristalina de um material. A metodologia consiste em ondas de alta energia que excita o cobre e determinada concentração de elétrons atinge a amostra. Ao atingir uma amostra de amido, as ondas são difratadas por camadas cristalinas e o espaçamento destas pode ser analisado pela distância entre os comprimentos de onda (GUPTA; GILL; BAWA, 2008).

De modo geral, pelo fato de os amidos possuírem estrutura semicristalina, os difratogramas apresentam perfil semelhante, sendo que a região que apresenta maior cristalinidade é a que possui maior concentração de amilopectina (LACERDA et al., 2008).

3.4.4.2 Espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier

A partir desta análise é possível obter informações a respeito da composição química, estrutura configuracional e conformacional das moléculas. Identifica-se, por meio de análise qualitativa a ligação química existente. Um feixe de radiação transpassa a amostra ocasionando vibração dos átomos, sendo possível medir a frequência e a intensidade da radiação que foi absorvida pelo material, pois cada ligação química apresenta frequência de vibração específica, permitindo identificá-la (OZEN; MAUER, 2002; CANEVAROLO, 2006).

3.4.5 Propriedades de Pasta - Análise Viscoamilográfica

O comportamento de gelatinização de uma suspensão de amido pode ser avaliada por meio do equipamento denominado Rápido Visco-Analisador (RVA), um viscosímetro de aquecimento e resfriamento capaz de medir a resistência da amostra ao cisalhamento e simular o processamento térmico. É possível observar na curva RVA, com a elevação da temperatura, a ocorrência do aumento da viscosidade, a qual alcança um máximo - a viscosidade de pico. O tempo e a viscosidade de pico estão relacionados à capacidade que o amido tem em se ligar com a água e à facilidade de desagregação de seus grânulos (COPELAND et al., 2009).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

Os grãos descascados de trigo mourisco (*Fagopyrum esculentum*), ao todo aproximadamente 2 Kg armazenados em recipiente plástico fechado, provenientes da safra do ano de 2017, foram gentilmente cedidos pela empresa Protecta, localizada no Distrito Industrial da cidade de Ponta Grossa, Paraná. Os reagentes utilizados nas análises apresentavam pureza analítica.

Os equipamentos e utensílios utilizados neste presente trabalho 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

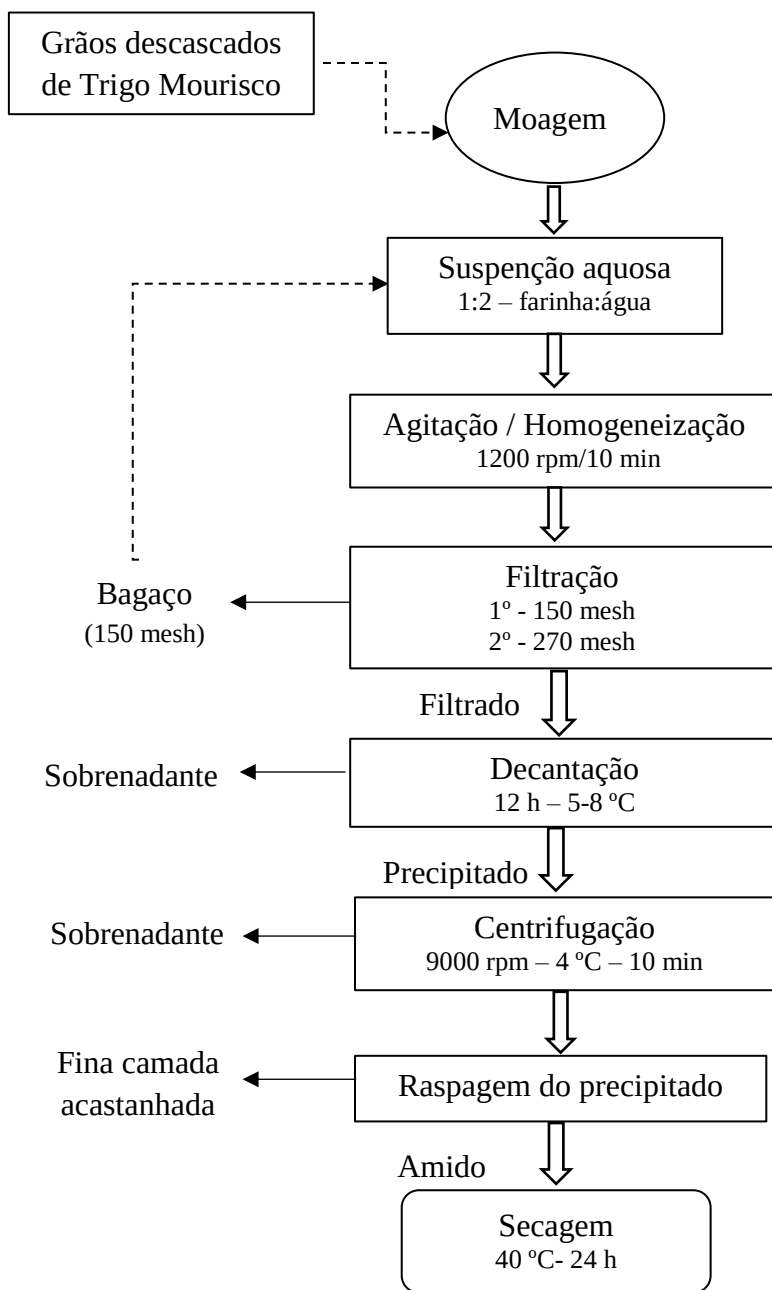
4.2.1 Extração do Amido de Trigo Mourisco

O amido de trigo mourisco foi extraído por meio de metodologia proposta por Ribeiro et al. (2014), com algumas adaptações. Os grãos de trigo mourisco descascados, totalizando 1 kg, foram moídos em moinho de facas modelo IKA M-20 (IKA-Werke, Staufen, Alemanha) para obtenção da farinha. A partir desta, preparou-se uma suspensão aquosa (1:2, farinha:água, m/m) para extração do amido, seguido de homogeneização por meio de agitador mecânico IKA RW-20 (IKA-Werke, Staufen, Alemanha) com rotação de 1200 rpm por 10 min. Em seguida, passou-se consecutivamente por duas peneiras (150 e 270 mesh). Ressuspendeu-se o bagaço retido da primeira peneira em água deionizada e submeteu-se à nova homogeneização, sendo este processo repetido por 3 vezes.

A suspensão filtrada foi mantida em repouso, sob refrigeração, por 12 h para decantação do amido. Em seguida, a mesma foi centrifugada em centrífuga refrigerada (*Rotina 420R, Hettich Zentrifugen/UK*) por 10 min a 9000 rpm, a 4 °C. Descartou-se o sobrenadante e retirou-se uma fina camada de coloração acastanhada depositada sobre o amido, possivelmente constituída de proteínas. O amido obtido após a centrifugação foi acondicionado em recipiente para secagem em estufa de circulação forçada a 40 °C por 24 h e, na sequência, mantido em

dessecador com cloreto de cálcio anidro até a realização da modificação e das análises de composição química e estruturais. O Fluxograma 1 contém todas as etapas realizadas.

Fluxograma 1 – Processo de extração do trigo mourisco



Fonte: A autora.

4.2.2 Rendimento do Processo de Extração

O resultado do rendimento da extração foi calculado conforme a Equação 1 demonstrada abaixo:

$$R (\%) = \frac{A}{M} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

R (%) = Rendimento da extração (%)

A = massa de amido (g)

M = massa da matéria-prima (g)

4.3 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DE AMIDO DE TRIGO MOURISCO

Com a finalidade de confirmar a proporção dos componentes e as características físico-químicas do amido nativo de trigo mourisco, proveniente da extração, as análises para a determinação da composição centesimal foram realizadas em triplicata, pelos métodos oficiais da AOAC ou por termogravimetria.

O teor de umidade e conteúdo de cinzas foram determinados por termogravimetria, por meio do software do próprio equipamento, em que é possível observar a primeira perda de massa correspondente à desidratação, assim como a terceira perda de massa que representa o residual restante no cadinho. A quantificação de carboidratos foi realizada por diferença de massa. A determinação do teor de lipídeos foi realizada pelo método de extração por solvente a quente utilizando o extrator de Soxhlet, com solvente hexano (AOAC 2000, 945.38).

O método micro-Kjeldahl foi utilizado na determinação do teor de nitrogênio total, utilizando-se o fator de conversão de 6,25 de nitrogênio à proteína bruta (AOAC 2000, 992.23). O teor de fibra bruta foi determinado por meio de determinador de fibras (*MA441/C1 Marconi*) em suportes de extração pelo método da digestão ácido-base (AOAC 2000, 993.21).

4.4 MODIFICAÇÃO DO AMIDO DE TRIGO MOURISCO POR TCBU

A modificação do amido de trigo mourisco por TCBU foi realizada conforme adaptação de Andrade et al. (2014). Os teores de umidade foram definidos abaixo de 30% a fim de evitar a gelatinização do amido.

Inicialmente determinou-se a umidade presente no amido de trigo mourisco por meio de termogravimetria, realizando-se análise até temperatura de 130 °C, sob fluxo de ar comprimido, com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e vazão de ar sintético de 150 mL min⁻¹. Após a determinação de umidade, cujo teor é de 9,97 %, calculou-se por meio de diferença de massa a quantidade de matéria seca presente na amostra. Assim, considerando-se 100 g de amostra de amido de trigo mourisco, tem-se 9,97 g de água e 90,03 g de amido.

Determinou-se a utilização de 13,00 g de amido, base seca, para cada amostra para realizar o tratamento por TCBU. Desta forma, calculou-se a partir da Equação 2:

$$m_{\text{amostra}} = \frac{ma \times 100}{m_{\text{seca}}} \quad (2)$$

$$m_{\text{amostra}} = \frac{13 \times 100}{90,03}$$

$$m_{\text{amostra}} = 14,44 \text{ g}$$

Onde:

m_{amostra} = massa de amostra

m_a = massa de amido a ser utilizada (g)

m_{seca} = massa de matéria seca contida na amostra (g)

Sabe-se, por diferença de massa, que em 14,44 g há 13,00 g de amido e 1,44 g de água. Pesou-se a massa de amostra calculada em béqueres individuais para cada modificação e prosseguiu-se com o equilíbrio de umidade para 15%, 20% e 25%, determinando-se a quantidade de água a ser adicionada em cada amostra, a partir da Equação 3. As amostras foram identificadas, igualmente para todas as análises realizadas, como Nat (amido nativo), H15 (amido modificado por TCBU com 15% de umidade), H20 (amido modificado por TCBU com 20% de umidade) e H25 (amido modificado por TCBU com 25% de umidade).

$$H = ma \times \left[\frac{mf_{H_2O}}{mf_{\text{seca}}} - \frac{mi_{H_2O}}{mi_{\text{seca}}} \right] \quad (3)$$

Onde:

H = massa de água a ser adicionada (g)

m_a = massa de amido a ser utilizada (g)

mf_{H_2O} = massa final de água (g)

mi_{H_2O} = massa inicial de água (g)

mf_{seca} = massa final de amido em base seca (g)

mi_{seca} = massa inicial de amido em base seca

Sendo assim, a quantidade de água adicionada nas amostras, calculada pela Equação 3, está exemplificada na Tabela 1.

Tabela 1 - Quantidade de água adicionada ao amido de trigo mourisco para modificação por TCBU

Amostras	H15	H20	H25
Massa de água	0,85 g	1,81 g	2,90 g

Fonte: A autora.

Ao adicionar água, a amostra foi homogeneizada manualmente em cadinho com auxílio de pistilo por aproximadamente 2 min, minimizando a ocorrência de gelatinização em pontos que poderiam conter acúmulo de água durante o tratamento. Em seguida, cada amostra foi transferida para os frascos de pressão Scott (100 mL) hermeticamente fechados, os quais foram mantidos em repouso em dessecador com cloreto de cálcio anidro durante 24 h antes do tratamento térmico, para estabilização da umidade.

Posteriormente, as amostras foram autoclavadas por 60 min a 120 °C e, ao final do tratamento, colocadas em estufa por 24 h a 40 °C. Após este intervalo de tempo, as amostras foram acondicionadas em frascos fechados em dessecador. Após o TCBU, foi possível observar visualmente que a amostra contendo 15% de umidade não apresentou formação de aglomerados, porém estes foram observados para as amostras a 20 e 25%.

4.5 PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS

4.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)

Observou-se a morfologia dos grânulos de amido nativo e modificados por meio de microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (FEG), equipamento modelo MIRA 3 (*Tescan*, República Tcheca), com uma tensão de 15 kV no canhão de emissão e ampliação de 2kX, 4kX e 10kX. Previamente à análise, realizou-se metalização de todas as amostras com uma fina camada de plasma de ouro, possibilitando a passagem de elétrons pelos grânulos (MALUCELLI et al., 2015).

4.6 DETERMINAÇÃO DE COR

Para a determinação dos parâmetros de cor dos amidos nativo e modificados, foi utilizado o espectrofotômetro de reflectância (colorímetro portátil Miniscan XE Plus, modelo 45/0-L, *Hunter Associates Laboratory Inc., Reston, VA, USA*) com sistema CIE L*a*b* (HUNTERLAB, 1996). A calibração foi realizada em conformidade com os padrões de cor fornecidos pelo fabricante. A amostra foi colocada dentro de suporte opaco, com o objetivo de excluir a interferência da luz externa na amostra. As medidas de cor foram realizadas em quintuplicata e os resultados foram apresentados como média e desvio padrão.

4.7 PROPRIEDADES TÉRMICAS

4.7.1 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

O sistema de análise térmica TGA-50 (*Shimadzu*, Japão) foi utilizado para obter as curvas termogravimétricas dos amidos nativo e modificados (BET et al., 2018). Foram empregadas seguintes condições: massa de aproximadamente 7 mg de cada amostra, pesada em cadinhos de α -alumina, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ de 30 a 650 °C, fluxo de ar comprimido com vazão de 150 mL min⁻¹. As temperaturas e as porcentagens de perda de massa em cada evento térmico foram determinadas a partir da curva DTG plotada com auxílio do software TA-60 WS (*Shimadzu*, Japão).

4.7.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O equipamento DSC Q-200 (*TA Instruments Ltda.*) foi previamente calibrado segundo as instruções do fabricante e conferido com índio de alto grau de pureza de 99,99%, p.f. = 156,6 °C e $\Delta H_f = 28,56 \text{ J g}^{-1}$.

Para obtenção das temperaturas e da entalpia envolvidas no processo de gelatinização, uma suspensão 1:4 amido:água deionizada (m/v) foi preparada em cadinho de alumínio a partir de aproximadamente 2,5mg de amostra. O cadinho foi selado com auxílio de prensa. A fim de equilibrar o teor de umidade e inchamento do grânulo de amido, as amostras permaneceram em repouso por cerca de 1 hora. Foram empregadas as seguintes condições de análise: fluxo de ar sintético de 50 mL min^{-1} , faixa de aquecimento de 30 a 100 °C e razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} (OLIVEIRA et al., 2014).

4.8 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

4.8.1 Difractometria de Raios X (DRX)

A difratometria de Raios X foi realizada conforme Colman, Demiate e Schnitzler (2014) e Oliveira et al. (2014), em um equipamento modelo Ultima IV (*Rigaku*, Tóquio, Japão), submetido às condições: tubo de Raios X $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,541 \text{ Å}$, 40 kV e corrente de 20 mA) em uma região de varredura de 3° a 50° (2θ), com velocidade de escaneamento de 2° min^{-1} e um passo de $0,02^\circ$.

A cristalinidade relativa (CR) foi calculada utilizando o software Origin (Microcal Inc., Northampton, MA, version 6.0) de acordo com a Equação 5:

$$X_c = \frac{A_p}{(A_p + A_b)} \cdot 100 \quad (5)$$

Onde:

X_c = Cristalinidade relativa

A_p = Área cristalina

A_b = Área amorfa

4.8.2 Espectroscopia na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia no infravermelho foi realizada conforme metodologia utilizada por Bet et al. (2019), por meio de um espectrofotômetro FT-IR 8400 (*Shimadzu*, Quioto, Japão) com uma média de 64 scans a resolução de 4 cm^{-1} , no modo de transmitância. As amostras foram previamente preparadas em prensa hidráulica manual a partir de uma mistura homogênea de 100 mg de pastilhas de KBr de grau espectroscópico e 2 mg de cada amostra em base seca. Os espectros foram obtidos com a faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} .

4.9 PROPRIEDADE DE PASTA

As propriedades de pasta dos amidos nativo e modificados foram analisadas no equipamento RVA-4 (*Newport Scientific*, Australia), conforme Bet et al. (2016). A amostra foi submetida a um ciclo de aquecimento até $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ e resfriamento controlado sob agitação constante. Para a realização das análises, seguiram-se os seguintes parâmetros para cada amostra: temperatura constante de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 min, seguido de aquecimento até $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ a uma razão de aquecimento de $6\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, mantendo-a nesta temperatura durante 5 minutos, com subsequente arrefecimento a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $6\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Após o final do ciclo, essa última temperatura foi mantida por 2 minutos.

4.10 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para verificar a diferença estatística entre as amostras, os resultados das análises realizadas em replicata da medição foram submetidos à análise de variância (ANOVA). Havendo diferença, o teste de Tukey foi empregado com 95% de confiança ($p < 0,05$). O Software Action Stat versão 3.3 (*Estatcamp*, São Paulo, Brasil) foi utilizado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 EXTRAÇÃO DE AMIDO DE TRIGO MOURISCO

O amido extraído a partir da farinha dos grãos secos apresentou rendimento de 20,32% em relação a massa inicial da farinha. Bet et al. (2019) obtiveram rendimento de 34% após extração aquosa de amido de amaranto. Thomaz (2018) obteve rendimento médio de 44,03% de amido extraído por meio de solução aquosa a partir da farinha de taro. Observa-se que a extração realizada se apresentou pouco eficiente, visto que demais autores que utilizaram a mesma metodologia de extração em meio aquoso obtiveram melhores resultados. Sugere-se aumentar o número de repetições do processo de suspensão do bagaço retido na primeira peneira em água deionizada, seguido de nova homogeneização, conforme processo descrito no Fluxograma 1.

5.2 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DO AMIDO DE TRIGO MOURISCO

A Tabela 2 apresenta a média e o desvio padrão da composição centesimal do amido nativo de trigo mourisco, com o conteúdo de carboidratos, umidade, proteínas, lipídios, fibra bruta e cinzas.

Tabela 2 - Composição centesimal do amido nativo de trigo mourisco

Conteúdo (%)	Amido nativo
Carboidratos	84,36±0,25
Umidade	9,97±0,10
Proteínas	2,09±0,16
Lipídeos	0,24±0,03
Fibras	0,61±0,11
Cinzas	2,73±0,35

Fonte: A autora.

Li, Lin e Corke (1997), compararam os teores de proteína e lipídios da farinha e do amido isolado de diferentes variedades de trigo mourisco comum (*F. esculentum*) e observaram que o teor de proteína do amido variou de 0,94 a 1,35% existindo correlação ao conteúdo da farinha. Já o conteúdo lipídico da farinha variou em uma faixa estreita de 2,43 a 2,78%, sendo o conteúdo presente no amido isolado entre 0,81 a 0,98%. Tal observação dos autores sugere o estudo da composição centesimal da farinha de trigo mourisco a fim de realizar correlação semelhante.

Conforme descrito por Christa e Soral-Smietana (2009), por meio de extração em meio alcalino do amido de trigo mourisco, obteve-se teores de proteínas ($1,15 \pm 0,07\%$), cinzas ($0,23 \pm 0,08\%$). Já Li et al. (2014), por meio de metodologia semelhante de extração, obtiveram a composição centesimal diferente para proteína ($0,43\%$), lipídios ($0,6\%$) e cinzas ($0,39\%$). Liu et al. (2015), por meio de extração em meio alcalino da espécie *F. tataricum*, obteve valores umidade ($12,6 \pm 0,02\%$), cinzas ($0,9 \pm 0,03\%$), lipídios ($0,4 \pm 0,05\%$), proteína ($0,48 \pm 0,02\%$).

O alto teor de proteína obtido, em relação aos demais autores, possivelmente deve-se à etapa de raspagem da fina camada acastanhada presente após a centrifugação do amido no processo de extração, pois sugere-se que a mesma seja sedimentação de proteínas, conforme estudado por Bet (2017).

Observa-se que há diferença entre os valores da composição centesimal observados no presente estudo e nas demais pesquisas referenciadas, uma vez que há diferença entre períodos de cultivo, assim como cultivares e perfil de solo, e por ser uma matéria prima de origem botânica, não é possível a existência de homogeneidade dos componentes. Outro fator importante a ser considerado é a diferença entre as metodologias de extração, pois os referido autores realizaram-na em meio alcalino, podendo assim ser uma metodologia mais eficaz na separação entre amido e demais componentes.

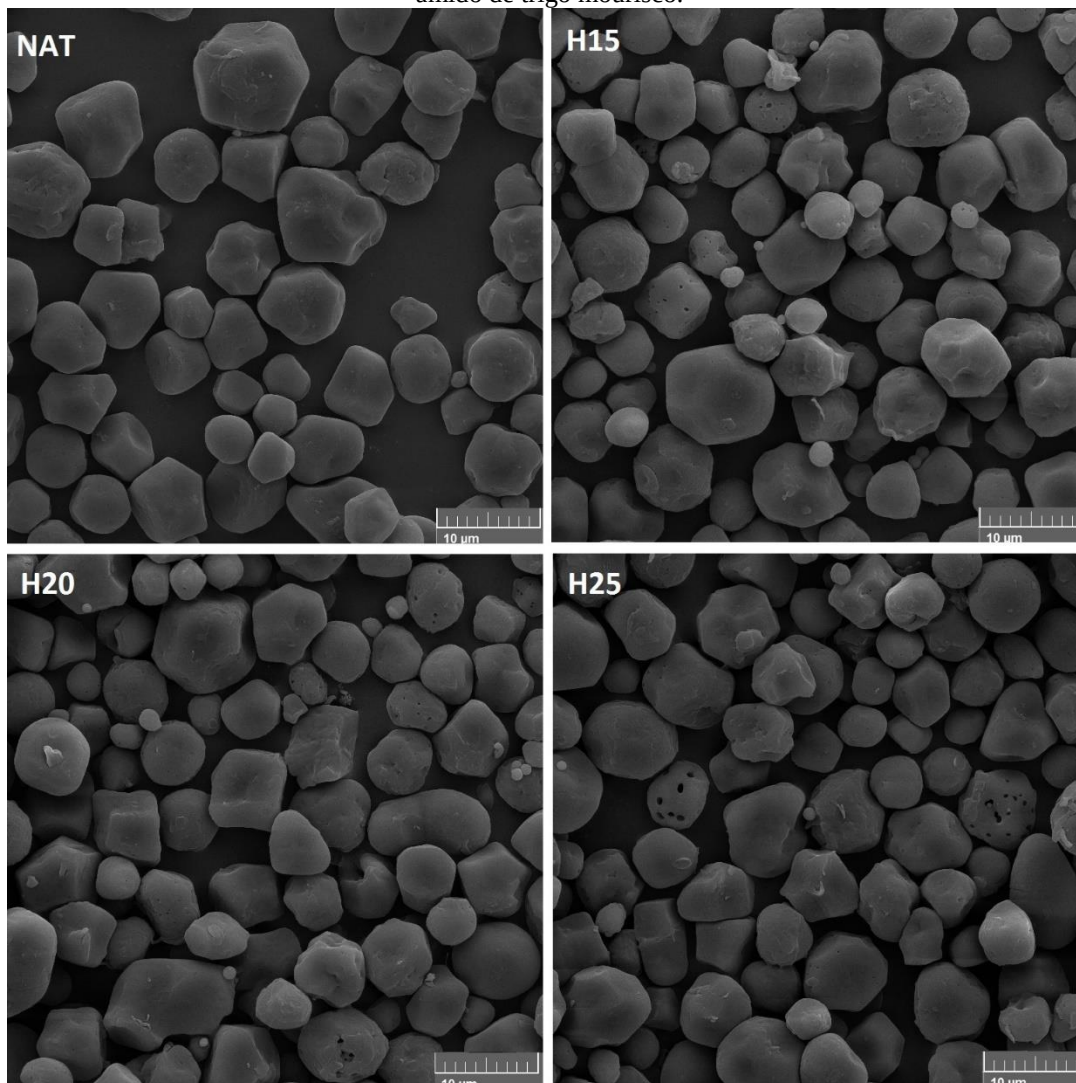
5.3 PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS

5.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução para Amido de Trigo Mourisco Nativo e Modificado

Os grânulos de trigo mourisco nativo e modificados apresentaram-se com forma poligonal e esférica e os diâmetros variaram entre $7,09$ e $7,52 \mu\text{m}$ e não apresentaram diferença significativa entre as amostras. O amido nativo apresentou grânulos com superfície lisa e sem regiões ocas ou fissuras. Já nos amidos que passaram pelo tratamento térmico, notaram-se regiões com pontos de formação de pequenas cavidades nas superfícies, o que pode ser observado na Figura 9.

As características observadas são semelhantes ao que Zhu (2016) e Liu et al (2016) descreveram morfológicamente em relação aos grânulos de amido de trigo mourisco, os quais apresentaram superfície lisa, mais poligonais e menos esféricos, com diâmetros de valor médio de 6 a $7 \mu\text{m}$.

Figura 9 – Imagens de Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (4000 x) dos grânulos de amido de trigo mourisco.



Fonte: A autora.

Liu et al. (2015) afirmam que o efeito do TCBU na morfologia dos grânulos de amido é dependente da umidade, que a modificação física contribuiu para formação de superfícies irregulares e grânulos agregados devido às interações entre as cadeias de amido que são afetadas pelo nível de umidade. Os mesmos autores observaram poucas cavidades nas superfícies dos grânulos tratados com TCBU 20 % e fissuras foram observadas na superfície dos grânulos tratados com TCBU 25 %, o que também foi possível observar no presente estudo. Já para os amidos tratados com teor de umidade maior ou igual a 30 % apresentaram consideráveis cavidades e fissuras nas superfícies. Os autores sugerem que estas alterações ocorreram devido à recombinação de cadeias de amilose e amilopectina.

Wang et al. (2018) avaliaram os efeitos do TCBU nos grânulos de amido de arroz e concluíram que o tratamento a 20 % e a 30 % de umidade aumentaram o grau de aglomeração

dos grânulos e ocasionaram maior rugosidade à superfície. Os autores citam que a umidade e a energia térmica durante este tipo de tratamento poderiam resultar em uma gelatinização parcial dos grânulos, levando ao inchamento inconsistente e ao aparecimento de concavidades nas superfícies, principalmente para umidades mais elevadas.

5.4 DETERMINAÇÃO DE COR

Os valores obtidos por meio da determinação de cor dos amidos nativo e modificado estão representados na Tabela 3. Foi possível observar diferença de cor significativa entre todas as amostras, o que evidencia um escurecimento não enzimático crescente conforme aumenta-se o teor de umidade utilizado na modificação por TCBU.

A Reação de Maillard, escurecimento não enzimático, ocorre a partir de uma série de reações durante o aquecimento e armazenamento prolongado de produtos alimentícios, alterando as características e propiciando a formação de compostos responsáveis pelo aroma, sabor e cor dos alimentos tratados termicamente. Isto ocorre devido à condensação do grupo carbonila do açúcar redutor com o grupamento amino livre de aminoácidos, peptídeos ou proteínas, resultando na formação de pigmentos escuros denominados melanoidinas (RODRIGUEZ et al., 2016).

Tabela 3 - Determinação de cor dos amidos nativo e modificados			
Amostra	L	a*	b*
Nat	91,61 ± 0,15 ^a	0,49 ± 0,03 ^d	4,62 ± 0,09 ^d
H15	86,45 ± 0,27 ^b	2,75 ± 0,02 ^c	8,69 ± 0,14 ^c
H20	85,52 ± 0,08 ^c	3,34 ± 0,05 ^b	9,30 ± 0,06 ^b
H25	84,24 ± 0,07 ^d	3,63 ± 0,02 ^a	9,99 ± 0,05 ^a

Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa entre as amostras de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

L, brilho variando de 0 (preto) a 100 (branco); a* e b* representam as coordenadas cromáticas; a*, positivo (vermelho) a negativo (verde); b*, positivo (amarelo) a negativo (azul).

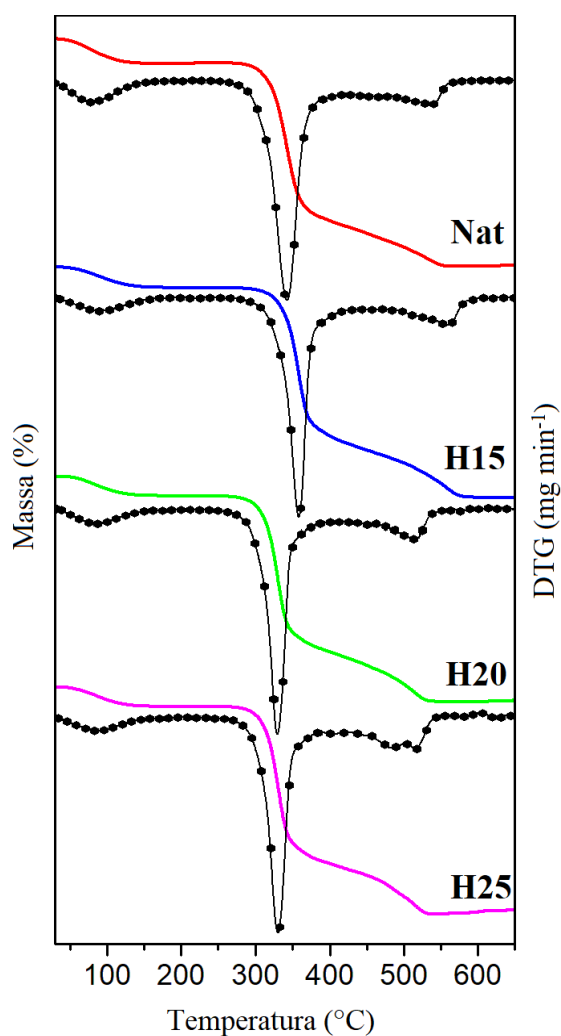
Observando os resultados, podemos confirmar que o amido nativo é relativamente mais claro, menos vermelho e menos amarelo que as demais amostras. Entre os amidos modificados é possível verificar que a amostra H25 é a mais escura, tende a ser conforme a coordenada de cor a mais vermelha e a mais amarela dentre as amostras. Observou-se que o escurecimento dos amidos foi proporcional ao teor de umidade utilizado no TCBU.

5.5 PROPRIEDADES TÉRMICAS

5.5.1 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

A partir dos dados coletados pelo software do equipamento, as curvas TG/DTG estão apresentadas na Figura 10 e os resultados obtidos constam na Tabela 4.

Figura 10 - Curvas de termogravimetria e termogravimetria derivada do amido de trigo mourisco nativo e modificados.



Fonte: A autora.

O perfil das curvas termogravimétricas apresentou-se similar para todas as amostras, contendo três inflexões bem definidas, as quais correspondem às perdas de massa, além de um período de estabilidade característico de amidos. A primeira perda de massa observada está relacionada à desidratação da amostra (RUDNIK et al.; 2005; COLMAN; DEMIATE; SCHNITZLER, 2014).

Tabela 4 - Resultados de termogravimetria e termogravimetria derivada dos amidos de trigo mourisco nativo e modificados

Amostra	Evento	1^a	Estabilidade	2^a	3^a
Nat	Ti-Tf, °C	30 - 160	160 - 272	272 - 421	421 - 573
	Tp, °C	83		340	497
	Δm, %	10,6		69,7	17,3
H15	Ti-Tf, °C	30 - 156	156 - 254	254 - 403	403 - 561
	Tp, °C	87		330	485
	Δm, %	8,7		67,9	21,8
H20	Ti-Tf, °C	30 - 166	166 - 256	256 - 405	405 - 553
	Tp, °C	89		328	485
	Δm, %	8,1		67,0	20,9
H25	Ti-Tf, °C	30 - 151	151 - 262	262 - 394	394 - 550
	Tp, °C	87		329	485
	Δm, %	8,2		66,6	22,2

Fonte: A autora.

Ti, temperatura inicial (°C); Tf, temperatura final (°C); Tp, temperatura de pico (°C); Δm, perda de massa (%).

A desidratação ocorreu em temperaturas inferiores a 170 °C para todas as amostras e foi possível observar a redução significativa desta para a amostra H25 em relação ao amido nativo, o que representa final da desidratação em um intervalo menor de temperatura. Em relação às Tp, para todas as amostras mantiveram-se próximas e abaixo de 90 °C. Observou-se que, após o tratamento térmico, as amostras de amidos modificados apresentaram umidade inferior em relação ao amido nativo, variando de 8,1 a 8,7%. De acordo com Oliveira et al. (2018), estes valores são comumente encontrados para amidos.

Após a desidratação ocorreu a estabilidade térmica, etapa em que não há perda de água. Nesta etapa são observadas variações mínimas na massa da amostra, o que demonstra a capacidade do amido em manter suas propriedades durante este intervalo de temperatura. Ao observar as amostras H15 e H25, ambas apresentaram diminuição nas temperaturas de início de estabilidade em relação ao amido nativo, o que corrobora com a estabilidade de ambas as amostras em temperaturas próximo à 150-155 °C, respectivamente. Houve redução da estabilidade térmica ao comparar o amido nativo às amostras modificadas e a menor variação de temperatura durante esta etapa foi observada na amostra H20, sendo que a mesma apresentou maior temperatura de início de estabilidade.

Comportamento bastante diferente foi observado por Oliveira et al. (2018), em que os autores verificaram que o tratamento por TCBU aumentou o intervalo de estabilidade térmica dos amidos de batata e de batata doce em relação aos respectivos amidos nativos, possivelmente

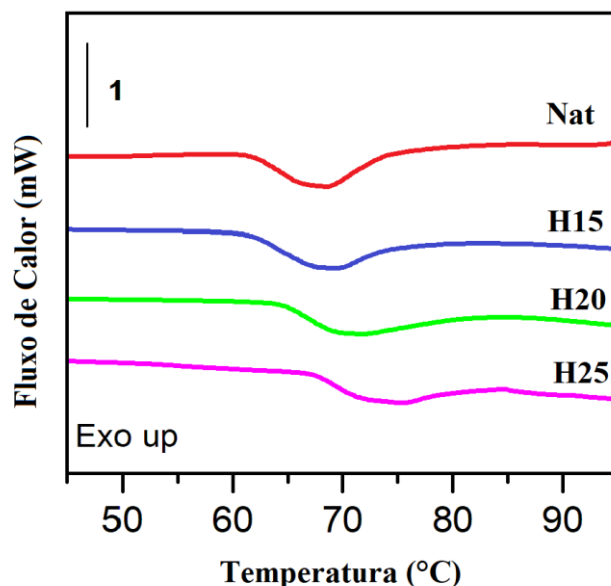
devido à reorganização das cadeias e fortalecimento das interações moleculares durante o tratamento hidrotérmico.

As maiores perdas de massa foram verificadas na etapa de decomposição térmica das cadeias do amido, com temperaturas acima de 250 °C. Enfim, a terceira etapa relaciona-se à oxidação da matéria orgânica com a formação de cinzas residual, em que foi possível observar que as temperaturas de pico (T_p) das amostras modificadas foram cerca de 10 °C menores em relação ao amido nativo. O teor de cinzas calculado por diferença de massa para as amostras Nat, H15, H20 e H25 foi de 2,4%, 1,6%, 4,0% e 3,0%, respectivamente.

5.5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A um dado intervalo de temperatura (T_o - T_c), durante aquecimento na presença de excesso de água, o amido absorve energia do meio e sofre o processo de gelatinização, por esse motivo é considerado um evento endotérmico. Essa variação de energia em função da temperatura da amostra foi verificada pelo equipamento de DSC, cujos dados estão apresentados na Figura 11. Os valores obtidos para as temperaturas envolvidas no processo de gelatinização, assim como a entalpia, estão apresentadas na Tabela 5.

Figura 11 - Curvas DSC dos amidos de trigo mourisco nativo e modificados



Fonte: A autora.

Nas curvas obtidas percebeu-se um deslocamento do evento endotérmico para maiores temperaturas, principalmente nas amostras com maiores teores de umidade, H20 e H25.

Tabela 5 - Resultados de Calorimetria Exploratória Diferencial dos amidos de trigo mourisco nativo e modificados

Amostra	To (°C)	Tp (°C)	Tc (°C)	ΔT (°C)	ΔH_{gel} (J g ⁻¹)
Nat	61,8±0,1 ^d	68,6±0,0 ^c	74,0±0,3 ^d	12,2±0,2 ^d	6,2±0,2 ^b
H15	62,0±0,0 ^c	68,5±0,0 ^c	75,5±0,1 ^c	13,5±0,0 ^c	5,5±0,0 ^c
H20	63,6±0,0 ^b	70,8±0,2 ^b	81,3±0,4 ^b	17,7±0,2 ^a	7,1±0,2 ^a
H25	65,4±0,0 ^a	74,4±0,0 ^a	83,8±0,1 ^a	18,4±0,1 ^b	5,5±0,1 ^c

Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa entre as amostras de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

To, temperatura inicial (°C); Tp, temperatura de pico (°C); Tc, temperatura de conclusão (°C); ΔT , variação de temperatura (°C); ΔH_{gel} , entalpia de gelatinização (J g⁻¹).

O amido de trigo mourisco nativo apresentou os menores valores de To e Tc, além do menor intervalo de temperatura de gelatinização (ΔT). O aumento gradativo da umidade de equilíbrio empregadas no processo de TCBU do amido de trigo mourisco promoveu aumento na To e na Tc. Conforme Liu et al. (2015), as temperaturas To e Tc para amidos de trigo mourisco modificados por TCBU também aumentaram conforme aumentou o teor de umidade na modificação. Resultados similares foram observados por Oliveira et al. (2018) para amidos de batata e batata doce.

Observa-se que a ΔH_{gel} do amido nativo é 6,2 J g⁻¹, podendo ser justificada conforme Tang et al. (2002) e Abugoch James (2009), em que se acredita que a amilopectina do trigo mourisco contém grande número de cadeias curtas, de 8 a 12 unidades, e pequeno número de cadeias mais longas, de 13 a 20 unidades, em comparação com os amidos de outros cereais.

Após as modificações, a energia requerida para o processo foi maior para a amostra H20 e menor para as amostras H15 e H25, ambas sem diferença significativa entre si. Segundo Arns et al. (2015), uma menor entalpia de gelatinização pode estar relacionada a quebra de ligações de hidrogênio dentro do grânulo. Liu et al. (2015) também encontraram menor entalpia ao comparar os amidos modificados por TCBU e o amido nativo. Os mesmos autores sugerem ainda que a redução de ΔH_{gel} deve-se à gelatinização parcial de moléculas de amilose e à ruptura de duplas hélices de amilopectina presentes nas regiões cristalinas e amorfas dos grânulos de amido. O nível de umidade contribui para a redução da entalpia de gelatinização.

O aumento da umidade da amostra H20 para a amostra H25 promoveu uma redução significativa da ΔH_{gel} . Resultado similar foi observado por Li et al. (2011) para tratamento hidrotérmico de amido de feijão ‘mung’ (*Phaseolus radiatus*), com 20 e 30% de umidade. Os autores sugerem que maiores valores de entalpia podem estar relacionados com maior quantidade de dupla hélice ou interação mais forte entre as cadeias de amido. Thomaz (2018) verificou um aumento da entalpia de gelatinização do amido de taro após modificação por TCBU em 13, 19 e 25% de umidade em diferentes tempos de tratamento (45, 60 e 75 minutos).

Sugeriu-se que o tratamento dificulta a entrada e retenção de água na estrutura do amido, requerendo mais energia para a transição.

De acordo com Oliveira et al. (2018), o TCBU é capaz de promover a desestruturação da estrutura cristalina dos grânulos, causando redução na entalpia de gelatinização. Essa informação corrobora com os resultados de DRX, nos quais observa-se que a cristalinidade relativa dos amidos modificados é menor do que a do amido nativo, especialmente com maior teor de umidade durante o tratamento.

5.6 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

5.6.1 Difractometria de Raios X

As cristalinidades relativas (CR) dos amidos de trigo mourisco nativo e modificados fisicamente estão descritas na Tabela 6. O amido nativo apresentou CR de 21,04 % e, após o tratamento com TCBU 15 %, este valor sofreu um discreto aumento, não ocorrendo diferença significativa entre ambas as amostras. Já para as maiores umidades trabalhadas, as CR diminuíram.

Tabela 6 - Cristalinidade relativa dos amidos de trigo mourisco nativo e modificados

Amostra	Cristalinidade Relativa (%)
Nat	21,04 ± 0,45 ^a
H15	21,90 ± 0,55 ^a
H20	19,56 ± 0,30 ^b
H25	16,20 ± 0,21 ^c

Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa entre as amostras de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

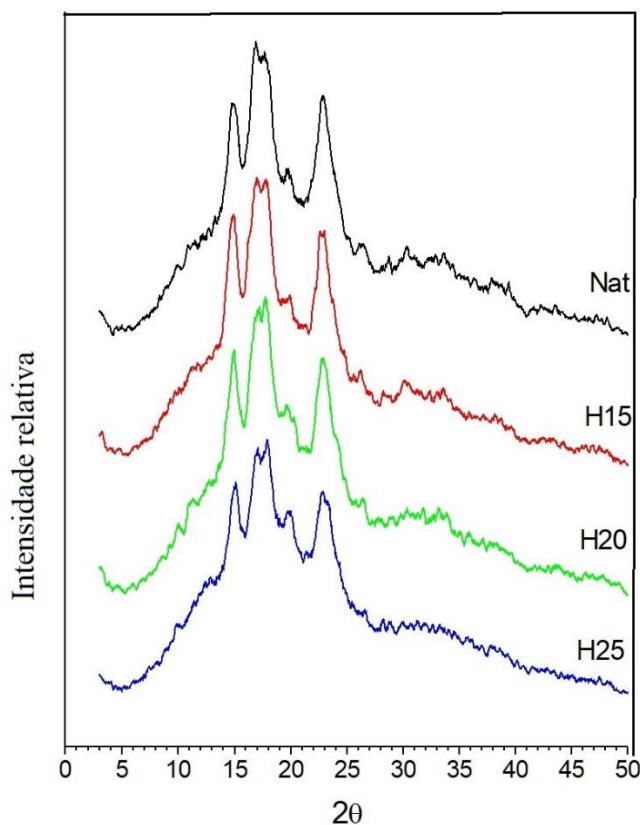
Andrade et al. (2014) estudaram os efeitos do TCBU, umidades de 10, 20 e 30%, no amido de mandioca e observaram uma diminuição nas CR com o aumento da umidade. Reiteram que o efeito deste tratamento térmico na cristalinidade dos amidos depende da fonte de amido utilizado e das condições empregadas no tratamento.

Liu et al. (2015) observaram nos difratogramas de amido de trigo mourisco nativo e tratados com TCBU um padrão cristalino do tipo "A", com picos de difração a $2\theta = 15,24^\circ$, $17,14^\circ$, $18,04^\circ$ e $22,98^\circ$ para o amido nativo. Já para as amostras tratadas com TCBU, os picos de difração apresentaram-se similares, porém com maior intensidade. Difrátogramas semelhantes foram observados no presente estudo, com picos próximos de $14,5^\circ$; 17° ; $19,5^\circ$ e

23 ° em 2θ , para todas as amostras. Não ocorreu alteração nos mesmos após a modificação, apenas diminuição nas suas intensidades, conforme Figura 12.

Wang et al. (2018), modificaram o amido de arroz com TCBU e observaram que não houve alterações na estrutura cristalina das amostras, apenas uma discreta redução nas intensidades dos picos de difração. De acordo com Pinto et al. (2012), a ruptura das ligações de hidrogênio que ocorre durante o tratamento com TCBU é responsável pela diminuição na intensidade dos picos, pois pode causar o deslocamento das duplas hélices adjacentes. Quando se trabalha com maiores umidades esta ruptura é intensificada.

Figura 12 - Difrátogramas dos amidos de trigo mourisco nativos e modificados.



Fonte: A autora.

Christa, Soral-Śmietana e Lewandowicz (2009), observaram em seu estudo que o amido nativo de trigo mourisco e amostras torradas revelaram estrutura cristalina do tipo A, típico dos amidos de cereais.

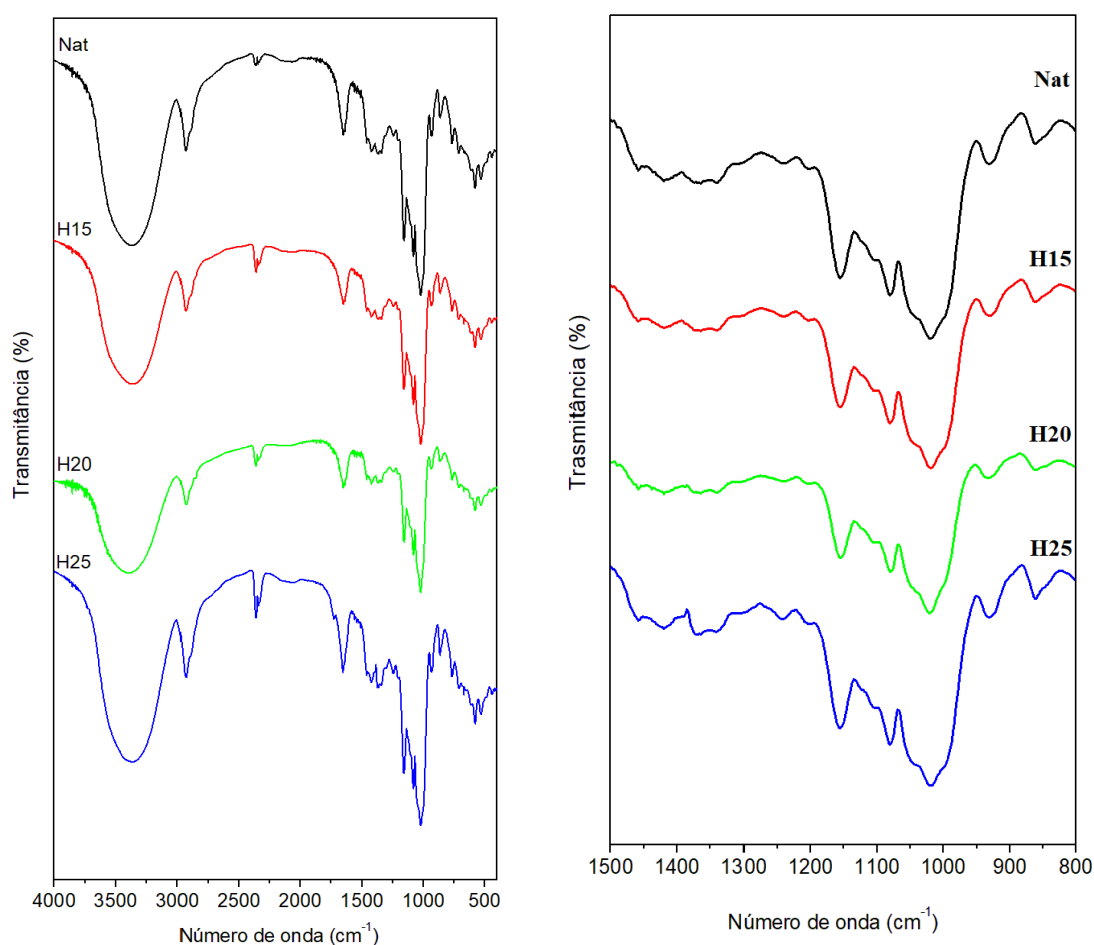
Conforme Liu et al. (2015), o amido de trigo mourisco nativo apresenta padrão cristalino do tipo A com picos de difração a $2\theta = 15.22^\circ$, 17.32° , 18.14° e 23.12° . Os autores sugerem que o método de modificação física TCBU não altera o padrão cristalino do tipo A do amido nativo, porém aumenta a intensidade dos picos. Os resultados revelaram ainda que a

crystalinidade relativa está relacionada ao nível de umidade, sendo consistente com o aumento de conteúdo aparente de amilose após tratamento por TCBU.

5.6.2 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros obtidos estão apresentados na Figura 13, sendo ampliada a imagem à direita para melhor visualização das bandas correspondentes à região de proteínas e carboidratos, conforme referido por Bet et al. (2019).

Figura 13 - Espectros de infravermelho para amido nativo de trigo mourisco e modificado por TCBU (esquerda). Ampliação do espectro de infravermelho para região compreendida de 800 -1500 cm^{-1} (direita).



Não foram observadas alterações nas bandas espectrais entre as amostras de amido nativo e modificadas por TCBU. Observa-se a banda alargada a 3300 cm^{-1} , visualizada em todas as amostras, a qual relaciona-se à presença de grupos OH ou deformação axial O-H. Corresponde, portanto, às vibrações de deformação associadas as ligações de hidrogênio, intra e intermolecular, da molécula D-glicose do amido, conforme apontado por Ma e Yu (2004).

Em seguida, um estiramento H-C-H foi identificado devido à presença de bandas a 2927 cm^{-1} , sugerindo-se a presença de lipídeos na amostra (TÁPIA-BLÁCIDO; SOBRAL; MENEGALLI, 2010).

A banda detectada a aproximadamente 2400 cm^{-1} foi reportada à presença de CO_2 incorporado durante o preparo da amostra, sugerindo a própria respiração do analista (POURSAMAR, 2013).

Na amostra H25, um leve pico a 1740 cm^{-1} foi registrado, a qual conforme Bet et al. (2019) se refere à presença de carbonilas do grupo funcional éster, estando relacionada aos lipídeos. Sugere-se a formação de complexos amilose-lipídeos principalmente nesta amostra, o que corrobora com o aumento de temperatura identificado por DSC e RVA.

Na sequência, uma banda a 1660 cm^{-1} foi observada. Conforme Cremer e Kalentunç (2003), absorção próxima a $1640\text{-}1540\text{ cm}^{-1}$ indicam a presença de vibrações amida I e II, relacionadas, portanto, à presença de proteínas. Isto também corrobora com o aumento da temperatura e diminuição da viscosidade pela rede de proteínas e sua ligação ao amido durante análise de gelatinização do amido.

Bandas entre $1334\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$, observadas com baixa intensidade se referem à deformação de grupos metila C-H (PETRIKOSKI, 2013), também detectadas para amido de farinha de casca de manga (BARROS et al., 2018).

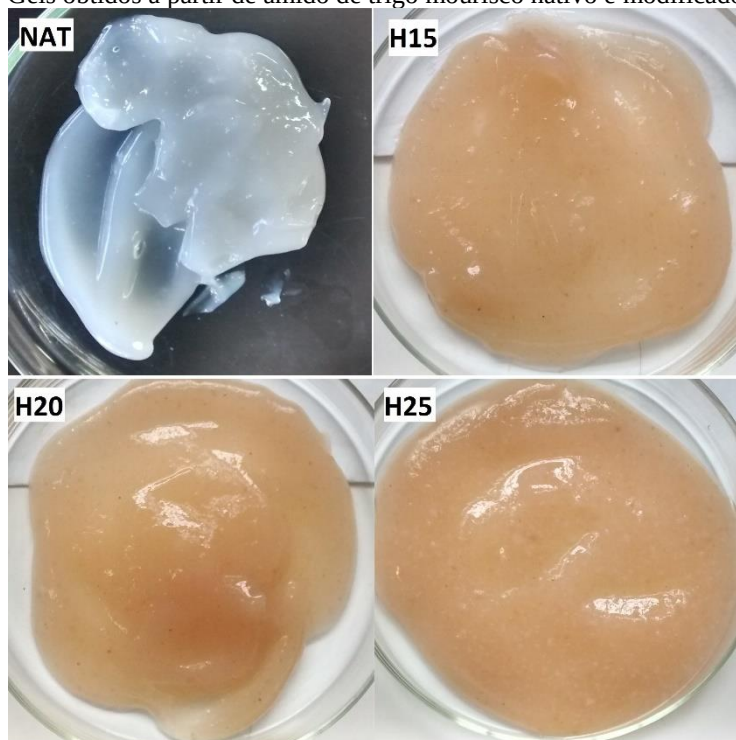
As bandas encontradas na região entre $1000\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ também foram observadas para amido de amaranto (BET et al., 2019) e são consideradas características de polissacarídeos, referentes a estiramentos C-O, C-C e C-O-H ($1100\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$), vibrações das ligações glicosídicas C-O-C dos anéis presentes nas moléculas de amido (1020 , 1080 e também 1150 cm^{-1}) (WARREN; GIDLEY; FLANAGAN, 2016; SILVERSTEIN et al., 1994).

As bandas mais à direita do espectro, visualizadas de forma mais clara na ampliação da Figura 13, abaixo de 1000 cm^{-1} estão relacionadas à impressão digital da amostra referente às ligações C-O-H. A banda a 996 cm^{-1} , a qual teve maior intensidade, foi apontada como contribuição do amido por Roa et al. (2014), responsável por indicar ligações glicosídicas e ligações C-O.

5.7 PROPRIEDADES DE PASTA

Os géis produzidos a partir da análise viscoamilográfica estão apresentados na Figura 14.

Figura 14 - Géis obtidos a partir de amido de trigo mourisco nativo e modificado por TCBU.



Fonte: A autora.

A partir das imagens acima e considerando os amidos modificados, pode-se perceber que os géis se apresentaram mais viscosos para as amostras H15 e H20 em relação à amostra H25, em que a pasta exibiu menor viscosidade. Interessante notar a coloração de pasta das amostras, sendo que para o amido nativo observou-se uma coloração mais esbranquiçada, enquanto que após o tratamento hidrotérmico os géis ficaram mais escuros, sugerindo um escurecimento não enzimático.

Na Tabela 7 descreveram-se os resultados obtidos em relação às propriedades de pasta de cada amostra.

Tabela 7 - Propriedades de pasta de amido nativo e modificado por TCBU.

Amostra	Temperatura de pasta/°C	Viscosidade de pico/ mPa.s	Retrogradação/ mPa.s	Quebra/ mPa.s	Viscosidade final/ mPa.s	Tempo de pico/ s
Nat	83,7	1889	1366	286	2969	600
H15	81,5	2657	1080	703	3034	544
H20	84,4	2384	628	530	2482	552
H25	90,0	1060	63	17	1106	643

Após a modificação por TCBU, observou-se aumento na temperatura de pasta para as amostras H20 e H25, resultado que corrobora com os dados de calorimetria, em que as To

também sofreram elevação para as respectivas amostras. Pode-se dizer que, para ocorrer a gelatinização dos amidos tratados com maior teor de umidade, existe a necessidade de maior temperatura. Souza (2014) e Chen et al. (2015) observaram, em seus respectivos estudos, a elevação gradual de temperatura de pasta de amido de trigo após modificação por TCBU. Segundo discutido por Lim et al. (2001), o aumento na temperatura de gelatinização pode estar associado às transformações das regiões cristalinas em fases amorfas.

O tratamento por TCBU é capaz de aumentar a temperatura de gelatinização do amido, pois pode estar relacionado à interação entre proteína e amido, dificultando a interação da água com os grânulos de amido. Além disso, o TCBU possibilita o rompimento de estrutura cristalina e a dissociação da estrutura da dupla hélice, promovendo uma nova interação de cadeias de polímeros e rearranjo dos cristais (GUNARATNE; HOOVER, 2002; HAROS; TOLABA; SUAREZ, 2003; MALIK; SAXENA, 2016).

Ao relacionar a temperatura e a entalpia de gelatinização, observa-se comportamento diferente para as amostras e em relação ao amido nativo. Ocorreu aumento da entalpia para a amostra H20 relacionado diretamente ao aumento da temperatura de pasta, porém o contrário ocorreu para a amostra H15, pois houve redução da temperatura de pasta e na entalpia de gelatinização, sugerindo menor necessidade de energia. Já para a amostra H25, o aumento na temperatura de gelatinização ocorreu de forma inversa à entalpia.

O amido tratado com 15% de umidade apresentou aumento nas viscosidades de pico e final, diferentemente do observado para as amostras H20 e H25. De acordo com Eliasson (1980) e Malik e Saxena (2016), um aumento na viscosidade final pode estar relacionado às forças intra-granulares, tornando o amido mais resistente à deformação, além da reorganização das cadeias de amido.

Para as amostras com maiores teores de umidade, H20 e H25, observou-se diminuição da viscosidade final em relação ao amido nativo, sugerindo-se o rompimento da estrutura granular. Malik e Saxena (2016) também perceberam diminuição na viscosidade final de amido de trigo mourisco após TCBU combinada com hidrólise ácida. A modificação por TCBU, em geral, pode promover uma redução no inchamento dos grânulos e na lixiviação da amilose, em paralelo ao aumento da estabilidade térmica (ZAVAREZE; DIAS, 2010).

Ao comparar a amostra H25 às demais, essa apresentou redução nas viscosidades de pico e final, considerável redução na quebra de viscosidade, menor tendência à retrogradação, associada a maior temperatura de pasta. Sugere-se que, de acordo com os parâmetros avaliados, a amostra com maior teor de umidade apresentou maior capacidade do grânulo suportar a tensão de cisalhamento e aquecimento simultâneos.

Segundo Chen et al. (2015) durante o TCBU, o rearranjo das cadeias moleculares é capaz de formar clusters ordenados de dupla hélice de amilopectina, podendo limitar o inchaço do amido. Complexos amilose-lipídeo, bem como, a pré-gelatinização das amostras durante o TCBU também podem possibilitar a redução do inchaço. Grumos foram visualizados principalmente na amostra tratada sob 25% de umidade, sugerindo a pré-gelatinização durante o TCBU. Ainda, os mesmos autores discorreram sobre a possibilidade de corpos protéicos serem deformados e desnaturados durante o TCBU, os quais interagem entre si, ou com os grânulos de amido. Dessa forma, estas camadas de proteína, em cooperação com o aumento da hidrofobicidade, retardam o inchaço dos grânulos de amido.

6 CONCLUSÕES

Foi possível avaliar as propriedades morfológicas, térmicas, estruturais e de pasta de amido de trigo mourisco nativo e os efeitos dos diferentes teores de umidade empregados no tratamento com calor e baixa umidade. Inicialmente observou-se que a extração do amido de trigo mourisco em meio aquoso apresentou baixo rendimento em relação à massa inicial da farinha e, por este motivo, sugere-se que é necessário aumentar o número de repetições na etapa de suspensão do bagaço retido na primeira peneira no processo de extração.

Em relação às análises de caracterização dos amidos, observou-se comportamento esperado para as análises estruturais e morfológica, em que não foram observadas alterações significativas nos grânulos. Em relação à determinação de cor foi possível verificar a ocorrência crescente de escurecimento não enzimático proporcional ao teor de umidade utilizado no tratamento térmico. Essa característica apresentada após a modificação e utilização de calor pode influenciar negativamente produtos que possuem cor mais clara.

Os resultados das propriedades térmicas e de pasta demonstraram menor estabilidade térmica para os amidos modificados em relação ao amido nativo. As amostras H20 e H25 demonstraram maiores temperaturas para ocorrência da gelatinização. Porém a energia requerida para tal processo variou, em que as amostras H15 e H25 requerem menor energia e a amostra H20 requer maior energia para a gelatinização em relação ao amido nativo. Quanto à viscosidade, apenas a amostra H15 apresentou-se mais viscosa que o amido nativo e os demais amidos modificados.

Em processos industriais que requerem altas temperaturas, sugere-se a utilização do amido modificado com teor de 25 % de umidade, devido às características apresentadas de maior temperatura de gelatinização e menor entalpia. Este amido também pode ser utilizado em processos que exigem menor retrogradação. Para produtos que requerem maior viscosidade, o amido modificado com 15 % de umidade seria o mais indicado.

REFERÊNCIAS

- ABUGOCH JAMES, L.E. Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.): composition, chemistry, nutritional and functional properties. **Advances in Food and Nutrition Research**, v. 58, cap.1, p.1-31, 2009.
- ADEBOWALE, K.O.; AFOLABI, T.A.; OLU-OWOLABI, B.I. Hydrothermal treatments of Finger millet (*Eleusine coracana*) starch. **Food Hydrocolloids**, v.19, p.974-983, 2005.
- ADEBOWALE, K.O.; OLU-OWOLABI, B.I.; OLAYINKA, O.O.; LAWAL, O.S. Effect of heat moisture treatment and annealing on physicochemical properties of red sorghum starch. **African Journal of Biotechnology**, v.4, p.298-933, 2005.
- ALTAY, F.; GUNASEKARAN, S. Influence of drying temperature, water content, and heating rate on gelatinization of corn starches. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.53, p.4235-4245, 2006.
- ANDRADE, M.M.P.; OLIVEIRA, C.S.de; COLMAN, T.A.D.; COSTA, F.J.O.G.da; SCHNITZLER, E. Effects of heat-moisture treatment on organic cassava starch. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.115, p.2115-2122, 2014.
- ARNS, B.; BARTZ, J.; RADUNZ, M.; EVANGELHO, J.A.; PINTO, V.Z.; ZAVAREZE, E.R.; DIAS, A.R.G. Impacto f heat-moisture treatment on rice starch, applied directly in grain paddy rice or in isolated starch. **LWT – Food Science and Technology**, v.60, p.708-713, 2015.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTRY (AOAC). **Official Methods of Analysis**. 17ed, Washington, 2000.
- BAO, J.S.; AO, Z.H.; JANE, J.L. Characterization of physical properties of flour and starch obtained from gamma-irradiated White rice. **Starch-Stärke**, v.57, p.480-487, 2005.
- BARROS, D.N.; ALMEIDA, C.V. de M.; RIBEIRO, D.S., CORRÊA, M.M.; SILVA, S.P. da. Identification and characterization of starch in mango peel flour by ftir and XRD. **III Congresso Internacional de Ciências Agrárias - COINTER**, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.31692/2526-7701.IIICOINTERPDVAGRO.2018.00141>>. Acesso em 01 jun. 2019.
- BERGTHALLER, W.; HOLLMANN, J. Starch. **Comprehensive Glycoscience**, [s.1.], p. 579-612, 2007.
- BET, C.D. **Extração e caracterização de amido de amaranto orgânico nativo e modificado por heat-moisture treatment**. 2017. 127 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR, 2017.
- BET, C.D.; CORDOBA, L.P.; RIBEIRO, L.S.; SCHNITZLER, E. Common Vetch (*Vicia sativa*) as a New Starch Source: Its Thermal, Rheological and Structural Properties After Acid Hydrolysis. **Food Biophysics**, v.11(3), p.275-82, 2016.

BET, C.D.; OLIVEIRA, C.S; COLMAN, T.A.D; MARINHO, M.T; LACERDA, L.G; RAMOS, A.P; SCHNITZLER, E. Organic amaranth starch: A study of its technological properties after heat-moisture treatment. **Food Chemistry**, v.264, p.435-442, 2018.

BET, C.D.; OLIVEIRA, C.S. de.; COLMAN, T.A. D.; BISINELLA, R.Z.B.; BENINCA, C.; LACERDA, L.G.; RAMOS, A.P.; SCHNITZLER, E. Aqueous extraction of organic amaranth starch and their by-products. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, p.1-17, 2019.

BULÉON, A.; VÉRONÈSE, G.; PUTAUX, J-L. Self-Association and Crystallization of Amylose. **Australian Journal of Chemistry**, v.60, p.706–718, 2007.

CANEVAROLO, S.V. **Ciência dos polímeros**. Artliber Editora Ltda, p.227, 2006.

CHEN, X.; HE, X.; FU, X.; HUANG, Q. In vitro digestion and physicochemical properties of wheat starch/flour modified by heat-moisture treatment. **Journal of Cereal Science**, v. 63, p. 109-115, 2015.

CHIN, S.F.; PANG, S.C.; TAY, S.H. Size controlled synthesis of starch nanoparticles by a simple nanoprecipitation method. **Carbohydrate Polymers**, v.86, p.1817– 1819, 2011.

CHO, M.; CHOI, W-S.; YOU, SG. Steady and Dynamic Shear Rheology of Fucoidan-Buckwheat Starch Mixtures. **Starch/Stärke**, v.61, p.282–290, 2009.

CHRISTA, K.; SORAL-ŠMIETANA, M. Buckwheat grains and buckwheat products – nutritional and prophylactic value of their componentes – a review. **Czech Journal of Sciences**, v.26, n.3, p.153-162, 2008.

CHRISTA, K.; SORAL-ŠMIETANA, M.; LEWANDOWICZ, G. Buckwheat starch: structure, functionally and enzyme in vitro susceptibility upon the roasting process. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v.60, p.140-154, 2009.

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

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

CREMER, D.R.; KALETUNÇ, G. Fourier transform infrared microspectroscopic study of the chemical microstructure of corn and oat flour-based extrudates. **Carbohydrate Polymers**, v. 52, p. 53-65, 2003

CYRAS, V.P.; MANFREDI, L.B.; TON-THAT, M.T.; VÁZQUEZ, A. Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v.73, p.55-63, 2008.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K.L.; FENNEMA, O.R. **Química de Alimentos**. Artmed, p. 101-108, 2010.

DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura microscopia eletrônica de varredura Aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, p.9-11, 2007.

DUFRESNE, A. Crystalline starch based nanoparticles. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v.19, p.397-408, 20014.

ELIASSON, A. C. Effect of water content on the gelatinisation of wheat starch. **Starch/Stärke**, v. 32, p. 210-272, 1980.

FU, Z.; CHEN, J.; LUO, S.J.; LIU, C.M.; LIU, W. Effect of food additives on starch retrogradation: A review. **Starch/Stärke**, v.67, p. 69-78, 2014.

GIMENEZ-BASTIDA, J.A.; PISKUTA, M.K.; ZIELINSKI, H. Recente advances in processing and development of buckwheat derived bakery and non-bakery products – a review. **Polish Journal of Food and Nutrition Sciences**, v.65, p.9-20, 2015.

GUPTA, M.; GILL, B.S.; BAWA, A.S. Gelatinization and X-ray crystallography of buckwheat starch: effects of microwave and annealing treatments. **International Journal of Food Properties**, v.11, p.173-185, 2008.

HAAJ, S.B.; MAGNIN, A.; PÉTRIER, C.; BOUFI, S. Starch nanoparticles formation via high power ultrasonication. **Carbohydrate Polymers**, v.92, p.1625– 1632, 2013.

HAROS, M.; TOLABA, M.P.; SUAREZ, C. Influence of corn drying on its quality for the wet-milling process. **Journal of Food Engineering**, v. 60, p. 177-184, 2003.

HUNG, P.V.; MAEDA, T.; MORITA, N. Buckwheat Starch: structure and characyeristics – A Review. **The European Journal of Plant Science and Biotechnology**, 3 (Special Issue I), p.23-28, 2009.

IONASHIRO, M.; CAIRES, F.J.; GOMES, D.J.C. **Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: 2. ed., Giz Editorial, p.14-21, 2014.

JUNIOR, J.C.S. **[Dados de produção do trigo mourisco na região dos Campos Gerais – Protecta]**. Destinatário: junior@protecta.com.br. Ponta Grossa, 07 mai. 2019. *E-mail*.

KLEIN, B.; PINTO, V.Z.; VANIER, N.L.; ZAVARESE, E.R. de; COLUSSI, R.; EVANGELHO, J.A. do; GUTKOSKI, L.C.; DIAS, A.R.G. Effect of single and dual heat-moisture-treatments on rice, cassava, and pinhao starches. **Carbohydrate Polymers**, v.98, p.1578-1584, 2013.

KIM, H-Y.; PARK, S.S; LIM, S-T. Preparation, characterization and utilization of starch nanoparticles. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v.126, p.607-620, 2015.

LACERDA, L.G.; AZEVEDO, J.A.M.; FILHO, M.A.S.C.; DEMIATE, I.M.; SCHNITZLER, E.; VANDENBERGHE, L.P.S.; SOCOOL, C.R. Thermal characterization of partially hydrolyzed cassava (*Manihot esculenta*) starch granules. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 51, n.6, 2008.

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

LEÓN, K.; MERY, D.; PEDRESCHI, F.; LEÓN, J. Color measurement in L*a*b* units from RGB digital images. **Food Research International**, v.39, n.10, p.1084–1091, 2006.

LI, S.; WARD, R.; GAO, Q. Effect of heat-moisture treatment on the formation and physicochemical properties of resistant starch from mung bean (*Phaseolus radiatus*) starch. **Food Hydrocolloids**, v.25, p.1702-1709, 2011.

LI, W.; LIN, R.; CORKE, H. Physicochemical properties of common and tartary buckwheat starch. **American Association of Cereal Chemists**, v.74, n.1, p.79-82, 1997.

LI, W.; CAO, F.; FAN, J.; OUYANG, S.; LOU, Q.; ZHENG, J.; ZHANG, G. Physically modified common buckwheat starch and their physicochemical and structural properties. **Food Hydrocolloids**, v.40, p.237-244, 2014.

LIU, H.; LIV, M.; PENG, Q.; SHAN, F.; WANG, M. Physicochemical and textural properties of tartary buckwheat starch after heat-moisture treatment at different moisture levels. **Starch/Stärke**, v.67, p.276-284, 2015.

LIU, H.; WANG, L.; CAO, R.; FAN, H.; WANG, M. *In vitro* digestibility and changes in physicochemical and structural properties of common buckwheat starch affected by high hydrostatic pressure. **Carbohydrate Polymers**, v.144, p.1-8, 2016.

LIU, H.; GUO, X.; LI, W.; WANG, X.; QIAN, M.; WANG, P.M. Changes in physicochemical properties and *in vitro* digestibility of common buckwheat starch by heat-moisture treatment and annealing. **Carbohydrate Polymers**, v.132, p. 237-244, 2015.

MA, X.; YU, J. The plasticizers containing amide groups for thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 57, p. 197-203, 2004.

MALIK, M.A.; SAXENA, D.C. Effect on physicochemical and thermal properties of buckwheat (*Fagopyrum esculentum*) starch by acid hydrolysis combined with heat moisture treatment. **Journal of Food Processing and Preservation**, v.40, p.1352-1363, 2016.

MALUCELLI, L.C.; LACERDA, L.G.; FILHO, M.A.S.C.; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, D.E.; DEMIATE, I.M.; OLIVEIRA, C.S.; SCHNITZLER, E. Porous waxy maize starch. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.120(1), p.525-32, 2015.

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

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

OLIVEIRA, C.S.; BET, C.D.; BISINELLA, R.Z.B; WAIGA, L.H.; COLMAN, T.A.D.; SCHNITZLER, E. Heat-moisture (HMT) on blends from potato starch (OS) and sweet potato starch (SPS). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.133, p.1491-1498, 2018.

OZEN, B.F.; MAUER, L.J. Detection of Hazelnut Oil Adulteration Using FT-IR Spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 3898-3901, 2002.

PÉREZ, S.; BERTOFT, E. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. **Starch/Stärke**, v.68, p. 389-420, 2010.

PETRIKOSKI, A.P. **Elaboração de biofilmes de fécula de mandioca e avaliação do seu uso na imobilização de caulinita intercalada com ureia**. 2013. 131 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, PR, 2013.

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

POURSAMAR, A. **Does FT-IR Absorption around 2300 - 2400 cm⁻¹ correspond with carbonate compound?** Disponível em: <https://www.researchgate.net/post/Does_FT-IR_Absorption_around_2300-2400_Cm-1_correspond_with_carbonate_compound>. Acesso em 10 jun. 2019.

QIAN, J.Y.; KUHN, M. Evaluation on gelatinization of buckwheat starch: a comparative study of Brabender viscoamylography, rapid visco-analysis, and differential scanning calorimetry. **European Food Research and Technology**, v.209, p.277-280, 1999.

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

ROA, D.F.; SANTAGAPITA, P.R.; BUERA, M.P.; TOLABA, M.P. Amaranth milling strategies and fraction characterization by FT-IR. **Food Bioprocess Technology**, v. 7, p. 711-718, 2014

RODRIGUEZ, A.; CUFFIA, F.; PIAGENTINI, A.M.; LEMA, P.; PANIZZOLO, L.A.; ROZYCKI, S.D. Study of the browning and gelation kinetics in a concentrated sheep milk and sucrose system. **International Journal of Dairy Technology**, v. 69, p. 1-7, 2016.

RUDNIK, E.; MATUSCHEK, N.; MILANOV, N.; KETTRUP, A. Thermal properties of starch succinates. **Termochimica acta**, v. 427, p. 163-166, 2005.

SAMPSON, A.R. **Scanning Electron Microscopy**. Advanced Research Systems, 1996.

SILVA, D.B.; GUERRA, A.F.; SILVA, A.C.; POVOA, J.S.R. **Avaliação de genótipos de mourisco na região do cerrado**. Embrapa, 1ed, Brasília – DF, 2002.

SILVA, R.G.; CORDOBA, L.P.; RIBEIRO, L.S.; BET, C.D.; SCHNITZLER, E. Thermal, rheological and structural analysis of modified green banana starch with hydrochloric acid. **Brazilian Journal of Thermal Analysis**, v.4, p.26-31, 2015.

SILVA, W.M.F. da. **Impacto do tratamento térmico com baixa umidade no arroz em casca sobre as qualidades tecnológicas, digestibilidade do amido e peso molecular de proteínas**. 2016. 77 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, RS, 2016.

SILVERSTEIN, R.M., BASSIER G.C., MORRIL, T.C. **Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos**, 5ª. Ed. Rio de Janeiro, Brasil, Guanabara Koogan, 1994.

SINDHU, R.; KHATKAR, B.S. Thermal, Pasting and Micro- Structural Properties of Starch and Flour of Tartary Buckwheat (*F. Tataricum*). **International Journal of Engineering Research & Technology**, v.5, 2016.

SINGH, S., SINGH, N., ISONO, N., NODA, T. Relationship of Granule Size Distribution and Amylopectin Structure with Pasting, Thermal, and Retrogradation Properties in Wheat Starch. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 2, p. 1180–1188, 2010.

SOUZA, J.A. **Estudo termoanalítico, reológico e estrutural de amido de trigo modificado por umidade e temperatura controladas (HMT)**. 2014. 111 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR, 2014.

TAKAHAMA, U.; HIROTA, S. Fatty acids, epicatechin-dimethylgallate, and rutin Interact with buckwheat starch innibiting its digestion by amylase: implications for the decrease in glycemic index by buckwheat flour. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.58, p.12431-12439, 2010.

TANG, H.; WATANABE, K.; MITSUNAGA, T. Characterization of storage starches from quinoa, barley and adzuki seeds. **Carbohydrate Polymers**, v. 49, n. 1, p. 13-22, 2002.

TAPIA-BLÁCIDO, D.R.; SOBRAL, P.J.A.; MENEGALLI, F.C. Potential of Amaranthus cruentus BRS Alegria in the production of flour, starch and protein concentrate: chemical, thermal and rheological characterization. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 90, p. 1185-1193, 2010.

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

TESTER, R.F.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch—composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, v.39, p.151–165, 2004.

THOMAZ, L. **Caracterização da dupla modificação física em propriedades termoanalíticas, físico-químicas, estruturais e de pasta da fração amilácea de Taro (*Colocasia esculanta* L. SCHOTT) orgânico**. 2018. 78 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR, 2018.

WANG, S.; JIN, F.; YU, J. Pea starch annealing: new insights. **Food Bioprocess Technology**, v.6, p.3564-3575, 2013.

WANG, H.; LIU, Y.; CHEN, L.; LI, X.; WANG, J.; XIE, F. Insights into the multi-scale structure and digestibility of heat-moisture treated rice starch. **Food Chemistry**, v.242, p.323-329, 2018.

WARREN, F.J.; GIDLEY, M.J.; FLANAGAN, B.M. Infrared spectroscopy as a tool to characterise starch ordered structure – a joint FTIR-ATR, NMR, XRD and DSC study. **Carbohydrate Polymers**, v. 139, p. 35-42, 2016.

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

WRONKOWSKA, M.; SORAL-ŚMIETANA, M. Buckwheat flour – a valuable component of gluten-free formulations. **Polish Journal of Food and Nutrition Sciences**, v.58, p.59-63, 2008.

ZAVAREZE, E.R.; DIAS, A.R.G. Impact of heat-moisture treatment and annealing in starches: a review. **Carbohydrates Polymers**, v.83, p.317-328, 2011.

ZAVAREZE, E.R.; HALAL, S.L.M.; SANTOS, D.G.; HELBIG, E.; PEREIRA, J.M.; DIAS, A.R.G. Resistant starch and thermal, morphological and textural properties of heat-moisture treated rice starches with high-, medium- and low-amylose content. **Starch/Stärke**, v.64, p. 45-54, 2012.

ZAVAREZE, E.R.; STORCK, C.R.; CASTRO, L.A.S. de; SCHIRMER, M.A.; DIAS, A.R.S. Effect of heat-moisture treatment on rice starch of varying amylose content. **Food Chemistry**, v. 121, p. 358-365, 2010.

ZHOU, Y-G.; LI, D.; LI-JUN, W.; LI, Y.; YANG, B-N.; BHANDARI, B.; CHEN, X.D.; MAO, Z-H. Effect of water content on thermal behaviors of common buckwheat flour and starch. **Journal of Food Engineering**, v.93, p.242-248, 2009.

ZHU, F. Buckwheat starch: Structures, properties, and applications. **Trends in Food Science & Technology**, v.49, p.121-135, 2016.