

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

CRISTINA SOLTOVSKI DE OLIVEIRA

**ESTUDO DOS AMIDOS DE GENGIBRE (*Zingiber officinale*) E INHAME BRANCO
(*Dioscorea sp*) MODIFICADOS FISICAMENTE E ADICIONADOS DO
PREBIÓTICO LACTULOSE**

PONTA GROSSA

2019

CRISTINA SOLTOVSKI DE OLIVEIRA

**ESTUDO DOS AMIDOS DE GENGIBRE (*Zingiber officinale*) E INHAME BRANCO
(*Dioscorea sp*) MODIFICADOS FISICAMENTE E ADICIONADOS DO
PREBIÓTICO LACTULOSE**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Ponta Grossa para obtenção do título de Doutor (a).

Orientador: Prof. Dr. Egon Schnitzler
Co-orientadora: Dra. Radla Zabian Bassetto
Bisinella

PONTA GROSSA

2019

O48 Oliveira, Cristina Soltovski de
Estudo dos amidos de gengibre (*Zingiber officinale*) e inhame branco (*Dioscorea* sp) modificados fisicamente e adicionados do prebiótico lactulose /
Cristina Soltovski de Oliveira. Ponta Grossa, 2019.
126 f.

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

Orientador: Prof. Dr. Egon Schnitzler.

Coorientadora: Profa. Dra. Radla Zabian Bassetto Bisinella.

1. Amidos não convencionais. 2. Modificação física. 3. Propriedades
térmicas. 4. Propriedades estruturais. 5. Alimentos funcionais. I. Schnitzler,
Egon. II. Bisinella, Radla Zabian Bassetto. III. Universidade Estadual de Ponta
Grossa. Ciências e Tecnologia de Alimentos. IV.T.

CDD: 664

TERMO DE APROVAÇÃO

CRISTINA SOLTOVSKI DE OLIVEIRA



ESTUDO DOS AMIDOS DE GENGIBRE (*Zingiber officinale*) E INHAME BRANCO (*Dioscorea sp*) MODIFICADOS FISICAMENTE E ADICIONADOS DE PROBIÓTICO LACTULOSE

Tese aprovada como requisito para obtenção do grau de Doutor 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. Marco Aurélio da Silva Carvalho Filho - UP- PR

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

Prof. Dr. Marina Tolentino Marinho - UEPG- PR

Prof. Dr. Renata Dinnies Santos Salem - UEPG- PR

Ponta Grossa, 29 de julho de 2019.

*Ao meu companheiro de todas as horas
e amor da minha vida Alexandre, e aos
meus pais, minha irmã e meus amados
sobrinhos, dedico este trabalho.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, em primeiro lugar, pois sei que veio Dele as forças que precisei nos momentos difíceis e à Ele devo minhas conquistas;

Ao Alexandre, esposo e amigo, pessoa que mais me apoiou sempre, e que quis tanto quanto eu que tudo desse certo;

Ao meu pai Algaci e minha mãe Verônica, que me ensinaram o caminho a seguir e que são meu porto seguro;

À minha irmã Elenize, minha amiga de todos os momentos e meus sobrinhos Alisson, Vinícius e Yasmin que são minha alegria;

Ao Professor Egon que para mim foi mais que um orientador, o que sei e o que sou como profissional devo à ele;

Ao Tiago, amigo desde o início da Pós-graduação e que me ensinou tudo que sei de Análise Térmica;

Às amigas de grupo de pesquisa Camila, Kika e Radla, que nos bons e maus momentos se fizeram presentes com muito companheirismo;

Aos professores Ivo, Luiz Gustavo e Marina que sempre colaboraram com seus conhecimentos e amizade;

À Denise, pessoa que abrilhanta o CTA e ajuda à todos com muito carinho e dedicação;

À minha turma, primeira turma de Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos: Fran, Kika, Dani, Vi, Ana e Lorene;

Ao Complexo de Laboratórios Multiusuários da UEPG, pelas análises prestadas;

Aos Professores da Pós-Graduação, pelos conhecimentos divididos conosco;

À CAPES pelo auxílio financeiro.

RESUMO

O amido é um dos mais importantes, baratos e abundantes carboidratos disponíveis na natureza. Composto por uma mistura de dois polissacarídeos, a amilose e amilopectina. O gengibre (*Zingiber officinale*), um rizoma, e o inhame branco (*Dioscorea sp*), um tubérculo, são considerados fontes não convencionais de amido e vêm sendo cada vez mais estudadas na tentativa de encontrar características diferenciadas, sem necessidade de mudanças na estrutura dos amidos convencionais. A composição físico-química, características de cor, propriedades térmicas, estruturais e de pasta destes amidos foram investigadas e comparadas com as do amido de milho que é o mais utilizado mundialmente. Observou-se que o amido de milho apresentou maior estabilidade térmica, enquanto que os não convencionais tinham um maior teor de lipídeos e proteínas. O amido de gengibre apresentou temperaturas de gelatinização e cristalinidade relativa superiores, comparado aos amidos de milho e inhame. Maiores tamanho de grânulos, e maior tendência ao amarelo, foram encontrados para o amido de gengibre e de inhame que teve a maior viscosidade de pico. A modificação física é uma maneira de alterar estruturalmente os amidos sem a utilização de produtos químicos, oferece potencial para modificar a funcionalidade dos mesmos com um baixo custo e de forma ambientalmente correta. As propriedades térmicas, morfológicas e estruturais dos amidos de gengibre e de inhame branco foram estudadas após estes amidos passarem pelo moinho de bolas em três tempos diferentes (20, 30 e 40 min). A estabilidade térmica dos amidos moídos aumentou, conforme aumentou-se o tempo de moagem. A entalpia e as temperaturas do processo de gelatinização dos amidos diminuíram após a moagem, assim como a cristalinidade relativa das amostras. Os grânulos tiveram os tamanhos diminuídos e fissuras foram observadas. Os prebióticos, que são os carboidratos que auxiliam o desenvolvimento de micro-organismos probióticos principalmente no cólon intestinal, são amplamente utilizados com melhoras na saúde. Dentre eles, a lactulose que é um dissacarídeo formado à partir de frutose e galactose, é um ingrediente alimentar comum, pois possui diversas características interessantes tanto para indústria de alimentos quanto benéficas à saúde. A adição da lactulose nos amidos de gengibre e de inhame deu-se através de dois métodos: homogeneização em água e em moinho de bolas. As propriedades térmicas, morfológicas, estruturais e a quantificação do dissacarídeo, através de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, nos amidos foram investigadas. A estabilidade e a degradação térmica dos amidos adicionados do prebiótico foram alteradas, assim como nas propriedades de gelatinização e cristalinidade relativa, principalmente nas amostras que passaram pela moagem abrasiva. Nas micro-imagens obtidas pode-se observar que houve a interação entre o amido e a lactulose, principalmente na adição em moinho. Através da análise de CLAE foi possível observar que o prebiótico estava presente junto aos amidos, principalmente nas maiores concentrações trabalhadas.

Palavras chave: amidos não convencionais, modificação física, propriedades térmicas, propriedades estruturais, propriedades morfológicas, alimentos funcionais.

ABSTRACT

Starch is one of the most important, inexpensive and abundant carbohydrates available in nature. Composed of a mixture of two polysaccharides, amylose and amylopectin. Ginger (*Zingiber officinale*), a rhizome, and white yam (*Dioscorea sp*), a tuber, are considered unconventional sources of starch and have been increasingly studied in an attempt to find different characteristics without changing the structure of the starch. The physicochemical composition, color characteristics, thermal, structural and paste properties of these starches were investigated and compared with those of the most widely used cornstarch worldwide. Corn starch showed higher thermal stability, while non-conventional starch had higher lipid and protein content. Ginger starch had higher gelatinization temperatures and relative crystallinity compared to corn and yam starches. Larger pellet sizes, and greater tendency to yellow, were found for ginger and yam starch which had the highest peak viscosity. Physical modification is a way of structurally altering starches without the use of chemicals. It offers the potential to modify their functionality at low cost and in an environmentally sound manner. The thermal, morphological and structural properties of ginger and white yam starches were studied after these starches passed through the ball mill at three different times (20, 30 and 40 min). The thermal stability of ground starches increased as milling time increased. The enthalpy and temperatures of the starch gelatinization process decreased after grinding, as well as the relative crystallinity of the samples. The granules had their sizes decreased and cracks were observed. Prebiotics, which are the carbohydrates that help the development of probiotic microorganisms primarily in the intestinal colon, are widely used with improvements in health. Among them, lactulose, which is a disaccharide formed from fructose and galactose, is a common food ingredient as it has several interesting characteristics for both the food industry and the health benefits. Lactulose was added to ginger and yam starches by two methods: homogenization in water and ball mill. The thermal, morphological, structural properties and quantification of disaccharide by high performance liquid chromatography on starches were investigated. The stability and thermal degradation of the added starches of the prebiotic were altered, as well as the gelatinization properties and relative crystallization, especially in the samples that passed the abrasive grinding. In the obtained micro images it can be observed that there was the interaction between starch and lactulose, especially in the milling. Through HPLC analysis it was possible to observe that the prebiotic was present near the starches, mainly in the highest concentrations worked

Keywords: non-conventional starches, physical modification, thermal properties, structural properties, morphological properties, functional foods.

LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 1: Representação parcial das estruturas da amilose e da amilopectina.....	21
Figura 2: Desenho estrutural básico (a) unidades de glicose, (b) amilose e (c) amilopectina, juntamente com a marcação dos átomos e ângulos de torção.....	22
Figura 3: Representação de anéis de crescimento de grânulos de amido.....	25
Figura 4: A) Classificação das cadeias da amilopectina em tipo A, B e C. B) Estrutura da amilopectina formando as regiões amorfas e cristalinas no grânulo de amido. C) Modelo da estrutura interna do grânulo de amido com a visualização dos anéis de crescimento e centro ou hilo.....	25
Figura 5: Rizoma de gengibre.....	27
Figura 6: Cultivo e tubérculos de inhame.....	28
Figura 7: Representação da curva DSC.....	36
Figura 8: Curva TG/DTG do ácido acetilsalicílico, m = 8,131 mg, razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ , atmosfera dinâmica de ar 150 mL min ⁻¹ , suporte de amostra de α-Al ₂ O ₃	37
Figura 9: Representação de um sólido de cor no espaço de cor L*a*b*.....	40
Figura 10: Modelo de difratograma para cálculo da cristalinidade relativa de amido.....	41
Figura 11 - Parâmetros gerados por meio de curvas RVA.....	42
Figura 12: Curvas de termogravimetria e termogravimetria derivada dos amidos de milho (a), gengibre (b) e inhame branco (c).....	63
Figura 13: Curvas DSC dos amidos de milho (a), gengibre (b) e inhame branco (c).....	65
Figura14: Micro-imagens dos amidos de milho (a), gengibre (b) e inhame (c) (ampliação de 5000 x).....	66
Figura15: Difratogramas dos amidos de milho (a), gengibre (b) e inhame (c).....	68

Figura 16: Foto do moinho de bolas vibratório MM 400 (Retsch, Alemanha).....	78
Figura 17: Curvas de DSC dos amidos nativos e modificados de gengibre (a) e inhame branco (b).....	83
Figura 18: Curvas DTA dos amidos nativos e modificados de gengibre (a) e inhame branco (b).....	86
Figura 19: Micro-imagens com aumento de 2500 x, dos grânulos dos amidos nativos e modificados de gengibre (a) e inhame branco (b).....	89
Figura 20: Difractogramas dos amidos nativos e modificados de gengibre (a) e inhame branco (b).....	91
Figura 21: Espectros de FT-IR dos amidos nativos e modificados de gengibre (a) e inhame branco (b).....	93
Figura 22: Curvas termogravimétricas das amostras: lactulose, amidos de gengibre e de inhame nativos e incorporados.....	109
Figura 23: curvas de gelatinização das amostras: lactulose, amidos de gengibre e de inhame nativos e incorporados.....	111
Figura 24: Difractogramas das amostras: lactulose, amidos de gengibre e de inhame nativos e incorporados.....	114
Figura 25: Micro-imagens das amostras: lactulose, amidos de gengibre e de inhame nativos e incorporados.....	116
Figura 26: Espectros de FT-IR das amostras: lactulose, amidos de gengibre e de inhame nativos e incorporados.....	119
Figura 27: Perfil cromatográfico da lactulose no amido de inhame.....	120

LISTA DE TABELAS

	Pág
Tabela 1: Composição proximal dos amidos de milho (a), gengibre (b) e inhame branco (c).....	60
Tabela 2: Dados colorimétricos dos amidos de milho (a), gengibre (b) e inhame branco (c).....	61
Tabela 3: Resultados de termogravimetria e termogravimetria derivada de milho (a), gengibre (b) e inhame branco (c).....	64
Tabela 4: Resultados de gelatinização dos amidos de milho (a), gengibre (b) e inhame branco (c).....	65
Tabela 5: Resultados de propriedades de pasta amidos de milho (a), gengibre (b) e inhame (c).....	69
Tabela 6: Resultados da análise de DSC para os amidos nativos e modificados de gengibre (a) e inhame branco (b).....	84
Tabela 7: Resultados de TG-DTA dos amidos nativos e modificados de gengibre (a) e inhame branco (b).....	88
Tabela 8: Comprimentos médios dos grânulos de gengibre (a) e inhame branco (b) nativos e modificados.....	90
Tabela 9: Resultados de cristalinidade relativa e picos principais dos amidos nativos e modificados de gengibre (a) e inhame branco (b).....	92
Tabela 10: Resultados de termogravimetria das amostras: lactulose, amidos de gengibre e de inhame nativos e incorporados.....	107
Tabela 11: Resultados de gelatinização das amostras: lactulose, amidos de gengibre e de inhame nativos e incorporados.....	110
Tabela 12: Cristalinidade relativa das amostras: lactulose, amidos de gengibre e de inhame nativos e incorporados.....	113
Tabela 13: Resultados experimentais de FTIR das amostras: lactulose, amidos de gengibre e de inhame nativos e incorporados.....	118
Tabela 14: Área dos picos de lactulose nas amostras.....	121

SUMÁRIO

	Pág
INTRODUÇÃO	14
OBJETIVOS	16
Capítulo 1: “REVISÃO DE LITERATURA”	17
RESUMO	17
ABSTRACT	18
1.1 AMIDO.....	19
1.2 ESTRUTURA DO AMIDO.....	20
1.3 PROPRIEDADES DO AMIDO.....	22
1.4 GENGIBRE.....	26
1.5 INHAME.....	27
1.6 AMIDOS MODIFICADOS.....	30
1.6.1 Modificação Física.....	31
1.6.1.1 Moagem abrasiva em moinho de bolas.....	31
1.7 Prebióticos.....	33
1.7.1 Lactulose.....	34
1.8 TÉCNICAS UTILIZADAS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	35
1.8.1 Técnicas Termoanalíticas.....	35
1.8.1.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	36
1.8.1.2 Termogravimetria e termogravimentria derivada (TG/DTG).....	37
1.8.1.3 Análise térmica diferencial (DTA).....	38
1.8.2 Análises Morfológicas.....	38
1.8.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG).....	38
1.8.2.2 Colorimetria.....	39
1.8.3 Análises Estruturais.....	40
1.8.3.1 Difração de raios X (DRX).....	40
1.8.3.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	41
1.8.4 Análise Viscoamilográfica.....	42
1.8.4.1 Propriedades de pasta.....	42

1.8.5 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).....	43
REFERÊNCIAS	44
Capítulo 2: “PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, TÉRMICAS, ESTRUTURAIS E DE PASTA DOS AMIDOS NÃO CONVENCIONAIS DE GENGIBRE (<i>ZINGIBER OFFICINALE</i>) E INHAME BRANCO (<i>DIOSCOREA SP.</i>)”	54
RESUMO	54
ABSTRACT	55
2.1INTRODUÇÃO.....	56
2.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	57
2.2.1 Materiais.....	57
2.2.2 Extração dos Amidos.....	57
2.2.3 Composição Proximal.....	57
2.2.4 Colorimetria.....	58
2.2.5 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada.....	58
2.2.6 Calorimetria Exploratória Diferencial.....	58
2.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG).....	59
2.2.8 Difratomia de Raios X.....	59
2.2.9 Propriedades de Pasta.....	59
2.2.10 Análise estatística.....	60
2.3 RESULTADOS.....	60
2.3.1 Composição Proximal.....	60
2.3.2 Colorimetria.....	61
2.3.3 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada.....	62
2.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial.....	64
2.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG).....	66
2.3.6 Difratomia de Raios X.....	77
2.3.7 Propriedades de Pasta.....	68
2.4 CONCLUSÃO.....	70
REFERÊNCIAS	71

Capítulo 3: “EFEITO DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS, ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS DOS AMIDOS DE <i>ZINGIBER OFFICINALE</i> E <i>DIOSCOREA SP</i>”	75
RESUMO	75
ABSTRACT	76
3.1INTRODUÇÃO.....	77
3.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	78
3.2.1 Materiais.....	78
3.2.2 Extração dos Amidos.....	79
3.2.3 Modificação em Moinho de Bolas.....	79
3.2.4 Análise Térmica.....	80
3.2.4.1 Calorimetria exploratória diferencial.....	80
3.2.4.2 Termogravimetria e análise térmica diferencial.....	80
3.2.5 Análise Morfológica.....	81
3.2.5.1 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG).....	81
3.2.6 Análises Estruturais.....	81
3.2.6.1 Difratomia de raios X.....	81
3.2.6.2 Espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	81
3.2.7 Análise Estatística.....	82
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	82
3.3.1 Análise Térmica.....	82
3.3.1.1 Calorimetria exploratória diferencial.....	82
3.3.1.2 Termogravimetria e análise térmica diferencial.....	85
3.3.2 Análise Morfológica.....	89
3.3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG).....	89
3.3.3 Análises Estruturais.....	91
3.3.3.1 Difratomia de raios X.....	91
3.3.3.2 Espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	93
3.4 CONCLUSÃO.....	94

REFERÊNCIAS	95
Capítulo 4: “EFEITOS NAS PROPRIEDADES DOS AMIDOS DE GENGIBRE E INHAME ADICIONADOS DO PREBIÓTICO LACTULOSE”	99
RESUMO	99
ABSTRACT	100
4.1 INTRODUÇÃO.....	101
4.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	102
4.2.1 Materiais.....	102
4.2.2 Métodos.....	103
4.2.2.1 Termogravimetria e termogravimetria derivada.....	103
4.2.2.2 Calorimetria exploratória diferencial.....	104
4.2.2.3 Difratomia de raios X.....	104
4.2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo	104
4.2.2.5 Espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier.....	104
4.2.2.6 Cromatografia líquida de alta eficiência	105
4.2.2.7 Análise estatística.....	105
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	105
4.3.1 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada.....	105
4.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial.....	110
4.3.3 Difratomia de Raios X.....	112
4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo.....	115
4.3.5 Espectroscopia na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	117
4.3.6 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	120
4.4 CONCLUSÃO.....	121
REFERÊNCIAS	123
CONSIDERAÇÕES FINAIS	126

INTRODUÇÃO

O amido é um dos mais importantes, baratos e abundantes carboidratos disponíveis na natureza. Composto por uma mistura de dois polissacarídeos: a amilose que é uma macromolécula essencialmente linear, e pela amilopectina que é altamente ramificada. Trata-se de uma fonte de reserva alimentícia das plantas e também utilizado como alimento e em vários segmentos da indústria (SCHIRMER et al., 2013).

Dada à importância dos amidos para a indústria de alimentos, e visto que os amidos nativos mais comumente utilizados, como os de raízes ou tubérculos, possuem características limitadas para uso industrial, então procede-se com modificações. Ao longo das últimas décadas, o amido tem sido modificado por vários métodos para garantir a funcionalidade adequada para as várias aplicações industriais. Há muitos estudos sobre modificações, as quais podem ser por processos físicos, químicos e biológicos. Todos estes processos são largamente utilizados na indústria (PARK et al., 2009).

A modificação física é considerada como tendência de mercado especialmente pela indústria alimentícia, em utilização como produtos naturais. Oferece potencial para se alterar a funcionalidade do amido com um baixo custo e de forma ambientalmente correta (ZAVAREZE; DIAS, 2011).

Os processos de modificações de amido e seus derivados têm atraído considerável atenção devido às suas várias aplicações práticas e seu potencial uso na indústria alimentícia e nas demais indústrias (papel, têxtil, produtos farmacêuticos, etc.) (LAWAL et al., 2005). As indústrias que utilizam amido como ingrediente em suas formulações estão em busca não apenas de novas tecnologias, mas também diferentes amidos, capazes de resistir às condições de processamento adversas (VIEIRA; SARMENTO, 2008).

Os prebióticos representam os carboidratos que auxiliam o desenvolvimento de micro-organismos probióticos, que são conhecidos por oferecer melhor saúde, se administrados em doses terapêuticas. A lactulose, um dissacarídeo formado à partir de frutose e galactose, é um açúcar não digerível. É um ingrediente alimentar comum e amplamente utilizado como tratamento para a constipação ou encefalopatia hepática, dentre outras funções (NOOSHKAM; BABAZADEH; JOOYANDEH, 2018).

Devido ao fato de o amido necessitar ser modificado para uma melhor utilização na indústria, muitos estudos têm sido desenvolvidos com objetivo de aperfeiçoar as formas de modificar estes amidos, buscando melhoria nas propriedades de pasta e gelatinização por exemplo. Portanto, o objetivo deste estudo foi caracterizar os amidos de gengibre (*Zingiber officinale*) e inhame branco (*Dioscorea sp*) nativos e modificados fisicamente através de moinho de bolas com diferentes tempos, através de análise térmica, morfológica, estrutural e propriedades de pasta utilizando técnicas instrumentais. Além disto, as alterações após a incorporação do prebiótico lactulose na estabilidade térmica, propriedades de gelatinização, morfológicas e estruturais dos amidos de gengibre e de inhame branco também foram investigadas.

OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

Estudar os amidos de gengibre e inhame branco, nativos e modificados fisicamente, e adicionados do prebiótico lactulose.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Extrair os amidos de gengibre (*Zingiber officinale*) e de inhame branco (*Dioscorea sp*), através do método aquoso;
- Caracterizar os amidos nativos através das análises: Físico-químicas, Colorimetria, Termogravimetria e Termogravimetria Derivada, Calorimetria Exploratória Diferencial, Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo, Difractometria de raios X e Propriedades de Pasta e à partir dos resultados encontrados comparar as propriedades destes amidos com as do amido de milho;
- Modificar os amidos de gengibre e de inhame através da moagem abrasiva em moinho de bolas em três tempos (20, 30 e 40 minutos) e caracterizá-los físico-química, térmica, estrutural e morfológicamente e também verificar suas propriedades de pasta;
- Adicionar aos amidos de gengibre e de inhame o prebiótico lactulose através de duas maneiras diferentes (homogeneização em água e em moinho de bolas), caracterizar os amidos adicionados de lactulose térmica, estrutural e morfológicamente e também verificar a eficiência da adição através de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.

CAPÍTULO 1- REVISÃO DE LITERATURA

RESUMO

O amido trata-se do principal carboidrato de reserva das plantas, formado por amilose e amilopectina. Está presente nas plantas, principalmente em sementes, raízes e tubérculos, como grânulos semicristalinos em diferentes formas e tamanhos e é principal fonte de reserva de energia. Trata-se de uma matéria-prima abundante, renovável, biodegradável, não tóxica, barata e por isso muito utilizada na indústria têxtil, papelaria e de alimentos, devido principalmente às suas propriedades tecnológicas. Os amidos em sua forma nativa não apresentam características interessantes, desta forma, necessitam de modificações que os deixem com propriedades viáveis para sua utilização industrial. Recentemente, os amidos chamados de não convencionais, tais como os amidos de gengibre (*Zingiber officinale*) e de inhame branco (*Dioscorea* sp) têm sido objetos de estudo, com intuito de verificar suas características e possíveis aplicações. As modificações físicas têm sido bastante estudadas já que nestes processos não são utilizados produtos químicos, além de ser barata e quimicamente correta. A moagem abrasiva em moinho de bolas é um exemplo deste tipo de modificação que causa alterações estruturais nos grânulos de amido com consequentes mudanças nas suas propriedades através das forças de cisalhamento e choque que ocorrem no processo de moagem. Os prebióticos, que são os carboidratos que sustentam o crescimento de probióticos principalmente no cólon, apresentam resultados positivos em pessoas que os consomem com vários benefícios. A lactulose é um dissacarídeo não digerível e representa um desses alimentos prebióticos, já que promove significativamente o crescimento da população probiótica intestinal, além de possuir um baixo valor calórico, alto poder de doçura e alta solubilidade em água.

Palavras chave: amidos não convencionais, amidos modificados, moinho de bolas, prebióticos.

ABSTRACT

Starch is the major reserve carbohydrate in plants, formed by amylose and amylopectin. It is present in plants, mainly in seeds, roots and tubers, as semicrystalline granules in different shapes and sizes and is the main source of energy reserve. It is an abundant, renewable, biodegradable, non-toxic, inexpensive raw material and therefore widely used in the textile, paper and food industries, mainly due to its technological properties. The starches in their native form do not present interesting characteristics, in this way, they need modifications that leave them with viable properties for their industrial use. Recently, the so-called non-conventional starches, such as ginger (*Zingiber officinale*) and white yam (*Dioscorea* sp) starches, have been objects of study in order to verify their characteristics and possible applications. The physical modifications have been studied since in these processes are not used chemicals, besides being cheap and chemically correct. Ball mill abrasive grinding is one example of this type of modification that causes structural changes in the starch granules with consequent changes in their properties through the shear and shock forces occurring in the milling process. Prebiotics, which are the carbohydrates that support the growth of probiotics primarily in the colon, have positive results in people who consume them with several benefits. Lactulose is a nondigestible disaccharide and represents one of these prebiotic foods, since it significantly promotes the growth of the intestinal probiotic population, besides having a low caloric value, high sweetness power and high solubility in water.

Keywords: unconventional starches, modified starches, ball mill, prebiotics.

1.1 AMIDO

O amido é formado nos plastídeos, sintetizado nas folhas e acumulado nos cloroplastos das plantas. Durante o dia o amido permanece nos cloroplastos, e a noite passa a outros tecidos da planta onde é convertido a açúcares. É composto por uma mistura de dois polissacarídeos: a amilose que é uma macromolécula essencialmente linear, e pela amilopectina que é altamente ramificada. Depois da celulose, é o segundo biopolímero mais abundante na natureza (SCHIRMER et al., 2013).

Está presente nas plantas como grânulos semicristalinos, com diferentes tamanhos (podem variar de 1-100 μm), apresenta diferentes formas (esférica, lenticular, poliédrica ou irregular), e com distribuição de tamanho de partícula unimodal, bimodal e trimodal. Este polissacarídeo é encontrado principalmente em sementes, raízes e tubérculos (CAI et al., 2014).

Boa parte das calorias requeridas pelos seres humanos podem ser provenientes dos amidos, que é a maior fonte de energia em estoque nas plantas. O amido pode ser usado na indústria alimentícia e também na indústria têxtil, farmacêutica, química entre outras (MALUCELLI et al., 2015). É um importante modificador de textura em alimentos devido às suas propriedades gelificantes e espessantes (ZHANG et al., 2014)

É uma matéria-prima abundante, próxima da celulose como um composto orgânico que ocorre naturalmente, é renovável, biodegradável, não tóxica e barata (WALTER; SILVA; EMANUELLI, 2005). Os principais produtores de amido são: EUA, Europa e Ásia (SINGH; NATH; SINGH, 2010). De acordo com Khanna e Tester (2006), muitas são as fontes de amido na natureza, tais como batata, milho, mandioca, trigo, arroz, entre outros. Estes fazem parte de alimentação da grande maioria da população, por se tratar de uma grande fonte energética. Alguns amidos são extraídos de frutas como banana e maçã, sementes de árvores tais como pinhão e castanhas e leguminosas como, por exemplo, a ervilha, lentilha e feijão tornam-se fontes alternativas além dos amidos mais utilizados.

O amido possui características químicas e físicas que o diferenciam de outros carboidratos por promover diferentes características de textura que contribuem consideravelmente para essas propriedades quando aplicado em muitos alimentos. Portanto, possui várias aplicações para uso industrial e culinário como espessante, estabilizante coloidal, geleificante, agente de volume, retentor de umidade e agente

de viscosidade (MENDES; BORA; RIBEIRO, 2012; AROCAS; SANZ; FISZMAN, 2009).

Características como: capacidade de expansão, solubilidade, propriedades de pasta, térmicas e físico-químicas dos amidos dependem da sua estrutura cristalina, e influenciam nas suas limitações de utilização na indústria (MORAES; ALVES; FRANCO, 2013).

De acordo com Alcázar-Alay e Meireles (2015), também estão presentes no amido uma quantidade pequena (<0,4%) de minerais como o cálcio, magnésio, fósforo, potássio e sódio. O fósforo, dentre eles, é de importância primária e está presente no amido em três formas principais: ésteres de monofosfato, fosfolípidos e fosfato inorgânico.

A morfologia do grânulo de amido, dependendo da fonte botânica, varia entre formas diferentes: oval, elipsoidal, esférica, lisa, angular e lenticular, possuem tamanhos microscópicos com diâmetros variando de 1 a 100 µm. Com relação à distribuição do tamanho, os grânulos podem ser uni-, bi- ou polimodais (ALCÁZAR-ALAY; MEIRELES, 2015).

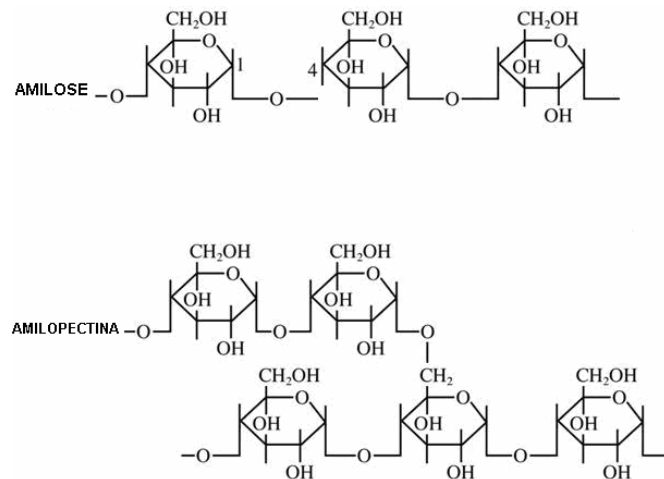
Os amidos nativos, ou seja, aqueles que não passaram por nenhum processo de modificação, não são interessantes para serem utilizados na indústria por possuírem algumas restrições, ou seja, são instáveis em relação às alterações de temperatura, pH e forças de cisalhamento. Atualmente existe a busca por novas fontes de amidos, os chamados não convencionais, para atender os novos consumidores e às indústrias (MADENENI et al., 2011; ALCÁZAR-ALAY; MEIRELES, 2015). Portanto, com o passar do tempo foram sendo desenvolvidos métodos de modificar os amidos para assim tornarem os mesmos viáveis para utilização tecnológica, com o intuito de desenvolver propriedades específicas, tais como solubilidade, textura, adesão e tolerância às temperaturas de aquecimento utilizadas em processos industriais. Estas modificações podem ser químicas, físicas ou biológicas.

1.2 ESTRUTURA DO AMIDO

O amido é um dos mais importantes, baratos e abundantes carboidratos disponíveis na natureza, podendo ser utilizado industrialmente como espessante, gelificante, estabilizante e substituto de gordura em alimentos. Composto por uma mistura de dois polissacarídeos, a amilose que é uma macromolécula essencialmente

linear, e pela amilopectina que é altamente ramificada (Figura 1), entre outros componentes em menor quantidade como proteínas, lipídeos e minerais (SCHIRMER et al., 2013). A razão entre os dois varia de acordo com a origem botânica (KONG; ZIEGLER, 2014).

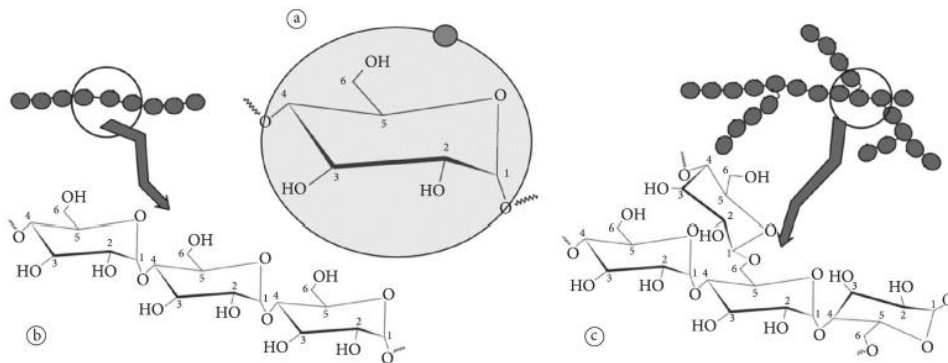
FIGURA 1: Representação parcial das estruturas da amilose e da amilopectina.



Fonte: Cornell (2000).

É um homopolímero de glicose com ramificações; possui ligações lineares α - $(1\rightarrow4)$ e ligações α - $(1\rightarrow6)$, sendo que estas são ramificadas e representa de 98-99% do peso seco, a Figura 2 é representativa destas ligações. A amilose e a amilopectina apresentam estrutura semelhantes, sendo compostas de α -D-glicopirranose. As propriedades físico-químicas do amido (solubilidade, temperatura de gelatinização, viscosidade, retrogradação) são influenciadas pela proporção entre estes dois polímeros e as suas estruturas moleculares no amido (LAN et al., 2008; SCHIRMER et al., 2013).

FIGURA 2: Desenho estrutural básico (a) unidades de glicose, (b) amilose e (c) amilopectina, juntamente com a marcação dos átomos e ângulos de torção.



Fonte: Alcázar-Alay e Meireles (2015)

Geralmente os amidos possuem cerca de 25 % de amilose e 75 % de amilopectina (KHANNA; TESTER, 2006; LIN et al., 2012; LIU et al., 2014). Com relação às funções destes polímeros no amido, destaca-se que a amilose apresenta maior tendência à retrogradação e produz géis duros e filmes fortes, enquanto que a amilopectina, dispersa em água e produz géis mais macios e filmes fracos (PÉREZ; BERTOFT, 2010).

O tamanho, a forma e a estrutura dos grânulos de amido variam de acordo com a fonte botânica, com o estágio de desenvolvimento da planta e forma de tuberização. Os diâmetros dos grânulos são variados, e os formatos podem ser regulares ou irregulares (NÚÑEZ-SANTIAGO; BELLO-PÉREZ; TECANTE, 2004; LIU, 2005).

Lipídeos, proteínas, pentosanas e minerais (fósforo e sílica) também podem ser encontrados junto aos grânulos, muitas vezes contaminando-os, e mesmo que em poucas quantidades podem afetar as propriedades do grânulo. A quantidade destes compostos no amido depende da fonte botânica e do grau de purificação durante a extração (BALDWIN, 2001).

1.3 PROPRIEDADES DOS AMIDOS

Uma das propriedades mais importantes dos amidos é a gelatinização, que ocorre quando os grânulos de amido são submetidos a diferentes condições térmicas na presença de água, influenciando nas propriedades físico-químicas dos produtos finais (LI et al., 2013).

De acordo com Kawai et al. (2012) e Schirmer et al. (2013), na presença de água e aquecimento, várias alterações a nível molecular e estrutural acontecem, as regiões

amorfas dos grânulos de amido são desestabilizadas pela absorção de água e incham, chegando a dobrar de tamanho. Entretanto, nas regiões cristalinas, constituídas principalmente por duplas hélices de amilopectina, interrompem-se as ligações de hidrogênio e desdobram-se as duplas hélices, e o nível de hidratação aumenta. Estas alterações estruturais são acompanhadas pela separação da amilose e da amilopectina (FUNAMI et al., 2005).

A gelatinização ocorre quando a água difunde o grânulo, que incha devido à hidratação, aumentando a fase amorfa e conseqüentemente causando perda de cristalinidade. O processo começa no hilo e rapidamente se espalha por toda a periferia. A gelatinização ocorre inicialmente na região amorfa, favorecida pelas ligações fracas de hidrogênio presentes, prolongado-se então para a região cristalina (ALCÁZAR-ALAY; MEIRELES, 2015).

A temperatura de gelatinização da maioria dos amidos está entre 60 e 80 °C. Em geral, existe uma relação inversa entre o teor de amilose do amido, a temperatura de gelatinização e a viscosidade de pico (COPELAND et al., 2009). Quando a viscosidade máxima é atingida, alcança-se a temperatura de pico. Ocorre uma ruptura da ordem molecular, resultando em uma maior difusão de água no grânulo, absorção de calor e lixiviação da amilose, portanto há a perda de birrefringência e da cristalinidade pois isto provoca o desenrolamento da dupla hélice de amilopectina (FU et al., 2015).

As interações que ocorrem entre as moléculas de amido gelatinizado durante o resfriamento denomina-se retrogradação. Trata-se de um processo de extrema importância, pois afeta significativamente a qualidade, aceitabilidade e vida de prateleira de alimentos que contêm amido. Atribui-se à amilose o processo de retrogradação em curto prazo, e à amilopectina ao processo em longo prazo (CHANG; LIN, 2007). Quando ocorre o resfriamento da pasta de amido, há uma reassociação das cadeias de amilose e amilopectina. As ligações α -1,4 são reestabelecidas e a estrutura do grânulo é reordenada e torna-se progressivamente menos solúvel. Encaminha-se então para uma viscosidade final, onde poderá ser maior ou menor que a viscosidade de pico (FU et al., 2015).

A retrogradação ocorre em duas fases: gelificação irreversível da amilose, e outra mais lenta e termicamente reversível de recristalização da amilopectina. Este processo pode ser analisado por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) (ITURRIAGA; MISHIMA; AÑON, 2010). Após o processamento do amido, nos dois

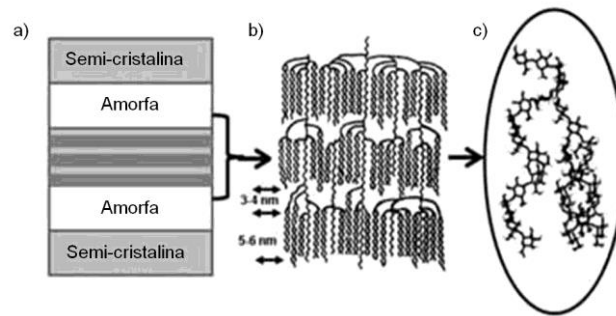
primeiros dias, a amilose se reassocia formando núcleos cristalinos, há a formação de um cristal perfeito, podendo durar várias semanas. A amilose, neste caso, sofre retrogradação mais rápido que a amilopectina, já que para reassociação das suas cadeias ramificadas demanda de maior tempo (FU et al., 2015).

Segundo Alcázar-alay e Meireles (2015) durante a retrogradação, moléculas de amilose associam-se a outras unidades de glicose para formar uma dupla hélice, enquanto que a amilopectina recristaliza-se através da associação de suas cadeias. Inicialmente, o conteúdo de amilose exerce uma forte influência no processo de retrogradação, já que a quantidade de amilose está associada a uma forte tendência a este processo. Seguidos ciclos de congelamento e descongelamento intensificam a retrogradação dos géis de amido.

A retrogradação é tecnologicamente importante, uma vez que produz alterações significativas nas propriedades mecânicas e pode afetar as propriedades sensoriais, qualidade, aceitabilidade e vida de prateleira de alimentos que contêm amido (PRIMO-MARTIN et al., 2007). Sendo que a susceptibilidade à retrogradação pode ser controlada levando-se em conta a estrutura molecular do amido, concentração, conteúdo de umidade durante a gelatinização, temperatura e condições de armazenamento e presença de outros componentes (KHANNA; TESTER, 2006; XU et al., 2013).

Os grânulos de amido são formados por anéis de crescimento, que são alternados nas regiões cristalinas de amilopectina e amorfas de amilose, além de pontos de ramificação da amilopectina. Estas cadeias laterais de amilopectina formam a região semi-cristalina, as quais são unidas por ligações de hidrogênio, caracterizando assim uma estrutura de dupla hélice. Na Figura 3, pode-se observar: a) anéis amorfos e semi-cristalinos alternados; b) modelo de arranjo da amilopectina; c) ramificação em dupla hélice da amilopectina (ROA et al., 2014).

FIGURA 3: Representação de anéis de crescimento de grânulos de amido.

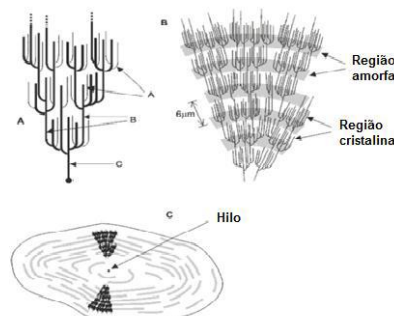


Fonte: Adaptado, Pérez e Bertoft, (2010).

Os grânulos de amido apresentam uma cristalinidade parcial em função das ramificações da amilopectina que formam duplas hélices. Portanto, quando expostos aos raios X apresentam padrões específicos de difração, variando de vegetal para vegetal. Para os amidos nativos, a cristalinidade é de cerca de 15%, enquanto que para amidos cerosos é de 45-50 %, devido ao alto teor de amilopectina (COPELAND et al., 2009; SPIER, 2010).

Os amidos possuem regiões cristalinas, que podem ser observadas na Figura 4, que são bastante importantes e propriedades físico-químicas vantajosas, como baixa temperatura de gelatinização, alta solubilidade e reatividade. Portanto, desta maneira podem ser utilizados de diversas formas (MORAES; ALVES; FRANCO, 2013). Nos amidos, as cadeias externas de amilopectina interagem entre si e com a água para formar duplas hélices, que é a matriz cristalina dos grânulos. Existem dois tipos de arranjo destes cristais, designados como polimorfo do tipo A, tipo B ou tipo C (este, mistura dos tipos A e B). Esses padrões polimórficos podem ser revelados por espalhamento de raios X com picos distintos em ângulos de 2θ (ZHU, 2015).

FIGURA 4: A) Classificação das cadeias da amilopectina em tipo A, B e C. B) Estrutura da amilopectina formando as regiões amorfas e cristalinas no grânulo de amido. C) Modelo da estrutura interna do grânulo de amido com a visualização dos anéis de crescimento e centro ou hilo.



Fonte: Adaptado Parker e Ring (2001).

Para o padrão de cristalinidade tipo A, são pertencentes os amidos com comprimento de cadeia entre curto e médio, enquanto que os amidos com comprimento de cadeia médio e grande pertencem aos padrões tipo B e C (KUAKPETTON; WANG, 2001). No padrão tipo A são geralmente encontrados amidos de cereais e são mais densos com menos espaço para moléculas de água. Já as tuberosas, amidos de milho *high* amilose e banana verde, que pertencem ao padrão tipo B tem maior poder de associação com a água. Os amidos de leguminosas e sementes pertencem ao tipo C, que é considerado uma combinação dos padrões A e B (ELFSTRAND et al., 2004). O tipo “A” possui picos de difração com maior intensidade ao ângulo de Bragg (2θ) em 15° ; 17° ; 18° e 23° (NAGULESWARAN et al., 2012).

1.4 GENGIBRE (*Zingiber officinale*)

De acordo com Madeneni et al. (2011) e Sukhija, Singh e Riar (2016), o gengibre é uma especiaria popular cultivada e utilizada para fins medicinais principalmente na Índia, mas muito cultivada em áreas tropicais e subtropicais como China, Indonésia e Nigéria (LI et al., 2016). É uma planta perene com cerca de um metro de altura. A produção anual na Índia é estimada em 795.028 toneladas. O gengibre contém até 40% de amido em base seca, seus rizomas são lisos, de cor marrom-avermelhado ou branco, e medem de 15 a 25 cm de comprimento. A porção comestível contém amido, proteínas, fibras, açúcares e minerais, seu rizoma está exemplificado na Figura 5 (MURTIUS; HARI, 2016).

É uma planta pertencente à família das Zingiberaceae, muito utilizada industrialmente, principalmente na indústria farmacêutica, é indicado para tratamento de doenças estomacais, cardiovasculares e motoras, artrites, reumatismo, dores musculares, febre, gripe, cólicas e bronquites, além de possuir propriedades anti-inflamatórias, atividades imunomoduladoras, antimicrobianas, anti-carcinogênicas e antioxidantes (ZANCAN et al., 2002; GIRADI; PESCADOR, 2010; LI et al., 2016). O gengibre é comercializado tanto em sua forma seca, como na forma de óleo essencial e oleorresina. O óleo de gengibre é utilizado na indústria de bebidas alcólicas e não alcólicas (MADENENI et al., 2011; TORRES; LEONEL; MISCHAN, 2012).

FIGURA 5: Rizoma de gengibre.



Fonte: Lima et al, (2014).

De acordo com Leonel (2007), os principais produtos obtidos do gengibre são os óleos essenciais e a oleoresina, muito utilizados pela indústria de alimentos. Esta especiaria vem sendo comercializada na forma fresca, em conserva ou em pó, sendo esta última responsável pelo maior volume de comércio internacional. A maior parte do gengibre cultivado no Brasil (70-80%) destina-se à exportação, sendo comercializado fresco.

A composição proximal destes rizomas em base seca é de: 0,16% de cinzas, 0,55% de lipídeos, 1,05% de fibra bruta e 1,05% de proteína, e em maior parte carboidratos totais. Possui também ácidos orgânicos como o cítrico, málico, oxálico, succínio e tartárico, além de gingerol que é responsável pelo sabor pungente. No Brasil a exportação do gengibre *in natura* é recente, entre 1996 e 2006 o estado de São Paulo exportou uma média de 4000 toneladas por ano, no mesmo período o estado do Paraná exportou 1200 toneladas por ano (LEONEL et al., 2015).

Os rizomas de gengibre apresentam um teor considerável de amido. Este amido apresenta teor de amilose semelhante ao teor médio em amido de batata inglesa e superior ao teor médio em amido de mandioca. Com relação ao tamanho dos grânulos, é semelhante aos do amido de mandioca. O amido de gengibre apresenta elevada temperatura de pasta, elevada estabilidade frente ao calor sob agitação mecânica e baixa tendência a retrogradação (LEONEL; SARMENTO; FERRARI, 2005).

1.5 INHAME BRANCO (*Dioscorea* sp)

De acordo com Ramos et al. (2014), o cará ou inhame (*Dioscorea* sp), que são nomes genéricos de um grande número de espécies cultivadas no Brasil, é originário dos continentes africano e asiático. Existe um grupo de dioscoreáceas nativas do

Brasil Central, que são consumidas principalmente por populações indígenas. A Nigéria é o maior produtor mundial, que possui aproximadamente três milhões de hectares cultivados.

Várias denominações populares são utilizadas para os gêneros da família das *Dioscorea*, tais como: “cushcush” na Índia ocidental, “yampi” na Jamaica, “aja” em Cuba, “maona” no Peru, “mapuey” em Porto Rico e “cará” no Brasil (VEASEY et al., 2010). Os nomes populares do inhame e cará vêm sendo confundidos no Brasil há anos, no nordeste é comum denominar as espécies de *Dioscorea* como inhame, àquelas que produzem grandes tubérculos, e como cará às com tubérculos menores. O nome popular inhame (Ignose, Ñame ou Yam) são dados em todos os idiomas ao gênero *Dioscorea*, apenas em algumas regiões do Brasil este mesmo gênero é denominado cará (SANTOS et al., 2007).

Os inhames são monocotiledôneas, trepadeiras herbáceas na maioria das vezes, que podem atingir até 5 metros de altura. Seu caule aéreo pode ou não apresentar espinhos, suas as folhas são estreitas na forma de faca, com flores brancas, amarelas ou verde-claras. Apresentam tubérculos subterrâneos de tamanho e forma variáveis, como pode ser observado na Figura 6 (PEDRALLI et al., 2002).

FIGURA 6: Cultivo e tubérculos de inhame (*Dioscorea* sp).



Fonte: SANTOS et al. (2007).

Atualmente são reconhecidos mundialmente, aproximadamente, oito gêneros, com cerca de 600 espécies, sendo 95% pertencente ao gênero *Dioscorea*. Segundo a literatura, esta família possui representantes no mundo, cultivadas em várias partes da África e sudeste asiático (HORNUNG et al., 2016). Estes tubérculos são distribuídos em várias espécies, podendo ter diferentes nomes, dependendo da região de cultivo. Crescem principalmente em regiões tropicais e subtropicais, e devido ao

seu fácil cultivo tornou-se muito consumido por milhões de pessoas na África, Ásia e América do Sul (ZHU, 2015).

Embora seja elevado o número de espécies, apenas 90 são de regiões tropicais e servem para alimentação humana. Representando grande importância socioeconômica para as regiões Nordeste e Norte do Brasil, seu cultivo é realizado principalmente para consumo próprio, dada a excelente qualidade nutritiva e energética de suas túberas, sendo também utilizado para fins medicinais (CASTRO et al., 2012; HORNUNG et al., 2016; HORNUNG et al., 2017).

Como alimento, o inhame é rico em vitaminas do complexo B (tiamina, riboflavina, niacina), além das vitaminas A, vitamina C (ácido ascórbico), fósforo, cálcio, ferro e carboidratos, principalmente, em amido (CASTRO et al., 2012; RAMOS et al., 2014). O conteúdo de amido destes tubérculos varia de 70 a 80%, em base seca, tornando-os uma fonte barata de amido para a indústria. A composição dos grânulos de amido consiste em 10-30% de amilose e 70-90% de amilopectina, além de proteína, lípidios, fósforo, saponinas, e compostos fenólicos que encontram-se em menores proporções (HORNUNG et al., 2017). Devido à dificuldade em extrair seu amido, pois há a presença de uma mucilagem em sua composição, ainda não é plenamente utilizado pela indústria para este fim específico (SUKHIJA; SINGH; RIAR, 2016).

De acordo com Jayakody et al. (2007), os tubérculos de *Dioscorea* são consumidos cozidos ou in natura. Como o amido é o principal componente destes tubérculos há de se esperar que tenham grande influência nos setores de alimentos, têxteis, papel e indústrias farmacêuticas. Seu tubérculo é utilizado tanto para o consumo *in natura* como para a produção de farinha e obtenção de amido, que segundo Ramos et al. (2014), o rendimento é consideravelmente superior a mandioca e o milho.

De acordo com Hornung et al., (2017), os tubérculos do gênero *Dioscorea* são utilizados como matéria-prima para produzir diosgenina, material de partida para contraceptivos orais, hormônios sexuais e outros esteroides. Entretanto, durante a extração deste componente, o amido e a porção de fibra são usualmente descartados, neste caso causando problemas ambientais. Portanto, torna-se necessário um processo de recuperação do amido existente no material de descarte (ZHU, 2015).

O inhame trata-se de um alimento largamente consumido pelos habitantes de países tropicais. Pode ser utilizado como substituto da batata inglesa, batata doce e

da mandioca, com a vantagem de não se deteriorar logo após a colheita, pois depois de colhido se conserva a sombra, em estado natural, por até três meses, com pequenas perdas (HORNUNG et al., 2017). Ramos et al. (2014), explicam que o amido de inhame tem as mesmas características do amido do milho, podendo substituir o amido de mandioca. Pois, tanto em sabor como em textura e cor, tem as mesmas características dos amidos mais comumente utilizados, pode ser empregado por indústrias alimentícias com a mesma finalidade, seja como espessante ou gelificante. Portanto, os amidos do gênero *Dioscorea* em formas nativas e modificadas têm sido aplicados em produtos alimentares e não alimentares, tais como excipiente em fármacos, formação de filmes biodegradáveis e farinha composta (OTEGBAYO; OGUNIYAN; AKINWUMI, 2014; ZHU, 2015).

1.6 AMIDOS MODIFICADOS

Alimentos que contenham amido em sua formulação requerem que estes tenham altas propriedades hidrofílicas e baixas taxas de retrogradação. Amidos nativos possuem alta tendência a retrogradar e à sinérese, levando a danos na textura dos alimentos e conseqüentemente redução da sua vida útil. Portanto, devido a esta deficiência dos amidos nativos, a modificação torna-se necessária (LIU et al., 2014), uma vez que as modificações irão alterar suas propriedades físico-químicas e atributos estruturais para melhorar seu valor para as indústrias (ALCÁZAR-ALAY; MEIRELES, 2015).

Em seu estudo, Otegbayo, Oguniyan e Akinwumi (2014), explicam que os amidos nativos apresentam baixa resistência ao cisalhamento, resistência a decomposição térmica e alta tendência retrogradação, que se tratam de desvantagens que limitam a sua utilização na indústria de alimentos. Portanto, para fins industriais, os amidos modificados são utilizados principalmente para suprir os problemas relacionados aos amidos nativos. Atualmente, há uma preferência de utilização de ingredientes alimentares naturais, neste sentido, utilizar amidos nativos que tenham funcionalidades semelhantes às dos amidos modificados, como claridade de pasta, baixa viscosidade, estabilidade térmica, dispersibilidade em água fria, baixa sinérese e retrogradação, tornou-se uma busca pelas indústrias.

As modificações no amido envolvem o tratamento do grânulo por processos químicos, físicos e enzimáticos, a fim de provocar a ruptura de algumas ou de todas

as cadeias de amilose e amilopectina do amido, enfraquecendo-os e assim diminuindo sua capacidade de inchamento e retenção de água. Isto resulta num abaixamento da viscosidade da solução final com concentrações mais altas de amido disperso (AGGARWAL; DOLLIMORE, 1998). Dentre os métodos de modificações que podem ser utilizados, os métodos físicos envolvem o uso de calor e umidade, e as modificações químicas introduzem grupos funcionais na molécula de amido usando reações de derivatização ou envolvem reações de degradação (ALCÁZAR-ALAY; MEIRELES, 2015).

1.6.1 Modificação Física

Conforme Roa et al. (2014), modificações físicas são preferidas às químicas devido aos custos mais baixos assim como menor poluição. Recentemente, vários métodos de modificações físicas têm sido estudados, como o uso de moinho de bolas, tratamentos hidrotérmicos e extrusão. Segundo Moraes, Alves e Franco (2013), a modificação física possui algumas vantagens sobre as demais modificações, é considerada segura e os amidos modificados dessa maneira podem ser utilizados em alimentos sem oferecer risco e em quaisquer quantidades.

Este tipo de modificação é de interesse para a indústria alimentícia pois a não utilização de reagentes químicos permite que o produto adicionado de amido não seja rotulado como um amido modificado (BEMILLER, HUBER, 2015).

A modificação física do amido tem como consequência a alteração da sua estrutura granular e conversão do amido nativo em amido solúvel em água fria, em seu estado mais amorfo (WU et al, 2010). Park et al. (2009), ainda comenta que as modificações físicas são as preferidas às modificações químicas por serem mais simples, mais seguras e geralmente de menor custo.

1.6.1.1 Moagem abrasiva em moinho de bolas

A moagem com esferas é um processo que causa efeitos mecânicos e térmicos, pois altera o material moído físicoquimicamente. As vantagens são um processamento de qualidade e baixo custo. Portanto, têm sido amplamente utilizado para moagem de materiais como minerais, alimentos, medicamentos, produtos químicos, e materiais de construção (SHI et al., 2015). Neste tipo de tratamento físico, ocorre uma destruição

da estrutura granular, com a formação de um material amorfo, mesmo sem a adição de água e calor. Consequentemente, há uma maior quantidade de partículas de menor diâmetro, junto com a formação de uma maior região amorfa (SANGUANPONG et al., 2003).

Segundo Moraes, Alves e Franco (2013) e He et al. (2014), o moinho de bolas usa fricção, colisão, choque, cisalhamento como principais ações mecânicas que modificam a estrutura cristalina do grânulo de amido. Desta maneira acaba ainda alterando algumas de suas propriedades físico-químicas. Estas mudanças causam ainda como consequência alterações na estrutura molecular e cristalina, solubilidade, características térmicas e morfológicas e na digestibilidade dos amidos, com baixo custo. Su et al., (2016) complementam que a força de moagem intensiva, em conjunção com a pressão e a ação de atrito da bola no interior do moinho, quebra a integridade dos grânulos de amido.

No processo que ocorre no moinho de bolas, nas condições de temperatura ambiente e baixa umidade, a região cristalina do amido é degradada e a região amorfa aumenta, além de alterar também a morfologia dos grânulos (ruptura) e o peso molecular (ANZAI et al., 2011; Li et al., 2017). O moinho de bolas converte o estado semi-cristalino para estado amorfo no grânulo de amido. As rupturas observadas nas ligações intermoleculares são paralelas ao eixo de crescimento das cadeias de amilopectina. A modificação física através da utilização do moinho de bolas pode ser usada isoladamente ou em conjunto com outras modificações e com diferentes níveis de umidade (CAVALLINE; FRANCO, 2010; MORAES; ALVES; FRANCO, 2013).

Segundo Alcázar-alay e Meireles (2015) na moagem dos grânulos alguns danos superficiais são observados, tais como fissuras na superfície do amido. A moagem reduz a cristalinidade da molécula de amilopectina e a conformação da dupla hélice. Esta fragmentação da molécula de amilopectina elimina restrições à capacidade de dilatação, facilitando assim a gelatinização subsequente. A fácil gelatinização dos grânulos de amido após a moagem diminui parâmetros tais como T_0 (temperatura inicial - *on set*- do processo de gelatinização – por DSC) e entalpias de gelatinização. Melhoramentos na solubilidade em água e redução do tamanho dos grânulos de amido são outras vantagens da utilização desta modificação. Os métodos físicos para tratar os grânulos nativos incluem: combinações diferentes de temperatura, umidade, pressão, cisalhamento e irradiação (ALCÁZAR-ALAY; MEIRELES, 2015).

A moagem, que pode ser realizada em moinhos com bolas (de cerâmica ou aço inoxidável), está relacionada com a solubilidade do grânulo de amido em água fria. Quanto maior o tempo de moagem, maior a solubilidade. E quanto maior esta solubilidade, maior será a viscosidade do amido e a tolerância à processos tecnológicos (HE et al., 2014).

1.7 PREBIÓTICOS

Os prebióticos, cuja definição é: componentes alimentares não-digeríveis que afetam benéficamente o hospedeiro pelo estímulo seletivo da proliferação ou atividade de populações de bactérias desejáveis no cólon. Ou seja, representam os carboidratos que sustentam o crescimento probiótico, os quais são microrganismos vivos que foram relatados para oferecer melhor saúde, se administrados em doses terapêuticas. Alguns dos benefícios de saúde postulados dos prebióticos incluem melhor absorção mineral pelo corpo humano, resistência a patógenos, redução do risco de câncer, regulação dos níveis lipídicos e redução do risco de doença cardiovascular, obesidade e diabetes tipo 2, além de auxiliar no crescimento da microbiota saudável. São exemplos de prebióticos os frutooligosacarídeos (FOS), inulina, oligofrutose, galactooligosacarídeos (GOS), transgalacto-oligosacarídeos (TOS) e lactulose (KLEMMER et al., 2011; ZAMORA-VEJA et al., 2012). A semelhança entre os prebióticos deve-se a sua estrutura básica e a via metabólica que possuem em comum. O que diferencia estes compostos é o seu grau de polimerização (SAAD, 2006; YASMIN et al., 2015).

De acordo com a Portaria nº 15 da Secretaria de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde, de 30 de abril de 1999, um alimento funcional é definido como "todo alimento ou ingrediente que, além das funções nutricionais básicas, quando consumido como parte da dieta usual, produz efeitos metabólicos e/ou fisiológicos e/ou efeitos benéficos à saúde, devendo ser seguro para consumo sem supervisão médica" (BRASIL, 1999).

Atualmente, os alimentos funcionais com maior foco de estudos são os probióticos, prebióticos, antioxidantes e ácidos graxos insaturados. Os prebióticos estimulam seletivamente o crescimento e/ou atividade de bactérias no cólon. Trata-se de ingredientes alimentares não digeríveis que afetam benéficamente o hospedeiro (GAGGIA, MATTARELLI; BIAVATI, 2010; VALCHEVA; DIELEMAN, 2016).

Para que seja reconhecido que um determinado composto tem ação prebiótica e causar efeitos benéficos ao hospedeiro, ele deve resistir aos processos digestivos, ser fermentado pelas bactérias do trato intestinal e estimular o crescimento e metabolismo das bactérias benéficas (como as bactérias lácticas), entre elas o *Lactobacillus* e *Streptococcus* (YASMIN et al., 2015).

De acordo com a BRASIL (1999), para a categoria de “Alimentos com Alegações de Propriedade Funcional e ou de Saúde”, a porção diária do alimento deve fornecer no mínimo 3 g do prebiótico, se o alimento for sólido, ou 1,5 g, se o alimento for líquido e podem apresentar a alegação de “contribuir para o equilíbrio da flora intestinal”. Para a lactulose é permitida a alegação “A lactulose auxilia o funcionamento do intestino”. Onde, porção é a quantidade média do alimento que deve ser consumida por pessoas saudáveis, maiores de 36 meses de idade em cada ocasião de consumo, com a finalidade de promover uma alimentação saudável. Para estabelecimento do tamanho da porção deve ser considerada a quantidade energética que se tomou como base para a alimentação diária (ANVISA, 2003).

O consumo de prebióticos acarreta em um aumento do volume do bolo fecal, reduzindo assim o tempo do trânsito intestinal, com consequente prevenção à constipação, diminuição do número de microrganismos indesejáveis e, por consequência, a diminuição da formação de compostos nitrogenados tóxicos, compostos carcinogênicos e 23 genotóxicos (AL-SHERAJI et al., 2013; YASMIN et al., 2015; SINGH, SINGH; KENNEDY, 2016).

1.7.1 Lactulose

A lactulose, dissacarídeo formado por frutose e galactose através de uma ligação glicosídica, é um açúcar não digerível, pois sua ligação β -glicosídica não é hidrolizada por enzimas do trato digestivo. Sua fórmula empírica é $C_{12}H_{22}O_{11}$, tem peso molecular de $342,3 \text{ g mol}^{-1}$ e ponto de fusão de $169 \text{ }^\circ\text{C}$. Trata-se de um alimento prebiótico que induz o crescimento de probióticos benéficos para a saúde (NOOSHKAM; MADADLOU, 2016; NOOSHKAM; BABAZADEH; JOOYANDEH, 2018; WOTZKA et al., 2018).

Este prebiótico foi produzido pela primeira vez por aquecimento de uma mistura de lactose e cal a uma temperatura de $35 \text{ }^\circ\text{C}$ (MONTGOMERY; HUDSON, 1930). Após isso, combinou-se uma solução de lactose 60% com 0,1% de hidróxido de cálcio a

100-102 °C durante 15 min e a solução final foi desmineralizada por combinação de eletrólise e resinas de troca iônica (YAKOVLEVA, 1963; MATVIEVSKY, 1979).

Na literatura também se encontram relatos para a produção de lactulose a partir da utilização de reagentes alcalinos, como hidróxido de sódio (DE HARR; PLUIM, 1991; DEYA; TAKAHASHI, 1991; DENDENE et al., 1994), óxido de magnésio (CAROBBI et al., 1985), aminas terciárias (PARRISH, 1970). A lactulose é produzida atualmente a partir de lactose através de isomerização química ou enzimática sob condições alcalinas fortes através do mecanismo de transformação Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein (GUERRERO; VERA; ILLANES, 2018).

A lactulose é um potente *bifidus factor*, ou seja, pode promover significativamente o crescimento de bactérias promotoras da saúde (Bifidobactérias e Lactobacilos) e inibir algumas bactérias patogênicas. Sua utilização recente é em alimentos funcionais, fórmulas infantis e outros alimentos para promoção da saúde (WANG et al., 2017; NEVES et al., 2018; GUERRERO; VERA; ILLANES, 2018).

Algumas das funções benéficas à saúde do consumo deste prebiótico são: redução da amônia sanguínea e dos lipídeos séricos, controle de insulina no sangue, estímulo da absorção de minerais, tratamento de encefalopatia hepática, constipação crônica e doenças intestinais. Possui um baixo valor calórico e alta solubilidade em água, pode ser usada como agente de textura e estabilizante, além de ter um alto poder de doçura. É altamente estável em condições térmicas ácidas, sendo usada como ingrediente em alimentos ácidos (NOOSHKAM; MADADLOU, 2016¹; NOOSHKAM; MADADLOU, 2016²).

1.8 TÉCNICAS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

1.8.1 Técnicas Termoanalíticas

Segundo Caires, Gomes e Ionashiro (2015), trata-se de um grupo de técnicas analíticas que são utilizadas com o objetivo de monitorar o comportamento de um determinado material em função do tempo ou temperatura. A análise térmica foi introduzida no Brasil por volta dos anos 60, e atualmente alcançou sofisticação, e ganhou notoriedade por sua variada aplicação tanto na pesquisa quanto no desenvolvimento de produtos e seu controle de qualidade.

As técnicas termoanalíticas mais empregadas são: Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Através delas pode-se obter informações de variação de massa, estabilidade térmica, água livre e ligada, ponto de fusão e ebulição, calor de transição, calor específico, etc. (CAIRES; GOMES; IONASHIRO, 2015).

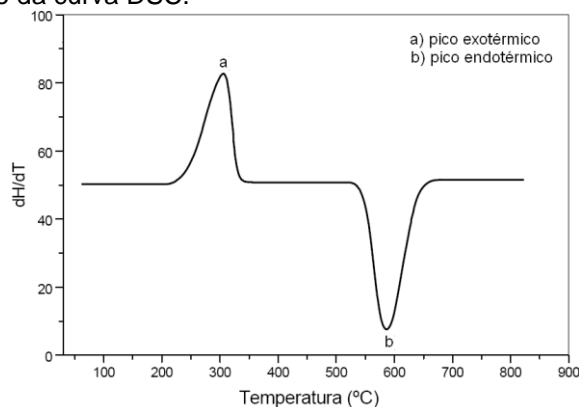
1.8.1.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Através da técnica DSC pode-se acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, solidificação, mudanças de estruturas cristalinas) ou reações de desidratação, dissociação, decomposição, oxidação, redução e outras. Em geral, transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto cristalizações, oxidações, algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos (CAIRES; GOMES; IONASHIRO, 2015).

A diferença de energia que foi fornecida a uma substância e a um material de referência dentro de um calorímetro pode ser medida, em função da temperatura (controlada). Esta técnica pode ser de duas formas: calorimetria exploratória diferencial com compensação de potência e calorimetria exploratória diferencial com fluxo de calor (CAIRES; GOMES; IONASHIRO, 2015).

Observa-se na Figura 7 uma curva típica de DSC.

FIGURA 7: Representação da curva DSC.



Fonte: IONASHIRO, CAIRES e GOMES (2015).

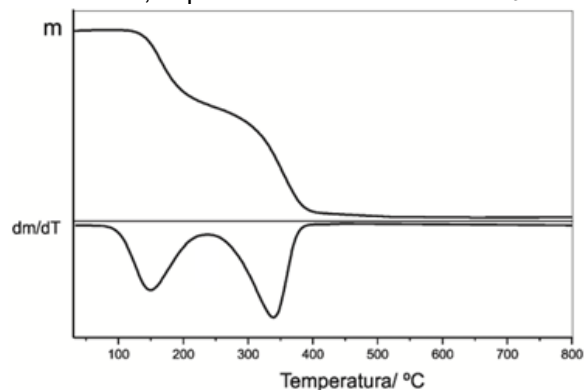
Para amidos, de acordo com Zavareze e Dias (2011), a técnica fornece medidas quantitativas do fluxo de calor relacionado à gelatinização, com picos endotérmicos. Pode-se definir a quantidade de energia necessária e a temperatura para que o amido gelatinize, através dessa técnica.

1.8.1.2 Termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/DTG)

É uma técnica analítica que mede a variação da massa de uma amostra em função da variação de temperatura ou tempo, quando uma amostra é submetida a uma variação controlada de temperatura. Durante esse processo de variação de massa em função da variação da temperatura é gerada uma curva termogravimétrica também conhecida como curva TG. As curvas TG fornecem dados necessários para prever a estequiometria, estabilidade térmica, composição e estabilidade dos compostos intermediários e a composição final da amostra (WENDLANDT, 1986).

Segundo Caires; Gomes; Ionashiro (2015) em uma curva de TG, os desníveis em relação ao eixo das ordenadas correspondem às variações de massa sofridas pela amostra e isto permite a análise quantitativa dos dados. Na Figura 8, é possível observar uma representação da curva TG, e do recurso matemático DTG.

FIGURA 8: Curva TG/DTG do ácido acetilsalicílico, $m = 8,131$ mg, razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar 150 mL min^{-1} , suporte de amostra de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.



Fonte: IONASHIRO, CAIRES e GOMES (2015).

Segundo Ionashiro, Caires e Gomes (2015), alguns fatores podem influenciar no aspecto da curva TG. Estes fatores são divididos em dois grupos: fatores instrumentais (razão de aquecimento do forno, atmosfera do forno, geometria do suporte de amostras e do forno), e as características da amostra (tamanho das partículas, quantidade de amostra, solubilidade dos gases liberados na própria

amostra, calor de reação, compactação, condutividade térmica e natureza da amostra).

A termogravimetria derivada (DTG) é um recurso matemático obtido através da derivada primeira da curva TG em função do tempo ou da temperatura. Na curva DTG, os degraus da curva TG são correspondidos por picos que delimitam áreas proporcionais a perda de massa naquele evento térmico (Figura 9) (WENDLANT, 1986). As curvas obtidas através deste recurso se assemelham às curvas térmicas diferenciais, permitindo a obtenção de informações adicionais. Várias são as vantagens da utilização deste recurso, como: exatidão das temperaturas correspondentes ao início e ao instante em que a velocidade de reação é máxima, utilização das áreas dos picos para determinações quantitativas, clara distinção de sucessão de reações que muitas vezes não são observadas nas curvas TG (IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2015).

1.8.1.3 Análise térmica diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial (DTA) determina a diferença entre temperaturas da amostra e de um material de referência inerte à medida que são submetidos a aquecimento. Ou seja, a técnica determina a diferença entre as temperaturas da amostra e da referência, enquanto são aquecidos em um forno (DENARI; CAVALHEIRO, 2012). A técnica de DSC é um método calorimétrico com medidas de energia, enquanto que na DTA são registradas as diferenças de temperatura entre a amostra e a referência (BERNAL et al., 2002).

1.8.2 Análise Morfológica

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

A escolha da técnica e do microscópio para uma visualização de alta resolução da estrutura dos grânulos de amido depende do tipo de informação que se deseja obter. Através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) pode-se obter informações sobre a superfície dos grânulos (LEONEL, 2007).

Segundo Campbell et al., (1996), vários estudos determinam que as propriedades térmicas de amidos estão estreitamente relacionadas com o tamanho e

a distribuição de tamanho dos grânulos de amido. O tamanho e a forma de grânulos de amido estão entre os fatores de importância na determinação de usos potenciais de amidos (LEONEL, 2007).

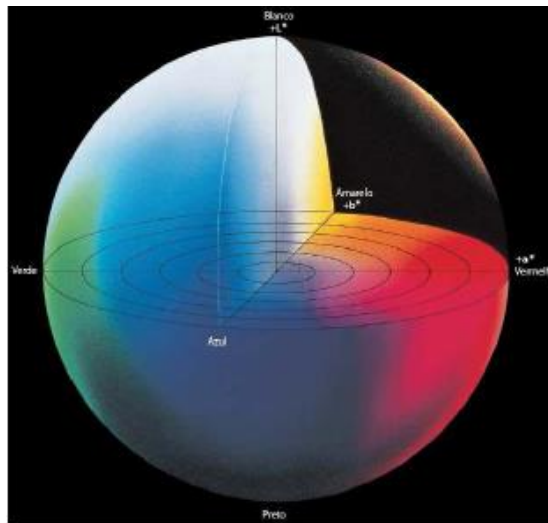
De acordo com Reimer (1997), na microscopia eletrônica de varredura há a emissão de um feixe fino de elétrons (<1 nm) de alta energia, em linhas paralelas, focalizado na superfície da amostra. Feixes secundários são produzidos de acordo com que o feixe primário varre a amostra, estes feixes secundários são amplificados e fornecem um sinal elétrico que é responsável pela formação da imagem da superfície da amostra. Portanto, Sampson (1996) conclui que a amplificação é controlada pela distância do feixe que varre a substância analisada, e quanto menor o diâmetro do feixe, maior a resolução. Para amostras de pequeno tamanho, que necessitam de uma maior proximidade do feixe de partículas, deve ser utilizado um canhão de elétrons por emissão de campo (*Field Emission Gun* - FEG). Portanto, a combinação MEV-FEG permite a avaliação de amostras muito pequenas com uma resolução alta.

1.8.2.2 Colorimetria

A análise instrumental substitui o olho humano como um detector e pode ser feito usando colorimetria fotoelétrica ou colorimetria espectrofotométrica. A colorimetria fotoelétrica é o método que utiliza uma célula fotoelétrica como detector, o equipamento usado neste método é conhecido como colorímetros ou fotômetros de filtro. A colorimetria espectrofotométrica é o método que utiliza uma fonte de radiação em vários comprimentos de onda na região do espectro visível, sendo o equipamento usado neste método conhecido como espectrofotômetro (LEÓN et al., 2006).

Os parâmetros colorimétricos L^* , a^* e b^* determinados pela *Comission International de l'Eclairage* (CIE) são obtidas através do espectro de reflectância da amostra. Os três componentes de cor avaliados são: L^* brilho variando de 0 (preto) a 100 (branco); a^* variando de positivo (vermelho) a negativo (verde); e b^* que varia de positivo (amarelo) a negativo (azul) e representam as coordenadas cromáticas o que pode ser observado na Figura 09 (MINOLTA, 1998).

FIGURA 09: Representação de um sólido de cor no espaço de cor L*a*b*.



Fonte: Minolta (1998).

1.8.3 Análises Estruturais

1.8.3.1 Difração de raios X pelo método do pó (DRX)

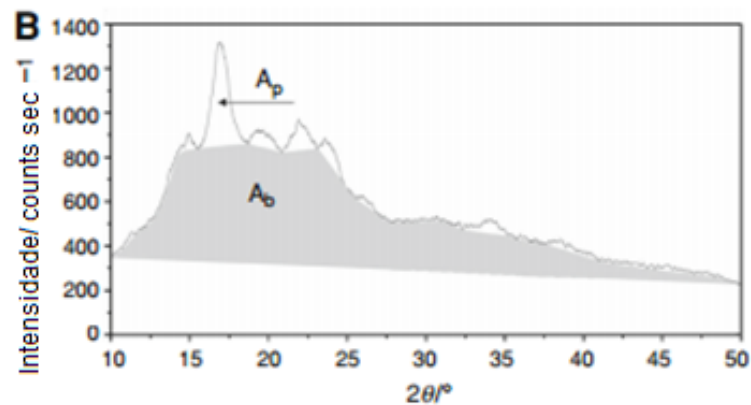
A difratometria de raios X possibilita a identificação dos padrões que podem ser relacionados com a natureza botânica dos amidos revelando a presença e as características da estrutura cristalina dos grânulos (SINGH et al., 2003).

Através do bombardeamento do ânodo por elétrons do cátodo a radiação de raios X é gerada. Trata-se de radiações eletromagnéticas com comprimentos de onda (λ) entre 0,02 Å e 100 Å. Os raios X são difratados por um cristal, já que os elétrons dos seus átomos absorvem a radiação, sendo então fontes secundárias que reemitem radiações para todas as direções. (SINGH et al., 2003).

Os amidos de cereais geralmente apresentam padrões de raios x do tipo A, os tubérculos como batata e inhame, bem como raízes e amidos com alta concentração de amilose exibem padrões do tipo B. O tipo C é característico das leguminosas (PÉREZ; BERTOFT, 2010). Portanto, segundo Marcon et al. (2009) para os amidos do tipo A os principais picos se encontram em 15, 17, 18 e 23 ° em $2(\theta)$, para o tipo B os picos estão em 5,6; 15; 17; 18 e 23 ° em $2(\theta)$ e o tipo C mostra picos em 5,5; 15; 17; 22 e 23 ° em $2(\theta)$.

De acordo com Nara e Komya (1983), através dos picos gerados no difratograma é possível estimar a cristalinidade relativa do amido. A área referente aos picos está relacionada à porção cristalina do grânulo, e a área da base compreende a porção amorfa (Figura 10). O cálculo da cristalinidade relativa se dá pela razão entre a área dos picos e a área total de difração.

FIGURA 10: Modelo de difratograma para cálculo da cristalinidade relativa de amido.



Fonte: Adaptado de Colman, Demiate e Schnitzler (2014).

1.8.3.2 Espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A Espectroscopia de absorção na região do infravermelho tem sido amplamente utilizada na identificação de substâncias. Alguns grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem aproximadamente na mesma frequência, o que possibilita ao profissional elucidar a estrutura da molécula (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006). Em geral esta técnica permite realizar medidas de amostras em todos os estados e formas: gases, líquidos, sólidos, sistemas binários e terciários (COATES, 1999).

Podem-se obter a partir desta análise, informações a respeito da composição química, estrutura configuracional e conformacional das moléculas presentes nas amostras estudadas. Identifica-se a partir da análise qualitativa a ligação química presente. Um feixe de radiação transpassa a amostra ocasionando vibração dos átomos e então, mede-se a frequência e a intensidade da radiação que foi absorvida

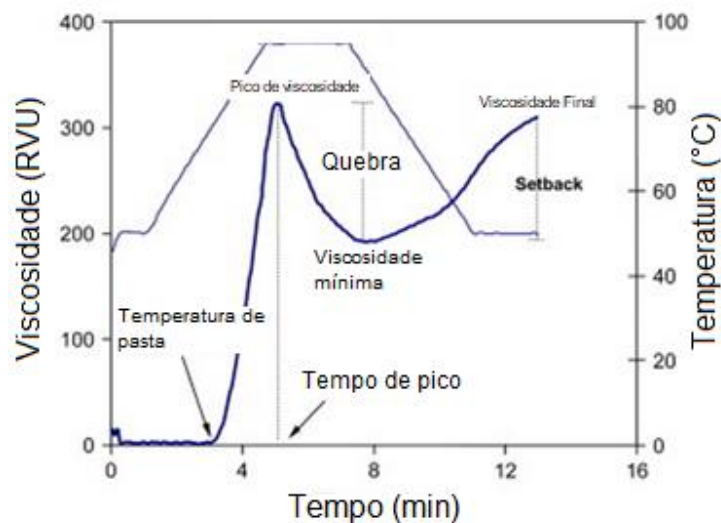
pelo material, uma vez que cada ligação química apresenta frequências de vibração específicas, permitindo identificá-la (CANEVAROLO, 2006).

1.8.4 Análise Viscoamilográfica

1.8.4.1 Propriedades de pasta

No Viscoamilógrafo rápido as medições são feitas em condições de fluxo não laminar e a pasta de amido é submetida a um tratamento tanto térmico como mecânico tornando-se assim difícil relacionar o comportamento viscoso para apenas um destes parâmetros. Existe uma necessidade de alargar a utilização (em que os tratamentos térmicos são separados dos efeitos de cisalhamento), para determinar as características reológicas de amidos (HOOVER et al., 2010). Os parâmetros das propriedades de pasta dos amidos podem ser observados na Figura 11.

FIGURA 11 - Parâmetros gerados por meio de curvas RVA.



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

No início do aquecimento de amido disperso em excesso de água, ocorre o inchamento dos grânulos de amido ocasionando um aumento na viscosidade da pasta (tempo e temperatura de empastamento); neste ponto, polímeros com menor massa molar, particularmente moléculas de amilose, começam a ser lixiviadas dos grânulos. O pico de viscosidade é observado quando os grânulos, em sua maioria, estão totalmente inchados. Ao se manter a pasta em 95 °C sob agitação constante, os

grânulos começam a se romper, e a solubilização dos polímeros proporciona uma diminuição da viscosidade (quebra/*break*). Com o resfriamento ocorre a reorganização de alguns polímeros de amilose e amilopectina formando um gel que aumenta a opacidade e a viscosidade da pasta e este processo chama-se *setback* (WHISTLER; BEMILLER, 1997).

1.8.5 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

Por Cromatografia entende-se que é um processo pelo qual diferentes solutos são separados por uma dinâmica diferencial do processo migratório em um sistema contendo uma ou mais fases, das quais uma desloca-se continuamente em uma dada direção e no qual as substâncias exibem mobilidades distintas devido a diferenças de adsorção, partição, solubilidade, pressão de vapor, tamanho da molécula ou densidade de carga iônica. A CLAE é o tipo mais versátil e mais amplamente empregado de cromatografia por eluição (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2007).

REFERÊNCIAS

- AGGARWAL, P.; DOLLIMORE, D. The effect of chemical modification on starch studied using thermal analysis. **Thermochimica Acta**, n. 324, p.1-8, 1998.
- ALBUQUERQUE, M. D; PINHEIRO, E. **Tuberosas Feculentas**. IPEAN. Série Fitotecnia: Belém, 1970.
- ALCÁZAR-ALAY, S. C.; MEIRELES, M. A. A. Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources. **Food Science Technology**, v. 35, p. 215-236, 2015.
- AL-SHERAJI, S. H.; ISMAIL, A.; MANAP, M. Y.; MUSTAFA, S.; YUSOF, R. M.; HASSAN, F. A. Prebiotics as functional foods: A review. **Journal of Functional Foods**, v.5, p.1542-1553, 2013.
- ANZAI, M.; AGIWARA, T.; WATANABE, M.; KOMIYAMA, J. Relationship between enthalpy relaxation and water sorption of ball-milled. **Journal of Food Engineering**, v.104, p.43-48, 2014.
- AROCAS, A.; SANZ, T.; FISZMAN, S. M. Clean label starches as thickeners in white sauces. Shearing, heating and freeze/thaw stability. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 2031–2037, 2009.
- BALDWIN, P. M. Starch Granule-Associated Proteins and Polypeptides: A Review. **Starch/Stärke**, v. 53, p. 475-503, 2001.
- BALESTRIERI, F.; MAGRI, A. D.; MAGRI, A. L.; MARINI, D.; SACCHINI, A. Application of differential scanning calorimetry to the study of drug-excipient compatibility. **Thermochimica Acta**, v.285, p. 337-345, 1996.
- BEMILLER, J. N.; HUBER, K. C. Physical Modification of Food Starch Functionalities. **Annual Reviews of Food Science and Technology**, v. 6, p. 19-69, 2015.
- BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T.; CAVALHEIRO, E. T. G. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais. **Química Nova**, v. 25, p. 849-855, 2002.
- BRASIL. ANVISA. Agência nacional de Vigilância Sanitária. Lista de alegações de propriedade funcional aprovadas. 1999. Disponível em http://www.anvisa.gov.br/alimentos/comissoes/tecno_lista_alega. Consulta em 10/02/2019.
- BRASIL. ANVISA. Agência nacional de Vigilância Sanitária RESOLUÇÃO - RDC Nº. 359, DE 23 DE DEZEMBRO DE 2003 – Regulamento Técnico de Porções de Alimentos Embalados para Fins de Rotulagem Nutricional. Disponível em <http://portal.anvisa.gov.br/documents/33880>. Acesso em 20/06/2019.

CAI, C.; LIN, L.; MAN, J.; ZHAO, L.; WANG, Z.; WEI, C. Different structural properties of high-amylose maize starch fractions varying in granule size. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, p. 11711-11721, 2014.

CAMPBELL, M. R. et al. Variation of starch granule size in tropical maize germ plasm. **Cereal Chemistry**, v. 73, n. 5, p. 536-538, 1996.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros**. Artliber Editora Ltda, 2006. 227-231.

CASTRO, A. P.; FRAXE, T. J. P.; PEREIRA, H. S.; KINUPP, V. F. Etnobotânica das variedades locais do cará (*Dioscorea* spp.) cultivados em comunidades no município de Caapiranga, estado do Amazonas. **Acta Botanica Brasilica**, n.26, v.3, p.658-667, 2012.

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

CAROBBI, R.; MILETTI, S.; FRANCI, V. (August 20, 1985). Lactulose from lactose, in the form of a syrup or a crystalline product. U.S. Patent 4536221.

CHANG, Y.; LIN, J. Effects of molecular size and structure of amylopectin on the retrogradation thermal properties of waxy rice and waxy cornstarches. **Food Hydrocolloids**, v. 21, p. 645-653, 2007.

COATES, J. A. Review of current new technology: Used in instrumentation for industrial vibration spectroscopy. **Spectroscopy**, v.14, p.21-34, 1999.

COLLINS, C.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de Cromatografia**. Editora da UNICAMP - Campinas: Editora da UNICAMP, 2007.

COLMAN, M. D.; RAMOS, E. S.; OLIVEIRA, C. S.; COLMAN, T. A. D.; SCHNITZLER, E. Thermoanalytical study of aceclofenac formulations with regular maize starch and waxy maize starch. **Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Science**, v. 6, p. 828-831, 2016.

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.

CORNELL, H. The functionality of wheat starch. In: Eliasson, A-C. **Starch in food: Structure, function and application**. Boca Raton: CRC Press, 2000. cap.7.

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

DENDENE, K.; GUIHARD, L.; NICOLAS, S.; BARIOU, B. Kinetics of lactose isomerisation to lactulose in alkaline-medium. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 61, p. 37-42, 1994.

DE HARR, W. T.; PLUIM, H. Method of preparing lactulose. European patent 0339749. 1991.

DEYA, E.; TAKAHASHI, K. Production process of high purity lactulose syrup. US Patent 5034064; 1991.

ELFSTRAND, L.; FRIGARD, T.; ANDERSSON, R.; ELIASSON, A-C.; JONSSON, M.; RESLOW, M.; WAHLGREN, M. Recrystallisation behavior of native and processed waxy maize starch in relation to the molecular characteristics. **Carbohydrate Polymers**, v. 57, p. 389-400, 2004.

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, 2015.

FUNAMI, T.; KATAOKA, Y.; OMOTO, T.; GOTO, Y.; ASAI, I.; NISHINARI, K. Effects of non-ionic polysaccharides on the gelatinization and retrogradation behavior of wheat starch. **Food Hydrocolloids**, v. 19, p. 1-13, 2005.

GAGGIA, F.; MATTARELLI, P.; BIAVATI, B. Review Probiotics and prebiotics in animal feeding for safe food production international. **Journal of Food Microbiology**, v.141, p.15-28, 2010.

GIRARDI, C. G.; PESCADOR, R. Aclimação de gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) e a relação com carboidratos Endógenos. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v.12, n.1, p.62-72, 2010.

HE, S.; QIN, Y.; WALID, E.; LI, L.; CUI, L.; MA, Y. Effect of ball-milling on the physicochemical properties of maize starch. **Biotechnology Reports**, v. 3, p. 54-59, 2014.

HOOVER, H. et al. Composition, molecular structure, properties, and modification of pulse starches: A review. **Food Research International**, n. 43, p. 399–413, 2010.

HORNUNG, P. S.; CORDOBA, L. P.; LAZZAROTTO, S. R. S.; SCHNITZLER, E.; LAZZAROTTO, M.; RIBANI, R. H. Brazilian Dioscoreaceas starches: Thermal, structural and rheological properties compared to commercial starches. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 117, p. 935-942, 2016.

HORNUNG, P. S.; ÁVILA, S.; LAZZAROTTO, M.; LAZZAROTTO, S. R. S.; SIQUEIRA, G. L. A.; SCHNITZLER, E.; RIBANI, R. H. **Thermochimica Acta**, n.649, p. 31-40, 2017.

CAIRES, F. J.; GOMES, D, J, C.; IONASHIRO, M. “**Giolito**” **Fundamentos de Termogravimetria e Análise térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial**, Giz, São Paulo, 80p, 2015.

ITURRIAGA, L. B.; MISHIMA, B. L. de; ANÓN, M. C. A study of the retrogradation process in five argentine rice starches. **Food Science and Technology**, v. 43, p. 670-674, 2010.

JAYAKODY, L.; HOOVER, R.; LIU, Q.; DONNER, E. Studies on tuber starches. II. Molecular structure, composition and physicochemical properties of yam (*Dioscorea* sp.) starches grown in Sri Lanka. **Carbohydrate Polymers**, v.69, p. 148-163, 2007.

KAWAI, K.; TAKATO, S.; TOMOKO, S.; KAZUHITO, K. Complex formation, thermal properties, and in-vitro digestibility of gelatinized potato starch-fatty acid mixtures. **Food Hydrocolloids**, v. 27, p. 228-234, 2012.

KLEMMER, K. J.; KORBER, D. R.; LOW, N. H.; NICKERSON, M. T. Pea protein-based capsules for probiotic and prebiotic delivery. **International Journal of Food Science and Technology**, v.46, p.2248–2256, 2011.

KHANNA, S.; TESTER, R. F. Influence of purified konjac glucomannan on the gelatinisation and retrogradation properties of maize and potato starches. **Food Hydrocolloids**, v. 20, p. 567-576, 2006.

KONG, L.; ZIEGLER, G. R. Fabrication of pure starch fibers by electrospinning. **Food Hydrocolloids**, v. 36, p. 20-25, 2014.

KUAKPETOON, D.; WANG, Y-J. Characterization of diferent starches oxidized by hipochlorite. **Starch/Stärke**, v. 53, p. 211-218, 2001.

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.

LAN, W.; ZHIHUA, Y.; YUN, Z.; BIJUN, X.; ZHIDA, S. Morphological, physicochemical and textural properties of starch separated from Chinese water chestnut. **Starch/Stärke**, v. 60, p. 181-191, 2008.

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

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

LEONEL, M.; SUMAN, P. A.; GARCIA, E. L. Production of ginger vinegar. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.39, n.2, p.183-190, 2015.

LI, N.; NIU, M.; ZHANG, B.; ZHAO, S.; XIONG, S.; XIE, F. Effects of concurrent ball milling and octenyl succinylation onstructure and physicochemical properties of starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 155, p. 109-116, 2017.

LI, Y.; HONG, Y.; HAN, Y.; WANG, Y.; XIA, L. Chemical characterization and antioxidant activities comparison in fresh, dried, stir-frying and carbonized ginger. **Journal of Chromatography B**, v. 1011, p. 223-232, 2016.

LI, Q.; XIE, Q.; SHUJUAN, Y.; QUNYU, G. Application digital image analysis method to study the gelatinization process starch/sodium chloride solution systems. **Food Hydrocolloids**, p.1-11, 2013.

LIMA, A.; SILVA, L. S.; CAVALCANTE, N. A. A.; CAMPOS, T. F. G. M. Ginger (*Zingiber officinale roscoe*), bioactive properties and its possible effect on type 2 diabetes: a review study. **Revista Saúde em Foco**, v. 1, n. 2, p. 15-25, 2014.

LIN, J.; PAN, C.; SINGH, H.; CHANG, Y. Influence of molecular structural characteristics on pasting and thermal properties of acid-methanol-treated rice starches. **Food Hydrocolloids**, v. 26, p. 441-447, 2012.

LIU, Q. Starch Modifications and Applications. In: CUI, S. W (Ed.). **Food Carbohydrates: Chemistry, Physical Properties, and Applications**, CRC Press, 2005. cap. 8, p. 357-406.

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

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

MALUCELLI, L. C.; LACERDA, L. G.; CARVALHO FILHO, M. A.; FERNÁNDEZ, D. E. R.; DEMIATE, I. M.; OLIVEIRA, C. S.; SCHNITZLER, E. Porous waxy maize starch. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 120, p. 525-532, 2015.

^aMAJID, N.; MADADLOU, A. Maillard conjugation of lactulose with potentially bioactive peptides. **Food Chemistry**, v. 192, p. 831-836, 2016.

^bMAJID, N.; MADADLOU, A. Microwave-assisted isomerisation of lactose to lactulose and Maillard conjugation of lactulose and lactose with whey proteins and peptides. **Food Chemistry**, v. 200, p. 1-9, 2016.

MAMEDE, L. C.; CAETANO, B. L.; ROCHA, L. A.; FERREIRA, E. M. CESTARI, A.; KFURI, C. R.; CIUFFI, K. J.; CALEFI, P.S.; MELLO, C.; CUNHA, W. R.; NASSAR, E. J. Comportamento térmico de alguns fármacos e Medicamentos. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, v. 27, n.2, p.151-155, 2006.

MARCON, M. J. A.; KURTZ, D. J.; RAGUZZONI, J. C.; DELGADILLO, I.; MARASCHIN, M.; SOLDI, V.; REGINATTO, V.; AMANTE, E. R. Expansion Properties of Sour Cassava Starch (Polvilho Azedo): Variables Related to its Practical Application in Bakery. **Starch/Stärke**, v. 61, p. 716-726, 2009.

MATVIEVSKY, V. Y. Investigation of process for lactose/lactulose syrup production for infantile food. Master of Science thesis. Uglich Institute (Russia) 1979: pp. 252

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

MONTGOMERY, E. M.; HUDSON, C. S. Relations between rotating power and structure in the sugar group. Synthesis of new disaccharide ketoses from lactose. **Journal of the American Chemical Society**, v. 52, p. 2101-11, 1930.

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

MURA, P.; FAUCCI, M. T.; FURLANETTO, S.; PINZAUTI, S. Thermal analysis as a screening technique in preformulation studies of picotamide solid dosage forms. **Drug Development and Industry Pharmacy**, v.24, n.8, p.747-756, 1998.

MURTIUS, W. S.; HARI, P. D. The Properties of *Zingiberaceae* Starch Films for *Galamai* Packaging. **International Journal on Advanced Science, Engineering and Information Technology**, v.6, p. 221-226, 2016.

NAGULESWARAN, S. et al. Amylolysis of large and small granules of native triticale, wheat and corn starches using a mixture of α -amylase and glucoamylase. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, p. 864–874, 2012.

NARA, S.; KOMIYA, T. Studies on the relationship between water saturated state and crystallinity by the diffraction method for moistened potato starch. **Starch/Stärke**, v. 35, p. 407–410, 1983.

NEVES, L. N. O.; MARQUES, R.; SILVA, P. H. F.; OLIVEIRA, M. A. L. Lactulose determination in UHT milk by CZE-UV with indirect detection. **Food Chemistry**, v. 258, p. 337-342, 2018.

NOOSHKAM, M.; BABAZADEH, A.; JOOYANDEH, H. Lactulose: Properties, techno-functional food applications, and food grade delivery system. **Trends in Food Science & Technology**, v. 80, p. 23-34, 2018.

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

OTEGBAYO, B.; OGUNIYAN, D.; AKINWUMI, O. Physicochemical and functional characterization of yam starch for potential industrial applications. **Starch/Stärke**, v. 66, p. 235-250, 2014.

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

PARRISH, F. W. Isomerization of glucose, maltose, and lactose with amino compounds. U.S. Patent 3514327; 1970.

PEDRALLI, G, CARMO, C. A. S.; CEREDA, M.; PUIATTI, M. Use of common names of Araceae and Dioscoreaceae species in Brazil. **Horticultura Brasileira**, v.20, p. 1-11, 2002.

PEREIRA, A. V.; PENCKOWSKI, L.; VOSGERAU, M.; SASSÁ, M. F.; FATIBELLO, O. Determinação espectrofotométrica de dipirona em produtos farmacêuticos por injeção em fluxo pela geração de íons triiodeto. **Química Nova**, v.25, p. 1-8, 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.

PESTANA, J. L.; PRADO, M. A. F.; CAMPOS, L. M. M. An alternative development titration method to sodium dipyrone assay in pharmaceutical raw material and dosage forms. **Revista Brasileira de Farmácia**, v.89, p. 13-17, 2008.

PRIMO-MARTIN, C. et al. Crystallinity changes in wheat starch during the bread-making process: Starch crystallinity in the bread crust. **Journal of Cereal Science**, v. 45, p.219–226, 2007.

RAMOS, A. S.; CASTRO, A. P.; MEDEIRO, C. M.; FRAXE, T. J. P.; MELO, S. R. D. Avaliação da brotação para obtenção de mudas de diferentes partes do tubérculo de cará roxo (*Dioscorea trifida* L.f). **Revista Brasileira de Agroecologia**, v. 9, p. 170-17, 2014.

REIMER, L. Transmission electron microscopy: physics of image formation and microanalysis. **Springer Series in Optical Science**, v. 36, 321 p, 1997.

ROA, D. F.; SANTAGAPITA, P. R.; BUERA, M. P.; TOLABA, M. P. Ball Milling of Amaranth starch-enriched fraction. Changes on particle size, starch crystallinity, and functionality as a function of milling energy. **Food Bioprocess Technology**, v. 7, p. 2723-2731, 2014.

SAAD, S. M. I. Probióticos e Prebióticos: o estado da arte. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v.42, p.1 –16, 2006.

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

SANTIAGO, P. A; MÁRQUEZ, L. D. S; CARDOSO, V. L; RIBEIRO, E. J. Estudo da produção de β galactosidase por fermentação de soro de queijo com *Kluyveromyces marxianus*. **Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.24, p.1-9, 2004.

SANTOS, E. S.; CEREDA, M. P. PEDRALLI, G.; PUIATTI, M. Denominações populares das espécies de *Dioscorea* e *Colocasia* no Brasil. **Tecnologia e Ciência**, v. 1, p. 37-41, 2007.

SANGUANPONG, V.; CHOTINEERANAT, S.; PIYACHOMKWAN, K.; OATES, C. H.; SRIROTH, K. Preparation and structural properties of small-particle cassava starch. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 83, p. 760-768, 2003.

SCHIRMER, M.; HÖCHSTÖTTER, M.; JEKLE, M.; ARENDT, E.; BECKER, T. Physicochemical and morphological characterization of different starches with variable amylose/amylopectina ratio. **Food Hydrocolloids**, v. 32, p. 52-63, 2013.

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

SINGH, A. V.; NATH, L. K.; SINGH, A. Pharmaceutical, food and non-food applications of Modified starches: a critical review. **Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry**, v. 9, p. 1214-1221, 2010.

SINGH, R. S.; SINGH, R. P.; KENNEDY, J. Recent insights in enzymatic synthesis of fructooligosaccharides from inulin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 85, p.565–572, 2016.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2006. 490p.

SHI, L.; CHENG, S.; ZHU, P.; LIN, Y. Physicochemical changes of maize starch treated by ball milling with limited water content. **Starch/Stärke**, v. 67, p. 772-779, 2015.

SU, Y.; DU, H.; HUO, Y.; XU, Y.; WANG, J.; WANG, L.; ZHAO, S.; XIONG, S. Characterization of cationic starch flocculants synthesized by dryprocess with ball milling activating method. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.87, p. 34-40, 2016.

SUKHIJA, S.; SINGH, S.; RIAR, C. S. Isolation of starches from different tubers and study of their physicochemical, thermal, rheological and morphological characteristics. **Starch/Stärke**, v.68, p. 160-168, 2016.

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

VALCHEVA, R.; DIELEMAN, L. Prebiotics: Definition and protective Mechanisms. **Best Practice & Research Clinical Gastroenterology**, v.30, p.27-37, 2016.

VEASEY, E. A.; SIQUEIRA, M. V. B. M.; SILVA, L. R. G.; NASCIMENTO, W. F.; FERREIRA, A. B.; SILVA, D.; SILVA, D.; MING, L. C.; PERONI, N.; SANTOS, A. H. Ocorrência e diversidade de espécies cultivadas do gênero *Dioscorea* em diversos agroecossistemas brasileiros. **Agrobiodiversidade no Brasil**, p.45-74, 2010.

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

WALTER, M.; SILVA, L. P.; EMANUELLI, T. Amido resistente: características físico-químicas, propriedades fisiológicas e metodologias de quantificação. **Ciência Rural**, v. 35, n. 4, p. 974-980, 2005.

WANG, M.; GASMALLA, M. A. A.; TESSEMA, H. A.; HUA, X.; YANG, R. Lactulose production from efficient isomerization of lactose catalyzed by recyclable sodium aluminate. **Food Chemistry**, v. 233, p.151-158, 2017.

W. WM. **Thermal Analysis**, Wiley Interscience publication, Ed.: 3, p.815, 1986.

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

WOTZKA, S. Y.; KREUZER, M.; MAIER, L.; MIRJAM, Z.; SCHLUMBERGER, M.; NGUYEN, B.; FOX, M.; POHL, D.; HEINRICH, H.; ROGLER, G.; BIEDERMANN, L.; SCHARL, M.; SUNAGAWA, S.; HARDT, W.; MISSELWITZ, B. Microbiota stability in healthy individuals after single-dose lactulose challenge—A randomized controlled study. **PLoS One**, v.13, p.1-25, 2018.

WU, Y.; CHEN, Z.; LI, X.; WANG, Z. Retrogradation properties of high amylose rice flour and rice starch by physical modification. **Food Science and Technology**, v. 43, p. 492-497, 2010.

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

YAKOVLEVA O. N. Method for carbohydrate production for infantile food. Master of Science thesis. State University of Kiev: Ukraine; 1963.

YASMIN, A.; BUTT, M. S.; AFZAAL, M.; BAAK, M.; NADEEM, M. T.; SHAHID, M. Z. Prebiotics, gut microbiota and metabolic risks: Unveiling the relationship. **Journal of Functional Foods**, v.17, p.189-201, 2015.

ZAMORA-VEGA, R.; JOSE´ LUIS MONTANEZ-SOTO, J. L; MARTÍNEZ-FLORES, H. E.; FLORES-MAGALLÓN, R.; MUNOZ-RUIZ, C. V.; VENEGAS-GONZÁLEZ, J.; ORTEGA, T. J.A. Effect of incorporating prebiotics in coating materials for the microencapsulation of *Sacharomyces boulardii*. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v.63, p.930-935, 2012.

ZANCAN, K. C.; MARQUES, M. O. M.; PETENATE, A. J.; MEIRELES, M. A. A.; Extraction of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) oleoresin with CO₂ and co-solvents: a study of the antioxidant action of the extracts. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 24, p.57-76, 2002.

ZAVAREZE, E. da R; PEREIRA, J. M; M, F.A; SPIER, F; HELBIG, E; DIAS, A. R. G. **Teor de amido resistente e perfil de textura de amidos de arroz com diferentes níveis de amilose modificados hidrotermicamente**. Revista Brazilian Journal of Food Technology III, SSA, nov; 2010.

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

ZHANG, W.; CHEN, H.; WANG, J.; WANG, Y.; XING, L.; ZHANG, H. Physicochemical properties of three starches derived from potato, chestnut, and yam as affected by freeze-thaw treatment. **Starch/ Stärke**, v. 66, p. 353–360, 2014.

ZHU, F. Isolation, Composition, Structure, Properties, Modifications, and Uses of Yam Starch. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 14p.357-387, 2015.

CAPÍTULO 2 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, TÉRMICAS, ESTRUTURAIS E DE PASTA DOS AMIDOS NÃO CONVENCIONAIS DE GENGIBRE (*Zingiber officinale*) E INHAME BRANCO (*Dioscorea sp*)

Physicochemical, thermal, structural and pasting properties of unconventional starches from ginger (*Zingiber officinale*) and white yam (*Dioscorea sp*)

Artigo aceito para publicação

OLIVEIRA, C. S.; BISINELLA, R. Z. B.; BET, C. D.; BENINCA, C.; DEMIATE, I. M.; SCHNITZLER, E. Physicochemical, thermal, structural and pasting properties of unconventional starches from ginger (*Zingiber officinale*) and white yam (*Dioscorea sp*). **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.62, 2019.

RESUMO

Os amidos de gengibre e de inhame, fontes alternativas deste carboidrato ainda muito pouco exploradas, foram analisados e comparados com o amido de milho. Composição centesimal, termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial, microscopia, colorimetria, difratometria de raios X e perfil de pasta desses amidos foram analisados. Os amidos não convencionais apresentaram maiores teores de proteína e cinzas que o amido de milho, que apresentou maior estabilidade térmica. Temperaturas mais altas de gelatinização foram obtidas para amido de gengibre, e a entalpia dos amidos não convencionais foi próxima. O amido de milho apresentou os menores valores para propriedades de gelatinização. Formas ovais e maiores diâmetros foram encontrados para os amidos de gengibre e inhame, e para o amido de milho os grãos foram poligonais e com tamanhos menores. Os amidos não convencionais apresentaram menor brilho e maior tendência ao amarelo. Os amidos de milho e gengibre apresentaram padrões de difração do tipo A, enquanto o amido de inhame branco apresentou padrão do tipo C. A maior cristalinidade relativa foi observada para o amido de gengibre e houve pequenas diferenças entre os amidos de inhame e milho. Uma maior viscosidade de pico, viscosidade final e menor temperatura de pasta foram observados para o amido de inhame. O amido de gengibre apresentou a maior estabilidade da pasta, podendo ser utilizado em produtos processados sob altas temperaturas; e o amido de inhame pode ser usado em alimentos ácidos que requerem altas viscosidades.

Palavras-chave: gelatinização, TG, DSC, propriedades de pasta.

ABSTRACT

The ginger and yam starches, alternative sources of this carbohydrate and still very little explored, were analyzed and compared with corn starch. Centesimal composition, thermogravimetry, differential scanning calorimetry, microscopy, colorimetry, X – Ray diffractometry and paste profile of these starches were analyzed. Unconventional starches presented higher protein and ash content than maize starch, which presented higher thermal stability. Higher gelatinization temperatures were obtained for ginger starch, and the enthalpy of the non-conventional starches was close. The corn starch presented the lowest values for gelatinization properties. Oval forms and larger diameters were found for ginger and yam starches, and for corn starch the grains were polygonal and smaller in size. Unconventional starches showed lower brightness and greater tendency to yellow. The corn and ginger starches presented diffraction patterns of type A, and white yam starch had a type C pattern. The higher relative crystallinity was observed for ginger starch and there were small differences between the starches of yam and corn. A higher peak viscosity, final viscosity and lower pulp temperature were observed for the yam starch. Ginger starch presented the highest stability of the paste, being able to be used in products processed under high temperatures; and yam starch can be used in acidic foods that require high viscosities.

Keywords: gelatinisation, TG, DSC, paste properties.

2.1 INTRODUÇÃO

A principal fonte de reserva de carboidratos nas plantas e fonte de energia da dieta humana é o amido, esse polímero pode ser extraído de numerosas fontes. Suas características tecnológicas, além de grande versatilidade, contribuem para o seu amplo uso na indústria alimentícia. Trata-se de um polímero com um alto nível de aplicações industriais, sendo o de milho um dos principais amidos comerciais (SPIER et al., 2013).

O milho é um cereal pertencente à família Poaceae que pode ser usado em fubá, grits, farinha, tortillas, lanches e cereais matinais (SHAH et al., 2016). Contém cerca de 72-73% de amido, que é composto por 75% de amilopectina e 25% de amilose (SPIER et al., 2013) O amido de milho é geralmente utilizado para melhorar as características de textura e estabilidade de alimentos; é amplamente utilizado para fins industriais devido ao seu baixo custo e alta produção (ZHANG et al., 2017). Fontes não-convencionais de amido vêm sendo cada vez mais estudadas na tentativa de encontrar características diferenciadas, sem necessidade de mudanças na estrutura.

O inhame branco (*Dioscorea* sp.) é originário da África e da Ásia: a Nigéria é o maior produtor mundial (RAMOS et al., 2014). Em 2008, o Brasil produziu cerca de 250 mil toneladas de inhame, sendo o estado de Pernambuco o maior produtor e consumidor. Desta forma, o Brasil foi o segundo maior produtor na América do Sul e o décimo primeiro no ranking mundial (MENDES; SILVA; FAVERO, 2013). Inhames são ricos em várias vitaminas (A, complexo B, C), fósforo, cálcio, ferro e carboidratos (principalmente amido) (RAMOS et al., 2014; CASTRO et al., 2012). O teor de amido desses tubérculos varia de 70 a 80% em base seca, tornando-os uma fonte barata de amido para uso industrial. Devido à dificuldade na extração, que se deve à presença de mucilagem na composição do inhame, esse amido ainda não é utilizado para fins industriais (SUKHIJA; SINGH; RIAR, 2016). Os tubérculos do gênero *Dioscorea* são utilizados como matéria-prima para produzir diosgenina, que é um material de partida para contraceptivos orais, hormônios sexuais e outros esteroides; portanto, são de grande importância econômica para a indústria farmacêutica (HORNUNG et al., 2017).

O gengibre (*Zingiber officinale*) é uma especiaria popular que é cultivada e usada para fins medicinais, principalmente na Índia; no entanto, também é muito cultivado em áreas tropicais e subtropicais, como na China, Indonésia e Nigéria (HORNUNG et al., 2017; MADENENI et al., 2011; LI et al., 2016). Possui ácidos orgânicos como os

ácidos cítrico, málico, oxálico, succínico e tartárico, além do gingerol, que é responsável pelo seu sabor pungente (LEONEL; SUMAN; GARCIA, 2015). Rizomas de gengibre contêm aproximadamente 11,4% de amido; o teor de amilose (18-30%) é semelhante ao do amido de batata e superior ao do amido de mandioca (LEONEL; SARMENTO; FERRARI, 2005; MADENENI et al., 2011)

O objetivo deste trabalho foi caracterizar os amidos de gengibre (*Zingiber officinale*) e inhame branco (*Dioscorea* sp.) por meio de análises físico-químicas, térmicas, propriedades de pasta e estruturais, e comparar com o amido de milho.

2.2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.2.1 Materiais

O gengibre e o inhame branco *in natura*, foram obtidos no comércio local da cidade de Ponta Grossa (Paraná, Brasil), assim como o amido de milho comercial.

Para a obtenção do amido de gengibre foram utilizados 4 kg do rizoma *in natura* em uma única batelada de extração. Já para o amido de inhame a quantidade inicial do tubérculo foi de 3 kg. Para ambos o método de extração foi o mesmo.

2.2.2 Extração dos Amidos

Primeiramente, as matérias-primas foram lavadas para remover terra e a sujeira, foram então descascadas e cortadas manualmente, e seguindo a metodologia de Oliveira et al. (2018), as extrações foram realizadas em meio aquoso. Os amidos obtidos foram secos em estufa com circulação de ar a 40 °C até que o amido não apresente umidade aparente, e armazenados em um dessecador em temperatura ambiente (25 ° C).

2.2.3 Composição Centesimal dos Amidos

As análises físico-químicas dos amidos foram realizadas de acordo com os métodos disponíveis na literatura (TONON; BRABET; HUBINGER, 2008) e AOAC (AOAC, 1990), utilizando os seguintes protocolos: umidade (925,09); cinzas (923,03);

proteínas (920,87); fibra bruta (993,21) e lipídeos (968,20). O teor de carboidratos foi calculado por diferença.

2.2.4 Colorimetria

Para determinar os parâmetros de cor dos amidos, foi utilizado o equipamento Mini Scan XE 45/0-L Plus (Hunter Inc., EUA), com um espectrofotômetro de refletância. Os três componentes de cor avaliados foram: L* luminosidade variando de 0 (preto) a 100 (branco); a* variando de positivo (vermelho) a negativo (verde); e b* que varia de positivo (amarelo) a negativo (azul) (ANDRADE et al., 2014; BET et al., 2016; HORNUNG et al., 2017). Cerca de 5 gramas de amostra foram colocados em placas de Petri (60x10 mm) e realizaram-se três leituras, os valores das coordenadas de cor foram registrados.

2.2.5 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

As curvas termogravimétricas foram obtidas utilizando um sistema de análise térmica TGA-50 (Shimadzu, Japão). O instrumento foi calibrado preliminarmente com pesos padrões e verificado com padrão de oxalato de cálcio mono-hidratado. As amostras foram aquecidas de 30 a 650 °C utilizando cadinhos de α alumina abertos, com aproximadamente 10,0 mg de amostra, sob fluxo de ar sintético de 150 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. As curvas termogravimétricas derivadas (DTG) foram obtidas por meio da aplicação da primeira derivada das curvas TG e foram usadas para determinar as perdas de massa. Todas as porcentagens de perda de massa foram determinadas usando o software de análise de dados TA-60 (Shimadzu, Japão) (ANDRADE et al., 2014).

2.2.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O equipamento DSC Q-200 (TA Instruments, EUA) foi previamente calibrado de acordo com as especificações do fabricante e verificado com padrão de índio (99,99% de pureza). Preparou-se uma suspensão de amido-água (1:4, m/v) em cadinhos de alumínio, os quais foram selados e deixados em repouso durante 1 h em temperatura ambiente (25 °C) antes do início da análise. Os resultados foram obtidos usando o

software Universal Analysis-2000 (TA Instruments, EUA). A análise foi realizada nas seguintes condições: massa de amostra de cerca de 2,5-3,0 mg, taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ de 30 a 100 °C e vazão de ar de 50 mL min⁻¹ (BET et al., 2016).

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

As imagens superficiais dos grânulos de amido foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura MIRA 3 (Tescan, Rep. Tcheca). Os parâmetros foram: tensão do feixe de elétrons de 15 kV no canhão de emissão de campo, gerada por uma lâmpada com filamento de tungstênio. As amostras foram pulverizadas sobre uma fita de carbono, e metalizadas com ouro e paládio (120 s; 40 mA), para promover a passagem de elétrons. As imagens foram então obtidas com o software Mira TC (ITO et al., 2018).

2.2.8 Difratometria de Raios X (DRX)

Cada amostra foi analisada em um difratômetro de raios X Ultima 4 (Rigaku, Japão); as amostras foram submetidas a 40 kV e corrente de 30 mA. Os seguintes parâmetros foram definidos: radiação CuK α ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), radiação dispersa detectada a partir dos ângulos de $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, velocidade de varredura de 2 min⁻¹ e um passo de 0,02 °. Os difratogramas foram analisados usando o software Origin 6.1 (OriginLab, EUA) e o grau de cristalinidade relativa dos amidos foi calculado usando a Equação 1 (COLMAN et al., 2014):

$$X_c = \frac{A_p}{(A_p + A_b)} \cdot 100 \quad (1)$$

Onde: X_c = cristalinidade relativa; A_p = área do pico; A_b = área de base, que se refere à área amorfa dos difratogramas.

2.2.9 Propriedades de Pasta

Uma suspensão aquosa de 8% de amido (base seca) em 28 g de massa total foi preparada, e submetida a um aquecimento controlado (até 95 °C) e arrefecimento (até

50 °C), sob agitação constante. As amostras foram analisadas usando o equipamento Rapid ViscoAnalyser Série 4 (RVA-4, Newport Scientific, Austrália), e os resultados foram obtidos usando o software Thermocline for Windows (KUBIAKI et al., 2018).

2.2.10 Análise Estatística

Os resultados das análises em triplicata foram avaliados por meio de análise estatística univariada (análise de variância - ANOVA) e teste de Tukey para comparação das médias, com nível de significância de 5%, utilizando o software SASM-AGRI v.8.2.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Composição Centesimal

Os resultados das análises físico-químicas dos amidos de milho, gengibre e inhame são apresentados na Tabela 1.

TABELA 1: Composição centesimal dos amidos de milho (a), gengibre (b) e inhame branco (c).

Amostra	Composição centesimal (g/100g)					
	Umidade	Carboidratos	Proteínas	Lipídeos	Fibras	Cinzas
(a)	8,01±0,18 ^c	90,96±0,4 ^a	0,28±0,06 ^b	<0,1 ^b	0,61±0,04 ^a	0,61±0,31 ^b
(b)	9,34±0,32 ^b	88,67±0,29 ^b	1,01±0,03 ^a	0,19±0,04 ^a	<0,1 ^b	0,52±0,08 ^b
(c)	11,89±0,27 ^a	84,95±0,24 ^c	1,14±0,1 ^a	<0,1 ^b	<0,1 ^b	1,72±0,07 ^a

Valores que possuem a mesma letra na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,001$).

O amido de gengibre apresentou uma composição proximal semelhante à relatada por Sukhija, Singh e Riar (2016) e Madeneni et al. (2011); no entanto, os valores de proteína e cinzas foram maiores no presente estudo, destacando-se o valor de lipídeos que foi estatisticamente maior se comparado aos outros dois amidos. Os teores de proteína e cinzas no amido de inhame foram maiores que os relatados por Zhu (2015), e os níveis de lipídeos também foram superiores aos encontrados por Jayakody et al. (2007) e Andrade et al. (2017).

Alterações no teor de proteína entre variedades de inhame podem ser devido à fatores como diferentes métodos de análise, bem como o estágio de maturação dos

tubérculos (ZHU, 2015). Neste estudo o teor de proteína foi maior para o amido de inhame. A presença da mucilagem no inhame, que faz parte da fibra deste tubérculo e se trata de uma substância gelatinosa ou um tipo de hidrocolóide com fortes interações entre polissacarídeos e proteínas, pode estar relacionada ao conteúdo de proteínas no amido deste vegetal. Físico quimicamente é composta de água, pectinas, açúcares e ácidos orgânicos (TAVARES et al, 2011; MA et al, 2018).

Em termos de teor de cinzas, valores abaixo de 0,3% são geralmente encontrados para amidos, valores mais altos podem estar relacionados ao teor de fósforo, que é comumente observado em amidos de tubérculos (ZHU, 2015). O amido de milho apresentou os menores teores de proteínas, lipídeos e cinzas, e os maiores teores de carboidratos e fibras. Isso pode estar relacionado ao método de extração química, que purifica amostras e reduz valores para proteínas, lipídeos e cinzas, em comparação com as amostras de inhame e gengibre, que foram submetidas à extração aquosa.

2.3.2 Colorimetria

As amostras de amido apresentaram valores com diferenças significativas entre todos os parâmetros colorimétricos (Tabela 2). Os valores de luminosidade (L^*) do amido de milho foram superiores ao dos amidos de gengibre e de inhame branco. Além disso, uma maior tendência para vermelho e amarelo foi encontrada para os amidos de gengibre e inhame.

TABELA 2: Dados colorimétricos dos amidos de milho (a), gengibre (b) e inhame branco (c).

Dados colorimétricos			
Amostras	L^*	a^*	b^*
(a)	96,27±0,28 ^a	-2,36±0,05 ^c	4,27±0,24 ^c
(b)	90,51±0,05 ^c	-0,32±0,01 ^a	12,75±0,04 ^a
(c)	92,04±0,58 ^b	-0,42±0,02 ^b	6,77±0,18 ^b

Valores que possuem a mesma letra na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,01$).

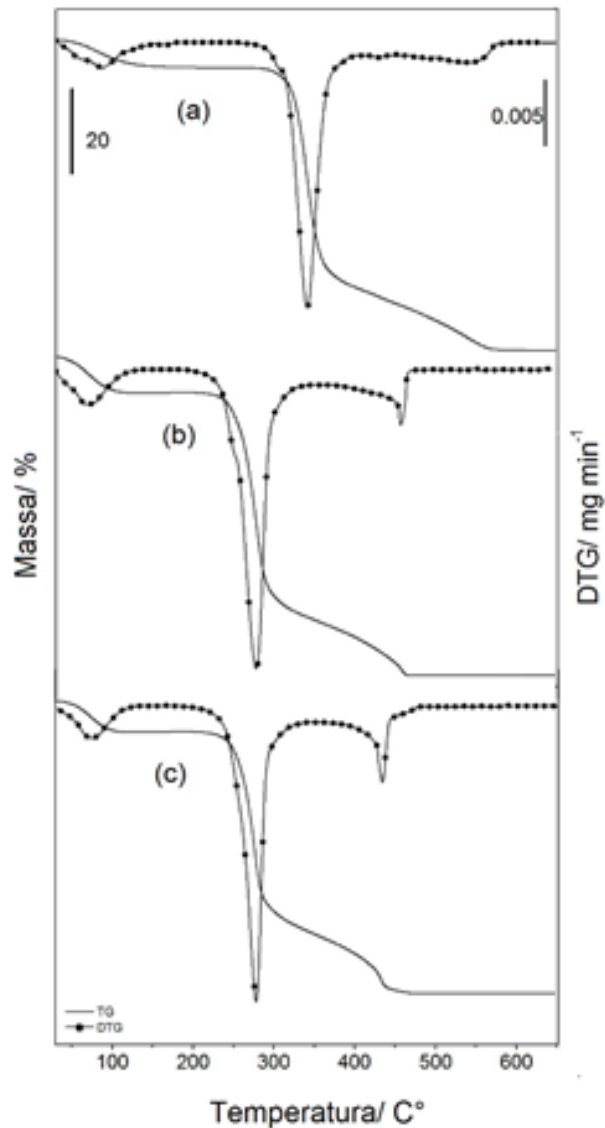
Apenas comparando-se os amidos não convencionais, o amido de inhame branco apresentou a maior luminosidade, com menor tendência para vermelho e amarelo.

Sukhija et al. (2016) obtiveram resultados semelhantes para a luminosidade do amido de gengibre, embora valores mais altos de a^* e menores valores de b^* tenham sido registrados. Perez et al. (2011) obtiveram valores semelhantes para L^* e b^* , mas valores menores para a^* , também para o amido de gengibre. Interferentes como equipamento, ambiente e metodologia de análise podem influenciar nos resultados, portanto a diferença encontrada ao comparar-se com outros estudos.

2.3.3 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

Quando os amidos foram submetidos ao aquecimento controlado, ocorreram três perdas de massa, conforme apresentado na Figura 12. A primeira perda foi relacionada à desidratação da amostra, seguida de um período de estabilidade. A segunda é relacionada à decomposição do material orgânico, e a terceira perda foi atribuída à oxidação da matéria orgânica (COLMAN et al., 2014).

FIGURA 12: Curvas de termogravimetria e termogravimetria derivada dos amidos de milho (a), gengibre (b) e inhame branco (c).



A estabilidade térmica dos amidos está relacionada com a capacidade de uma amostra em manter as suas propriedades inalteradas durante um determinado período de tempo sob condições de aquecimento controladas e na Tabela 3 pode-se verificá-la com a letra “E” (HORNUNG et al., 2017). Embora a faixa de temperatura em que ocorreu a estabilidade tenha sido semelhante entre as amostras, o amido de milho permaneceu estável em temperaturas mais altas antes do início de sua decomposição, comparado aos amidos de gengibre e inhame.

TABELA 3: Resultados de termogravimetria e termogravimetria derivada de milho (a), gengibre (b) e inhame branco (c).

Amostras	Resultados TG		Resultados DTG	
	Etapas	$\Delta m/\%$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$
(a)	1 ^a	8,58	30-159	85,13
	E	-	159-271	-
	2 ^a	71,58	271-401	341,12
	3 ^a	18,89	401-598	405,36
(b)	1 ^a	10,56	30-142	87,98
	E	-	142-249	-
	2 ^a	65,89	249-377	349,2
	3 ^a	23,11	377-516	458,9
(c)	1 ^a	11,14	30-139	66,4
	E	-	139-248	-
	2 ^a	64,71	248-378	346,57
	3 ^a	23,23	378-520	492,99

Δm = perda de massa (%), ΔT = intervalo de temperatura ($^\circ\text{C}$), T_p = temperatura do pico ($^\circ\text{C}$), E = estabilidade.

O amido de milho tem uma quantidade de proteína em sua composição menor que os amidos não convencionais, o que possivelmente lhe confere uma maior estabilidade térmica. Os resultados da análise termogravimétrica estão de acordo com a literatura (SUKHIJA; SINGH; RIAR, 2016; KUK et al., 2017).

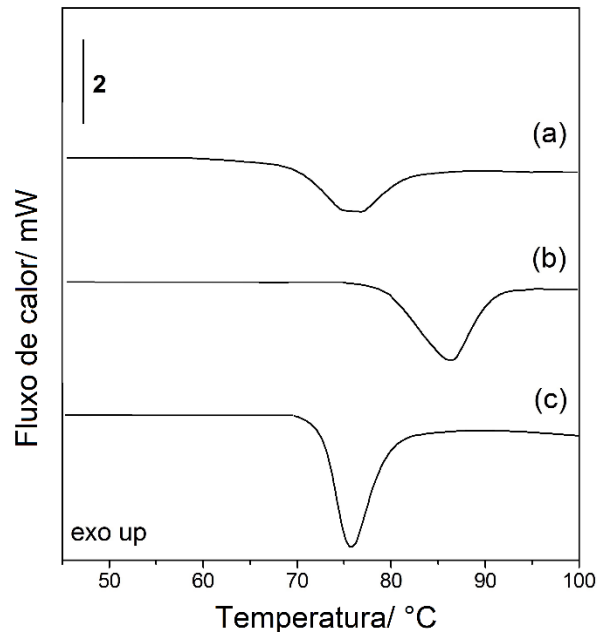
A despolimerização dos amidos, no geral, ocorre em temperaturas acima de 300 $^\circ\text{C}$, nesta temperatura iniciam-se as quebras das ligações de amilopectina, o que contribui para a decomposição dos grânulos em altas temperaturas (AGGARWAL; DOLLIMORE; HEIN, 1997; CORDOBA et al., 2015; ^bOLIVEIRA et al., 2018).

2.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os eventos endotérmicos da gelatinização do amido são mostrados nas curvas DSC (Figura 13). A Tabela 4 apresenta as temperaturas de gelatinização, as temperaturas de início (T_o – *on set*), pico (T_p) e de conclusão (T_c). Amido de gengibre

(b) com as maiores temperaturas, seguido do amido de inhame (c) e amido de milho (a), respectivamente.

FIGURA 13: Curvas DSC dos amidos de milho (a), gengibre (b) e inhame branco (c).



As temperaturas mais altas do amido de gengibre podem ter sido relacionadas ao seu maior conteúdo lipídico e proteico, já que sua presença indica a necessidade de uma maior energia para que a gelatinização ocorra. Segundo Copeland et al. (2009) complexos com lipídeos podem causar alterações nas propriedades funcionais do amido, como mudanças nas propriedades de pasta e aumento da temperatura de gelatinização.

TABELA 4: Resultados de gelatinização dos amidos de milho (a), gengibre (b) e inhame branco (c).

Amostra	Resultados DSC				
	T ₀ (°C)	T _p (°C)	T _c (°C)	T _c -T ₀ (°C)	ΔH _{gel} (J g ⁻¹)
(a)	72,46±0,52 ^b	75,77±0,19 ^b	79,85±0,38 ^c	7,34±0,20 ^c	11,72±0,42 ^b
(b)	80,39±0,03 ^a	87,72±0,29 ^a	95,18±0,13 ^a	15,01±0,17 ^a	15,75±0,25 ^a
(c)	72,52±0,14 ^b	75,74±0,16 ^b	83,05±0,20 ^b	10,88±0,37 ^b	15,02±0,14 ^a

(*) Valores que possuem letras diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey (p <0,001). T₀ = temperatura inicial, T_p = temperatura de pico, T_c = temperatura de conclusão, ΔH_{gel} = entalpia de gelatinização.

O amido de milho apresentou a menor entalpia de gelatinização, enquanto os amidos de gengibre e de inhame apresentaram valores semelhantes. Jayakody et al. (2007) encontraram ΔH_{gel} para amido de inhame de 18,98 J g⁻¹, enquanto Hornung et al. (2017) relataram valores de 15,6 J g⁻¹. Em relação ao amido de gengibre, os

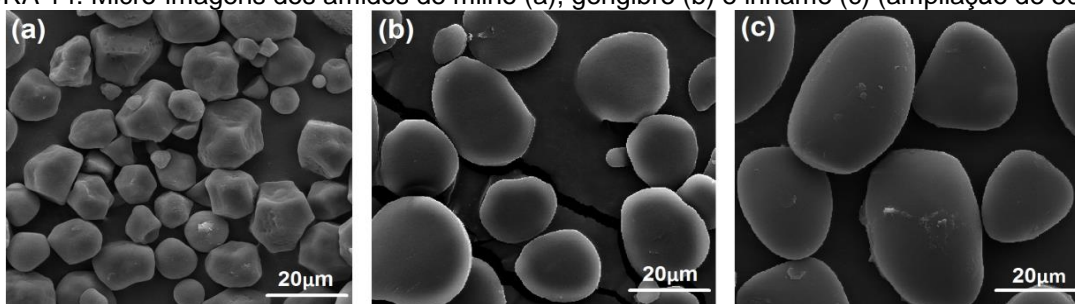
valores de entalpia de gelatinização de $16,6 \text{ J g}^{-1}$ e $13,8 \text{ J g}^{-1}$ foram relatados por Tetchi et al. (2007) e Sukhija et al. (2016), respectivamente. As pequenas diferenças, de resultados podem estar relacionadas à diferenças nas amostras, método de extração e às diferentes condições de análises utilizadas nos trabalhos citados.

De acordo com Alcázar-alay e Meireles (2015), a presença de lipídeos, que podem se complexar com a amilose, pode dificultar ou reduzir a capacidade de inchamento dos grânulos de amido. Assim, altas temperaturas são necessárias para a gelatinização. Hornung et al. (2017) argumentam que algumas mudanças irreversíveis na estrutura das moléculas ocorrem durante a formação da pasta; quando o amido tem um teor elevado de amilose, as temperaturas e entalpias são consequentemente elevadas porque a resistência à formação de gel é aumentada. Além disso, o tamanho dos grânulos também influencia as propriedades de gelatinização. Portanto, grânulos maiores tendem a ter maiores temperaturas de gelatinização e entalpias. Isso pode ter contribuído para os resultados encontrados para o amido de gengibre no presente estudo.

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

As micro-imagens dos amidos de milho, gengibre e inhame estão apresentadas na Figura 14, onde pode-se observar as formas e tamanho dos grânulos.

FIGURA 14: Micro-imagens dos amidos de milho (a), gengibre (b) e inhame (c) (ampliação de 5000 x).



O comprimento médio dos grânulos de amido de gengibre e de inhame branco foi de $18,47 \pm 1,02 \text{ µm}$ e $31,53 \pm 2,21 \text{ µm}$, respectivamente. Os grânulos apresentaram forma oval, com uma superfície lisa e sem rachaduras. Resultados semelhantes foram obtidos por outros autores (JAYAKODY et al., 2007; MADENENI et al., 2011; JIANG

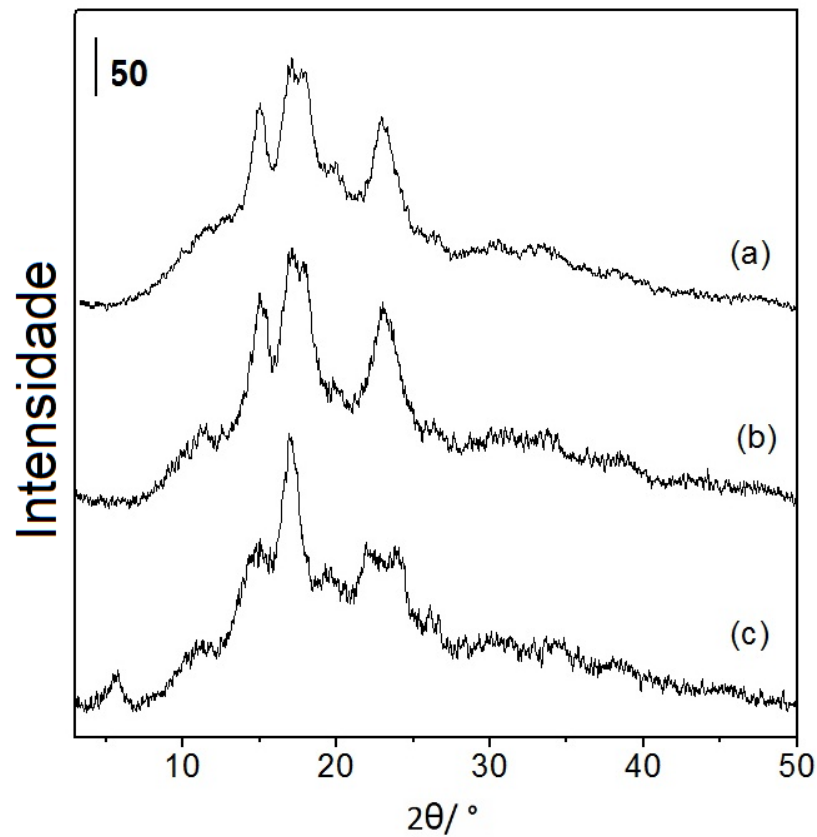
et al., 2012; SUKHIJA; SINGH; RIAR, 2016; HORNUNG et al., 2017; ANDRADE; BARBOSA; PEREIRA, 2017).

O amido de milho teve o menor comprimento (14,35 μm) e uma forma poligonal com superfície lisa, como relatado por Cai et al. (2014) e Utrilla-Coello et al. (2009), semelhante ao amido de milho ceroso. As diferenças no tamanho dos grânulos de amido afetam suas características térmicas e propriedades de pasta, influenciando também a qualidade do produto processado. O tamanho de partícula é um fator decisivo no resultado de reações bioquímicas, uma vez que afeta significativamente as propriedades físico-químicas, aumentando a área de superfície das amostras (ASNEDA; NOORLAILA; NORZIAH, 2015).

2.3.6 Difratometria de Raios X (DRX)

Não houve diferenças pronunciadas entre os padrões de difração dos amidos de milho e gengibre (Figura 15). Ambas as amostras apresentaram picos de difração em 15° , 17° , 18° e 23° (2θ) e foram classificadas como um padrão de difração tipo A, conforme relatado por Vieira e Sarmiento (2009).

FIGURA 15: Difratogramas dos amidos de milho (a), gengibre (b) e inhame (c).



O amido de inhame branco exibiu um pico mais intenso a 17° (2θ) e picos mais fracos a $5,8^\circ$, 15° e 22° (2θ). Portanto, foi classificado como um padrão de difração tipo C, semelhante ao encontrado por Jayakody et al. (2007)

Os valores relativos de cristalinidade das amostras de amido de gengibre e de inhame atingiram $31,54 \pm 0,57\%$ e $28,84 \pm 0,22\%$, respectivamente, superiores aos do amido de milho ($21,06 \pm 0,23\%$). Hornung et al. (2017) indicaram que tais variações podem estar relacionadas à fonte botânica do amido, sua composição, níveis de umidade e mudanças no amido.

2.3.7 Propriedades de Pasta

A Tabela 5 mostra as propriedades de pasta obtidas através da análise das amostras no equipamento Rapid Visco Analyzer para os amidos de milho, gengibre e inhame branco.

As temperaturas de pasta das amostras corroboraram os resultados obtidos na análise de DSC, onde também foram registradas as maiores temperaturas para o

amido de gengibre. Madenine et al. (2011) encontraram uma temperatura de pasta semelhante para o amido de gengibre (88 ° C), que é considerado alta quando comparado com outras fontes botânicas, como a batata e a mandioca (TORRES; LEONEL; MISCHAN, 2008). Além disso, baixa quebra foi encontrada para este amido, indicando seu baixo grau de desintegração e alta estabilidade de pasta quando aquecido e agitado (SINGH et al., 2007).

Segundo Torres, Leonel e Mischan (2012), o amido de gengibre apresenta forças de adesão homogêneas, além de um alto grau de associação entre seus componentes, o que favorece sua resistência térmica. Madeneni et al. (2011) descobriram que a alta temperatura de gelatinização do amido de gengibre, juntamente com sua resistência mecânica, faz com que ele se pareça com amidos modificados devido à reticulação. Isso o torna ideal para uso como agente de textura em alimentos fabricados em altas temperaturas, ou como constituinte de produtos esterilizados, como alimentos infantis e produtos UHT. Por outro lado, no presente estudo, o amido de milho apresentou a maior quebra em relação aos amidos não convencionais.

TABELA 5: Resultados de propriedades de pasta amidos de milho (a), gengibre (b) e inhame (c).

Amostras	Temperatura de pasta (°C)	Pico de viscosidade (RVU)	Setback (RVU)	Quebra (RVU)	Viscosidade final (RVU)	Tempo de pasta (min)
(a)	82,85±0,05 ^b	1970,0±3,42 ^b	699,5±1,23 ^c	766,1±0,08 ^a	1903,5±2,84 ^c	8,93±0,22 ^c
(b)	89,42±0,18 ^a	1287,5±9,19 ^c	777,5±1,41 ^b	1,5±0,71 ^c	2066,5±4,85 ^b	12,79±0,9 ^a
(c)	78,77±0,53 ^c	2272,0±2,83 ^a	2275,5±7,78 ^a	332,4±2,83 ^b	4220,5±0,71 ^a	9,55±0,35 ^b

Valores que possuem letras diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey (p <0,01).

O amido de inhame apresentou o maior pico de viscosidade. Segundo Jayakody et al. (2007), aumentos na viscosidade durante os ciclos de aquecimento são influenciados pela lixiviação da amilose, pelo inchamento granular e pela extensão do atrito entre os grânulos inchados. Outro fator influente é o tamanho dos grânulos; diâmetros maiores podem ocupar mais volume e, assim, aumentar a viscosidade. Isto corrobora com os maiores diâmetros que foram observados no amido de inhame branco e, portanto, a maior viscosidade encontrada em relação aos amidos de gengibre e milho. Zhu (2015) concluiu que a maioria das espécies do gênero *Dioscorea* apresenta alta viscosidade sob tratamento térmico e cisalhamento

mecânico, sugerindo que elas podem ter uso potencial em alguns produtos alimentícios que requerem processamento térmico.

Devido à alta retrogradação do amido de inhame, sua viscosidade final aumentou consideravelmente. O valor está relacionado com a reorganização ou reassociação das moléculas de amilose e amilopectina. Quanto mais moléculas de amilose estiverem disponíveis para a construção da rede de gel, maior será a tendência à reassociação e mais alta a viscosidade final. Segundo Hornung et al. (2017), um alto nível de retrogradação no amido é desejável para cereais matinais e purê de batata desidratado. Devido ao seu baixo nível de retrogradação, o amido de gengibre tem maior potencial para ser usado em alimentos congelados em comparação com o amido de milho.

Valores semelhantes para o perfil de pasta do amido de inhame foram encontrados por Hornung et al. (2017). O último estudo relatou que os amidos com maior tendência à retrogradação, como os extraídos da família Dioscoreaceae, são considerados amidos resistentes que podem ser utilizados como base para a produção de material bioplástico, pois têm a capacidade de formar filmes mais coesos.

2.4 CONCLUSÃO

As propriedades dos amidos de fontes não convencionais diferiram daquelas do amido de milho comercial. O processo de extração aquosa dos amidos de gengibre e de inhame branco resultou em maior teor de proteína e cinzas quando comparado ao amido de milho. Valores similares para a estabilidade térmica dos amidos de gengibre e inhame foram registrados, embora sejam inferiores ao valor do amido de milho.

As maiores temperaturas de transição e entalpia de gelatinização foram encontradas para o amido de gengibre, que também apresentou a maior cristalinidade relativa. O amido de milho apresentou o maior luminosidade e a menor tendência para vermelho e amarelo. O maior pico de viscosidade foi observado para o amido de inhame branco, assim como a menor temperatura de pasta e maior tamanho, podendo ser utilizados em alimentos que necessitam de maior viscosidade.

A menor quebra foi apresentada pelo amido de gengibre e estabilidade de pasta frente ao aquecimento, que pode ser útil no uso em produtos que passam por altas temperaturas de processamento.

REFERÊNCIAS

- AGGARWAL, P.; DOLLIMORE, D.; HEON K. Comparative thermal analysis study of two biopolymers, starch and cellulose. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 50, p. 7-17, 1997.
- ALCÁZAR-ALAY, S. C.; MEIRELES, M. A. A. Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources. **Food Science and Technology**, v. 35, p. 215-236, 2015.
- ANDRADE, L. A.; BARBOSA, N. A.; PEREIRA, J. Extraction and properties of starches from the non-traditional vegetables Yam and Taro. **Polymers**, v.27, p.151-157, 2017.
- ANDRADE, M. M. P.; OLIVEIRA, C. S.; COLMAN, T. A. D.; COSTA, F. J. O. G.; SCHNITZLER E. Effects of heat–moisture treatment on organic cassava starch Thermal, rheological and structural study. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.115, p. 2115-2122, 2014.
- AOAC Official methods of analysis, 14th ed. Assoc. of Official Analytical Chemists, Washington, D.C.1990.
- ASMEDA. R.; NOORLAILA, A.; NORZIAH, M. H. Relationships of damaged starch granules and particle size distribution with pasting and thermal profiles of milled MR263 rice flour. **Food Chemistry**, V.191, p.1-12, 2015.
- MA, F.; WANG, D.; ZHABG, Y.; LI, M.; QING, W.; TIKKANEN-KAUKANEN, C.; LIU, X.; BELL, A. E. Characterisation of the mucilage polysaccharides from *Dioscorea opposita* Thunb. with enzymatic hydrolysis. **Food Chemistry**, v. 245, p. 13-21, 2018.
- 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, p. 275-282, 2016.
- CAI, C.; ZHAO, L.; HUANG, J.; CHEN, Y.; WEI, C. Morphology, structure and gelatinization properties of heterogeneous starch granules from high-amylose maize. **Carbohydrate Polymers**, v.102, p. 606-614, 2014.
- CASTRO, A. P.; FRAXE, T. J. P.; PEREIRA, H. S.; KINUPP, V. F. Etnobotânica das variedades locais do cará (*Dioscorea* spp.) cultivados em comunidades no município de Caapiranga, estado do Amazonas. **Acta Botanica Brasilica**, v.26, p. 658-667, 2012.
- 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.

CORDOBA, L. P.; BET, C. D.; SCHNITZLER, E. Study by thermal methods of pinhão starch modified with lactic acid. **Carpathian Journal Food Science and Technology**, v.7, p. 41-48, 2015.

COSTA, F. J. O. G.; LEIVAS, C. L.; WASZCZYNSKYJ, N.; GODOI, R. C. B.; HELM, C. V.; COLMAN, T. A. D.; SCHNITZLER E. Characterisation of native starches of seeds of *Araucaria angustifolia* from four germplasm collections. **Thermochemica Acta**, v.564, p. 172-177, 2013.

HORNUNG, P. S.; ÁVILA, S.; LAZZAROTTO, M.; LAZZAROTTO, S. R. S.; SIQUEIRA, G. L. A.; SCHNITZLER, E.; RIBANI, R. H. Enhancement of the functional properties of *Dioscoreaceas* native starches: Mixture as a green modification process. **Thermochemica Acta**, v.649, p.31-40, 2017.

ITO, V. C.; BET, C. D.; WOJEICCHOWSKI, J. P.; DEMIATE, I. M.; SPOTO, M. H. F.; SCHNITZLER, E.; LACERDA L. G. Effects of gamma radiation on the thermoanalytical, structural and pasting properties of black rice (*Oryza sativa* L.) flour. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, p. 1-9, 2018.

JAYAKODY, L.; HOOVER, R.; LIU, Q.; DONNER, E. Studies on tuber starches. II. Molecular structure, composition and physicochemical properties of yam (*Dioscorea* sp.) starches grown in Sri Lanka. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, p. 148-163, 2007.

JIANG, Q.; GAO, W.; LI, X.; XIA, Y.; WANG, H.; WU, S.; HUANG, L.; LIU C.; XIAO, P. Characterizations of starches isolated from five different *Dioscorea L.* species. **Food Hydrocolloids**, v. 29, p. 35-41, 2012.

KUBIAKI, F. T.; FIGUEROA, A. M.; OLIVEIRA, C. S.; DEMIATE, I. M.; SCHNITZLER, E.; LACERDA, L. G. Effect of acid-alcoholic treatment on the thermal, structural and pasting characteristics of European chestnut (*Castanea sativa*, Mill) starch. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.130, p. 1-8, 2018.

KUK, R. S.; WAIGA, L. H.; OLIVEIRA, C. S.; BET, C. D.; LACERDA, L. G.; SCHNITZLER, E. Thermal, structural and pasting properties of brazilian ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) starch. **Ukrainian Food Journal**, v. 6, p. 674-685, 2017.

LACERDA, L. G.; CARVALHO FILHO, M. A.; BAUAB, T.; DEMIATE, I. M.; COLMAN, T. A. D.; ANDRADE, M. M. P.; SCHNITZLER, E. The effects of heat-moisture treatment on avocado starch granules -Thermoanalytical and structural analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 120, p. 387-393, 2015.

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

LEONEL, M.; SUMAN, P. A.; GARCIA, E. L. Production of ginger vinegar. **Ciência e Agrotecnologia**, v.39, p. 183-190, 2015.

LI, Y.; HONG, Y.; HAN, Y.; WANG, Y.; XIA, L. Chemical characterization and antioxidant activities comparison in fresh, dried, stir-frying and carbonized ginger. **Journal of Chromatography**, v. 1011, p. 223-232, 2016.

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

MALUCELLI, L. C.; LACERDA, L. G.; CARVALHO FILHO, M. A.; FERNÁNDEZ, D. E. R.; DEMIATE, I. M.; OLIVEIRA, C. S.; SCHNITZLER, E. Porous waxy maize starch. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 120, p. 525-532, 2015.

MENDES, L. do N.; SILVA, J. A.; FAVERO, L. A. Panorama da produção e comercialização do inhame no mundo e no Brasil e sua importância para o mercado pernambucano: uma análise das cinco forças competitivas. **Convibra**, v.3, p. 1–12, 2013.

^aOLIVEIRA, C. S.; H.; BET, C. D.; BISINELLA, R. Z. B.; WAIGA, L. COLMAN, T. A. D.; SCHNITZLER, E. Heat-moisture treatment (HMT) on blends from potato starch (PS) and sweet potato starch (SPS). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 132, p. 1491-1498, 2018.

^bOLIVEIRA, C. S.; WAIGA, L. H.; BET, C. D.; LACERDA, L. G.; COLMAN, T. A. D.; SCHNITZLER, E. Effect of ball milling on thermal, morphological and structural properties of starches from *Zingiber officinale* and *Dioscorea* sp. **Carpathian Journal of Food Science and Technology**, v.10, p. 90-103, 2018.

PÉREZ, E.; GIBERT, O.; ROLLAND-SABATÉ, A.; JIMÉNEZ, Y.; SÁNCHEZ, T.; GIRALDO, A.; PONTOIRE, B.; GUILOIS, S.; LAHON, M. C.; REYNES, M.; DUFOUR, D. Physicochemical, Functional, and Macromolecular Properties of Waxy Yam Starches Discovered from “Mapuey” (*Dioscorea trifida*) Genotypes in the Venezuelan Amazon. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 263-273, 2011.

RAMOS, A. S.; ASTRO, A. P.; MEDEIRO, C. M.; FRAXE, T. J. P.; MELO, S. R. D. Avaliação da brotação para obtenção de mudas de diferentes partes do tubérculo de cará roxo (*Dioscorea trifida* L.). **Revista Brasileira de Agroecologia**, v. 9, p.170-17, 2014.

SHAH, T. R.; PRASAD, K.; KUMAR, P. Maize. A potential source of human nutrition and health: A review. **Cogent Food & Agriculture**, v.2, p. 1-9, 2016.

SINGH, N.; NAKAURA, Y.; INOUCHI, N.; NISHINARI, K. Fine structure, thermal and viscoelastic properties of starches separated from Indica rice cultivars. **Starch/Stärke**, v. 59, p. 10-20, 2007.

SPIER, F.; ZAVAREZE, E. R.; SILVA, R. M.; ELIAS, M. C.; DIAS, A. R. G. Effect of alkali and oxidative treatments on the physicochemical, pasting, thermal and morphological properties of corn starch. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 93, p. 2331-2337, 2013.

SUKHIJA, S.; SINGH, S.; RIAR, C. S. Isolation of starches from different tubers and study of their physicochemical, thermal, rheological and morphological characteristics. **Starch/Stärke**, v. 68, p. 160-168, 2016.

TAVARES, S. A.; PEREIRA, J.; GUERREIRO, M. C.; PIMENTA, C. J.; PEREIRA, L.; MISSAGIA, S. V. Caracterização físico-química da mucilagem de inhame liofilizada. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 35, p. 973 -979, 2011.

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

TONON, R. V.; BRABET, C.; HUBINGER, M. D. Influence of process conditions on the physicochemical properties of açai (*Euterpe oleraceae* Mart.) powder produced by spray drying. **Journal of Food Engineering**, v. 88, p. 411-418, 2008.

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

UTRILLA-COELLO, R. G.; AGAMA-ACEVEDO, E.; ROSA, A. P. B. de L. A.; MARTINEZ-SALGADO, J. L.; RODRIGUEZ-AMBRIZ, S. L.; BELLO-PEREZ, L. A. Blue Maize: Morphology and Starch Synthase Characterization of Starch Granule. **Plant Foods for Human Nutrition**, v. 64, p. 18-24, 2009.

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

ZHANG, S.; ZHOU, Y.; JIN, S.; MENG, X.; YANG, L.; WANG, H. Preparation and structural characterization of corn starch–aroma compound inclusion complexes. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 97, p.182–190, 2017.

ZHU, F. Isolation, Composition, Structure, Properties, Modifications, and Uses of Yam Starch. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 14, p. 357-387, 2015.

**CAPÍTULO 3 - EFEITO DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA NAS PROPRIEDADES
TÉRMICAS, ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS DOS AMIDOS DE *Zingiber
officinale* E *Dioscorea* sp**

**Effect of high energy milling on the thermal, structural and morphological
properties of *Zingiber officinale* and *Dioscorea* sp**

Artigo publicado:

OLIVEIRA, C.S.; WAIGA, L.H.; BET, C.D.; LACERDA, L.G.; COLMAN, T.A.D.; SCHNITZLER, E. Effect of ball milling on thermal, morphological and structural properties of starches from *Zingiber officinale* and *Dioscorea* sp. **Carpathian Journal of Food Science and Technology**, v. 10, p. 90-103, 2018.

RESUMO

O Gengibre (*Zingiber officinale*) e o inhame (*Dioscorea* sp) podem ser considerados fontes alternativas de amido com propriedades específicas, que podem ser alteradas através de modificações físicas, consideradas eficientes e ecologicamente corretas. Assim, este trabalho teve como objetivo modificar os amidos de gengibre e inhame por meio de moagem abrasiva em moinho de alta energia em diferentes tempos (20, 30 e 40 min), verificando os efeitos nas propriedades térmicas, morfológicas e estruturais destes amidos. Após o tratamento de moagem, observou-se um aumento na estabilidade térmica dos amidos de gengibre e inhame conforme aumentou-se o tempo de moagem. Observou-se uma diminuição nos parâmetros de gelatinização para os dois amidos moídos, este efeito está relacionado ao enfraquecimento das cadeias de amilopectina e a despolimerização da amilose. Uma diminuição no tamanho de ambos os grânulos de amido foi observada, com o aparecimento de fissuras superficiais. O grau de cristalinidade relativa diminuiu com uma maior exposição ao moinho de bolas, com consequente formação de um estado amorfo, embora o padrão de difração não tenha mudado para ambos os amidos. Pequenas mudanças foram observadas nos espectros de infravermelho por transformada de Fourier, devido aos danos causados pelo processo de moagem.

Palavras-chave: amido, modificação física, moinho de bolas, propriedades térmicas.

ABSTRACT

Ginger (*Zingiber officinale*) and yam (*Dioscorea* sp) can be considered alternative sources of starch with specific properties, which can be modified through physical modifications, considered efficient and ecologically correct. The aim of this work was to modify ginger and yam starches by ball milling at different times, verifying the effects on the thermal, morphological and structural properties of these starches. After the milling treatment, an increase in the thermal stability of the ginger and yam starches was observed as the grinding time was increased. A decrease in the gelatinization parameters for the two ground starches was identified, this effect is related to the weakening of the amylopectin chains and the depolymerization of the amylose. A decrease in the size of both starch granules was observed with the appearance of surface damages. The degree of relative crystallinity decreased with increased exposure to the ball mill, with consequent formation of an amorphous state, although the diffraction pattern did not change for both starches. Small changes were observed in Fourier transform infrared spectra due to the damage caused by the milling process.

Keywords: starch, physical modification, ball mill, thermal properties.

3.1 INTRODUÇÃO

O amido é um dos carboidratos mais importantes e abundantes disponíveis na natureza, além disso, apresenta baixo custo mesmo após o processo de extração. Este biopolímero natural é composto de dois polissacarídeos: a amilose que é considerada uma macromolécula principalmente linear, e a amilopectina, que é altamente ramificada. O amido representa uma matéria-prima importante para indústrias em diferentes setores, como alimentos, têxtil, farmacêutico, entre outros. Devido a ampla aplicação, as indústrias estão procurando-o não apenas para novas tecnologias de processo, mas também novas fontes de amido com diferentes propriedades tecnológicas e que tornem sua produção mais viável (LAWAL et al., 2005; VIEIRA; SARMENTO, 2008).

Uma fonte alternativa deste carboidrato é o gengibre, com um teor de amido em torno de 13-18% de acordo com Wang et al. (2008). O gengibre é uma planta pertencente à família das Zingiberaceae, originária da Ásia e considerada uma especiaria popular usada principalmente na Índia para fins medicinais. Também pode ser encontrado em áreas tropicais e subtropicais tais como China, Indonésia e Nigéria (MADENENI et al. 2011; SUKHIJA, SINGH; RIA, 2016; LI et al., 2016).

Outra fonte de amido de interesse é o inhame (*Dioscorea* sp), que é uma planta monocotiledônea herbácea. Cerca de oito gêneros são conhecidos em todo o mundo, com aproximadamente 600 espécies, 95% pertencem ao gênero *Dioscorea* (HORNUNG et al., 2016). Estes tubérculos podem ter nomes diferentes, dependendo do local onde são cultivados. Crescem principalmente em regiões de clima tropical e subtropical, e devido ao seu fácil manuseio se tornaram muito consumidas por milhões de pessoas na África, Ásia e América do Sul (RAMOS et al., 2014; ZHU, 2015).

Além da busca por novas fontes de amido, modificações nestes materiais são de interesse, pois na sua forma nativa os amidos podem apresentar algumas limitações tecnológicas. Os principais tratamentos aplicados sobre os grânulos são: modificações enzimáticas, físicas ou químicas, com o objetivo de obter amidos com propriedades específicas desejáveis, a fim de atender a uma gama de aplicações industriais (PARK et al., 2009; SHIMA et al., 2015). Assim, vários estudos são realizados para investigar as características obtidas após estes tratamentos. Embora a modificação química ter sido amplamente aplicada na indústria, a modificação física é uma tendência de mercado quando usada em produtos naturais. Este tratamento

tem potencial para alterar a funcionalidade do amido a baixo custo, além de ser ambientalmente correta (ZAVAREZE; DIAS, 2011).

A moagem abrasiva em moinho de bolas é um processo que utiliza a energia mecânica para modificar as propriedades físico-químicas de um material, apresentando uma alta eficiência. Portanto, tem sido amplamente usada para moer minerais, alimentos, drogas, produtos químicos e materiais de construção civil (SHI et al., 2015). Neste tipo de tratamento, a estrutura granular do amido pode ser destruída, com a formação de um material amorfo e partículas de menores diâmetros (SANGUANPONG et al., 2003). Consequentemente, a conformação das duplas hélices é alterada, promovendo uma diminuição da cristalinidade relativa. Além disso, a fragmentação das cadeias de amilopectina melhora sua capacidade de dilatação, auxiliando no processo de gelatinização (ALCÁZAR-ALAY; MEIRELES, 2015). Mudanças na solubilidade e nas propriedades térmicas e morfológicas, bem como na digestão dos amidos também podem ocorrer (MORAES; ALVES; FRANCO, 2013).

Portanto, este estudo teve por objetivo modificar os amidos de gengibre (*Zingiber officinale*) e inhame branco (*Dioscorea* sp) através de moagem abrasiva em moinho de bolas em diferentes tempos (20, 30 e 40 min), verificando os resultados da modificação física através de caracterização térmica, morfológica e estrutural.

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1 Materiais

O gengibre e o inhame frescos foram adquiridos no comércio da cidade de Ponta Grossa-PR. A extração dos amidos e as análises instrumentais foram realizadas nos Laboratórios do Departamento de Engenharia de Alimentos e no Complexo de Laboratórios Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), já a moagem dos amidos foi realizada na Universidade Júlio de Mesquita Filho (Bauru, SP, BR).

Para a obtenção do amido de gengibre foram utilizados 4 kg do rizoma *in natura* em uma única batelada de extração. Já para o amido de inhame a quantidade inicial do tubérculo também *in natura* foi de 3 kg. Para ambos o método de extração foi o mesmo.

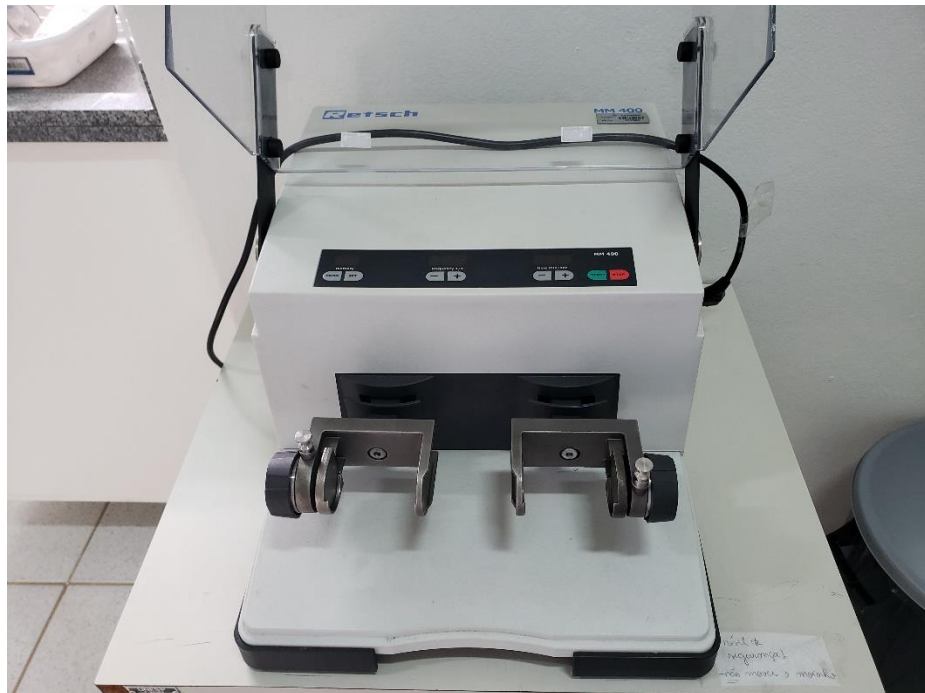
3.2.2 Extração dos Amidos

Para a extração dos amidos, primeiramente as matérias-primas foram lavadas, então foram descascadas e cortadas manualmente, e o processo de extração aquosa se deu seguindo-se a metodologia de Bet et al. (2016). Os amidos obtidos foram secos em estufa com circulação de ar, e armazenados em um dessecador em temperatura ambiente (25 ° C).

3.2.3 Modificação em Moinho de Bolas

Os amidos de gengibre e inhame branco foram submetidos a moagem abrasiva em moinho de bolas vibratório MM 400 (Retsch, Alemanha), foto original do equipamento na Figura 16. O processo de moagem foi realizado nos seguintes parâmetros: massa da amostra cerca de 0,6 g; tempo de moagem de 20, 30 e 40 minutos; e frequência de moagem de 30 Hz. O suporte da amostra é de aço inoxidável com capacidade de 10 mL, contendo duas bolas do mesmo material e diâmetro (5 mm), que permanecem em contato com a amostra ao longo do tratamento.

FIGURA 16: Foto do moinho de bolas vibratório MM 400 (Retsch, Alemanha).



Fonte: o autor (2019).

As amostras nativas e modificadas dos amidos de gengibre e inhame branco foram codificados conforme: a) amido nativo de gengibre e modificado com moagem de abrasiva nos tempos: 20 min (a1); 30 min (a2) e 40 min (a3); (b) amido nativo de inhame e modificado com moagem nos tempos: 20 min (b1); 30 min (b2) e 40 min (b3).

3.2.4 Análise Térmica

3.2.4.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Cada amostra submetida à análise de DSC foi adicionada de água (na proporção de amido:água, 1:4) e mantida em repouso durante aproximadamente 1 h para o intumescimento dos grânulos. A análise foi realizada de acordo com o descrito por Colman, Demiate e Schnitzler (2014), utilizando-se o DSC Q200 (TA Instruments, EUA).

O equipamento foi previamente calibrado com padrão de índio, com pureza de 99%, (p.f. = 156,6 °C; $\Delta H = 28,56 \text{ J g}^{-1}$). O objetivo desta análise foi obter os parâmetros de gelatinização das amostras, portanto, as seguintes condições foram utilizadas: massa de amostra de $2,5 \pm 0,5 \text{ mg}$, razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera de ar com vazão de 50 mL min^{-1} , faixa de temperatura de 30 a $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Os resultados foram analisados com o auxílio do software Universal Analysis 2000.

3.2.4.2 Termogravimetria e análise térmica diferencial (TG-DTA)

As curvas TG-DTA foram obtidas de acordo com a metodologia descrita por Malucelli et al. (2015), usando cadinhos de α -alumina para cada amostra (massa em torno de 7 mg) no equipamento TG-60 (Shimadzu, Japão), previamente calibrado com peso padrão e verificada a calibração com oxalato de cálcio, uma atmosfera de ar sintético foi utilizada com fluxo de 100 mL min^{-1} . A taxa de aquecimento foi de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ no intervalo de 30 a $600 \text{ }^\circ\text{C}$. O software utilizado para obter os resultados foi TA-60.

3.2.5 Análise Morfológica

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

O comprimento e a forma dos grânulos foram verificados usando um microscópio eletrônico de emissão de campo MIRA 3 (Tescan, República Checa), com os seguintes parâmetros: tensão do feixe de elétrons de 15 kV no canhão de emissão de campo, gerada por uma lâmpada com filamento de tungstênio. As amostras foram pulverizadas sobre uma fita de carbono, e metalizadas com ouro e paládio (120 s; 40 mA), para promover a passagem de elétrons, de acordo com a metodologia disponível no trabalho de Bet et al., (2016).

3.2.6 Análises Estruturais

3.2.6.1 Espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise foi realizada de acordo com o descrito por Ji et al. (2015), onde as condições utilizadas foram: uma média de 64 *scans* a uma resolução de 4 cm^{-1} , no modo de transmitância. Os espectros das amostras (2 mg) foram obtidos com a utilização de uma pastilha de KBr (100 mg), em comprimento de onda entre 400 a 4000 cm^{-1} . O equipamento utilizado para realização do procedimento foi o FT-IR 8400 (Shimadzu, Japan).

3.2.6.2 Difractometria de raios X pelo método pó (DRX)

As amostras, acondicionadas em um suporte de vidro para serem analisadas no difratômetro de raios X Ultima 4 (Rigaku, Japão), foram então expostas à radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), submetidas a 40 kV e corrente de 30 mA, com radiação espalhada detectada dos ângulos de $5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, em uma velocidade de varredura de 2° min^{-1} e um *step* de $0,02^\circ$. Os difratogramas de todas as amostras passaram pela aplicação de '*smoothing*' para diminuir os ruídos instrumentais. O cálculo da cristalinidade relativa dos amidos foi realizado de acordo com a metodologia descrita por Colman,

Demiate e Schnitzler (2014), com a utilização do software Origin 6.1, através da fórmula abaixo:

$$X_c = \frac{A_p}{(A_p + A_b)} \cdot 100 \quad (1)$$

Onde: X_c = cristalinidade relativa, A_p = área dos picos, A_b = área da base.

3.2.7 Análise Estatística

Os resultados foram avaliados por análise estatística univariada (análise de variância - ANOVA) e pós-testes de Tukey para a comparação das amostras com nível de significância de 5% no software SASM-Agri (8.2).

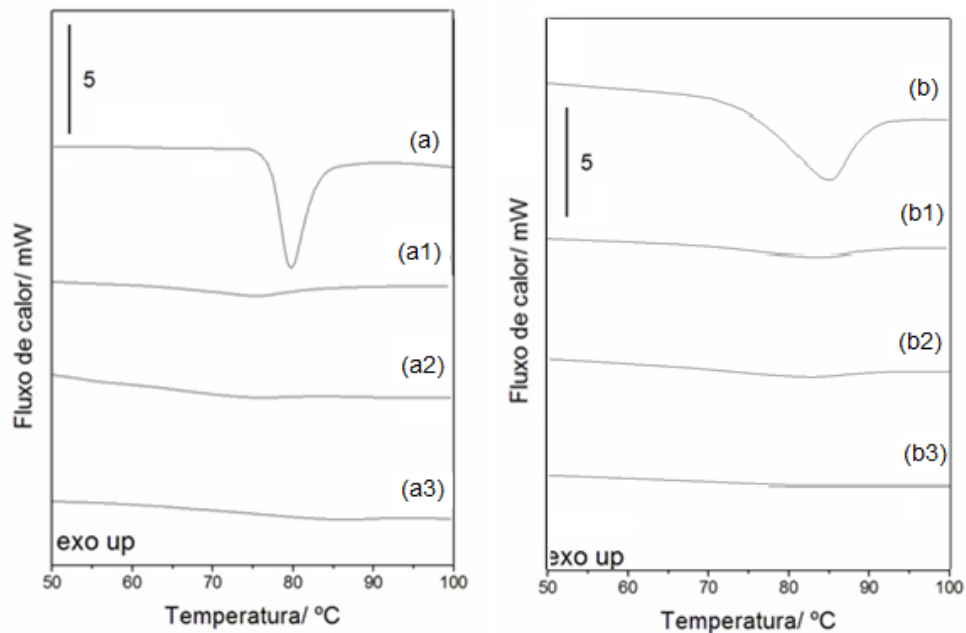
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Análise Térmica

3.3.1.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

É possível observar (Figura 17) para as amostras de amidos nativos, que o evento endotérmico é facilmente identificado (amostras "a" e "b"), já as amostras de amido moídas praticamente não apresentaram este evento.

FIGURA 17: Curvas de DSC dos amidos: (a) amido nativo de gengibre, (a1) gengibre moído 20 min, (a2) gengibre moído 30 min, (a3) gengibre moído 40 min, (b) amido nativo de inhame branco, (b1) inhame branco moído 20 min, (b2) inhame branco moído 30 min, (b3) inhame branco moído 40 min.



A moagem abrasiva em moinho de bolas compromete a estrutura cristalina do amido, em um efeito conhecido como ativação mecânica, associada ao atrito, colisão ou cisalhamento, por exemplo. Durante esta modificação, a temperatura também pode aumentar devido às forças de atrito entre os grânulos de amido ou entre pequenas esferas de aço e os grânulos (SHI et al., 2015). Portanto, o atrito causado pelas esferas pode causar danos aos grânulos, especialmente nas cadeias de amilopectina, o que pode ser observado por DRX, dificultando ou modificando o evento térmico da gelatinização, como foi identificado para os amidos de inhame e gengibre nos três tempos de tratamento.

Moraes, Alves e Franco (2013) também relataram picos endotérmicos mais abertos e menos visíveis após a moagem, que foram atribuídas a maior heterogeneidade dos cristais, como consequência pode haver variação no intervalo da temperatura de gelatinização. As temperaturas e entalpia de gelatinização para todas as amostras podem ser identificadas na Tabela 6:

TABELA 6: Resultados da análise de DSC para os amidos: (a) amido nativo de gengibre, (a1) gengibre moído 20 min, (a2) gengibre moído 30 min, (a3) gengibre moído 40 min, (b) amido nativo de inhame branco, (b1) inhame branco moído 20 min, (b2) inhame branco moído 30 min, (b3) inhame branco moído 40 min.

Amostra	DSC gelatinização				
	$T_0/ ^\circ\text{C}$	$T_p/ ^\circ\text{C}$	$T_c/ ^\circ\text{C}$	$T_c-T_0/ ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{gel}}/\text{J g}^{-1}$
(a)	80,01±0,05 ^a	87,73±0,21 ^a	92,01±0,16 ^a	12±0,03 ^b	15,15±0,39 ^a
(a1)	80,36±0,14 ^a	87,08±0,25 ^b	89,8±0,73 ^b	9,44±0,12 ^c	1,56±0,2 ^b
(a2)	77,38±1,02 ^b	85,97±0,25 ^c	90,99±0,44 ^{ab}	13,61±0,01 ^a	1,43±0,38 ^b
(a3)	80,68±0,48 ^a	85,43±0,24 ^c	88,03±0,34 ^c	7,35±0,21 ^d	0,15±0,02 ^c
(b)	73,39±0,22 ^b	75,71±0,12 ^b	79,55±0,11 ^c	6,16±0,41 ^d	15,13±0,14 ^a
(b1)	66,78±0,13 ^c	75,43±0,25 ^b	81,1±1,02 ^b	14,32±0,02 ^a	2,27±0,15 ^b
(b2)	64,66±0,92 ^d	73,77±0,73 ^c	76,06±0,27 ^d	11,4±0,23 ^b	0,98±0,1 ^c
(b3)	76,58±0,42 ^a	84,9±0,51 ^a	87,5±0,5 ^a	10,92±0,1 ^c	0,51±0,12 ^d

(*) T_0 temperatura inicial, T_p temperatura de pico, T_c temperatura de conclusão, ΔH_{gel} entalpia de gelatinização. Valores que possuem a mesma letra na mesma coluna, relacionados à mesma amostra, não possuem diferença significativa pelo Teste de Tukey ($p < 0,001$).

As entalpias de gelatinização das amostras de amidos modificadas foram intensamente diminuídas conforme aumentou-se o tempo de moagem, assim como o que foi relatado por Loubes e Tolaba (2014), o que sugere que os amidos podem ter sofrido uma pré-gelatinização. Cavallini e Franco (2010) explicam que a moagem abrasiva em moinho de bolas pode induzir uma gelatinização parcial, com resultados semelhantes aos causados pelo aquecimento. Os amidos pré-gelatinados são formados por grânulos danificados, solúveis em temperatura ambiente na presença de água, e com uma desordem cristalina, já que durante este processo pode ocorrer uma despolimerização ou fragmentação das moléculas de amido (BEMILLER; HUBER, 2015). Além disso, esta modificação pode quebrar as duplas hélices de amilopectina, devido à ruptura das ligações de hidrogênio, que estabilizam as moléculas no grânulo de amido contribuindo para a diminuição da entalpia (TESTER; KARKALAS; QI, 2004).

Shi et al. (2015) também verificaram uma diminuição na entalpia de gelatinização do amido de milho, e a temperatura de início do evento foi mudada para uma temperatura mais alta. O que foi relacionado à destruição da porção cristalina dos grânulos, implicando em uma capacidade de expansão mais fraca dos grânulos durante a gelatinização.

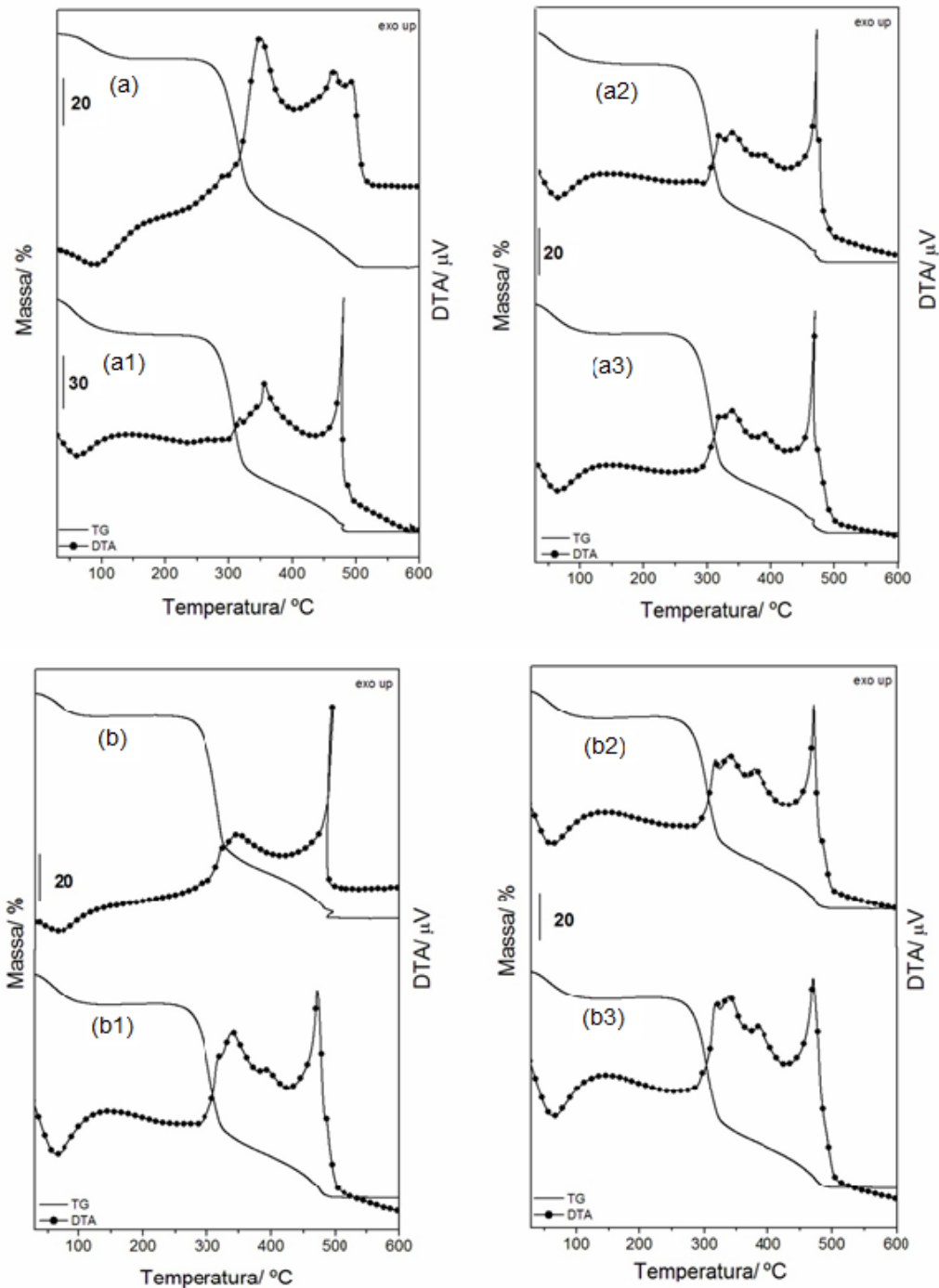
Para ambas as fontes de amido estudadas, além da entalpia de gelatinização, as temperaturas envolvidas no processo mostraram uma tendência a diminuir após a moagem dos grânulos, bem como o que foi identificado para amidos de mandioca (HUANG et al., 2006). A despolimerização da amilose e a degradação de amilopectina por quebra de ligações intermoleculares podem ocorrer em amidos expostos a moagem, favorecendo o aparecimento de regiões amorfas desordenadas que são facilmente acessíveis pela água, permitindo a gelatinização a temperaturas mais baixas (LIU et al., 2017; MARTÍNEZ-BUSTOS et al., 2007; KIM; KIM, 2014).

Loubes e Tolaba (2014) observaram aumento da capacidade de absorção de água, dilatação e solubilidade da farinha de arroz que passou pelo moinho de bolas, e informou que a taxa e o tempo de moagem teve um efeito negativo sobre as temperaturas e entalpia de gelatinização. Devido à diminuição da cristalinidade e os novos arranjos de cadeia adquiridos pelos amidos expostos às forças mecânicas, bem como a gelatinização parcial destes polissacarídeos, Liu et al. (2011) sugeriu o uso destes amidos como estabilizadores, adsorventes, aditivos alimentares e agentes de retenção de umidade.

3.3.1.2 Termogravimetria e análise térmica diferencial (TG-DTA)

Pode-se visualizar as curvas TG-DTA dos amidos de gengibre e inhame nativos e modificados na Figura 18. De acordo com Ionashiro, Caires e Gomes (2015), a Termogravimetria (TG) mostra as perdas de massa da amostra e a análise térmica diferencial (DTA) pode monitorar os efeitos do calor associado às alterações físico-químicas na amostra, onde as transições de fase, desidratações, e reduções produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalizações, oxidações e algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos.

FIGURA 18: Curvas DTA dos amidos: (a) amido nativo de gengibre, (a1) gengibre moído 20 min, (a2) gengibre moído 30 min, (a3) gengibre moído 40 min, (b) amido nativo de inhame branco, (b1) inhame branco moído 20 min, (b2) inhame branco moído 30 min, (b3) inhame branco moído 40 min.



Notou-se que a decomposição térmica das amostras ocorreu em três perdas consecutivas de massa, onde a primeira é relacionada à desidratação, compreendendo temperaturas entre 30-157 °C para os amidos de gengibre, e 30-140 °C para os amidos de inhame branco (Tabela 7). Um patamar de estabilidade pode ser observado após a perda de água, que aumentou após o processo de moagem. O amido de inhame que permaneceu no moinho de bolas por 40 min (b3) apresentou

maior estabilidade térmica com um aumento de 11 °C em relação à amostra nativa, e para o amido de gengibre, após 20 min de moagem (a2), a estabilidade aumentou em 8 °C com relação à nativa.

A segunda perda de massa é decorrente da decomposição da matéria orgânica das amostras, ocorrendo entre 247-375 °C para as amostras de amido de gengibre e entre 245-372 °C para as amostras de amido de inhame branco. Observou-se uma diminuição nas perdas de massa referentes à decomposição das cadeias de amilose e amilopectina das amostras moídas e um aumento da última perda de massa, ou seja, da oxidação da matéria orgânica.

Em temperaturas acima de 300 °C, ocorre a despolimerização das cadeias do amido, e em atmosfera de oxigênio esta decomposição é exotérmica (CÓRDOBA; BET; SCHNITZLER, 2015). Segundo Aggarwall et al. (1997) em alguns casos, a quebra das cadeias de amilopectina contribui para a decomposição do amido em altas temperaturas.

TABELA 7: Resultados de TG-DTA dos amidos: (a) amido nativo de gengibre, (a1) gengibre moído 20 min, (a2) gengibre moído 30 min, (a3) gengibre moído 40 min, (b) amido nativo de inhame branco, (b1) inhame branco moído 20 min, (b2) inhame branco moído 30 min, (b3) inhame branco moído 40 min.

Amostras	TG Resultados		DTA Resultados	
	Etapas	$\Delta m/\%$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$
(a)	1 ^a	10,9	30-149	87,58
	E	-	149-247	-
	2 ^a	65,43	247-375	350,2
	3 ^a	23,23	375-512	460,4
(a1)	1 ^a	15,3	30-157	61,96
	E	-	157-249	-
	2 ^a	61,68	249-357	239,7
	3 ^a	21,81	357-506	480,92
(a2)	1 ^a	14,08	30-145	62,33
	E	-	145-255	-
	2 ^a	60,88	255-339	290,74
	3 ^a	24,44	339-508	470,28
(a3)	1 ^a	12,83	30-131	62,29
	E	-	131-247	-
	2 ^a	60,78	247-338	240,07
	3 ^a	25,92	338-512	468,45
(b)	1 ^a	10,39	30-135	67,5
	E	-	135-245	-
	2 ^a	65,11	245-372	347,27
	3 ^a	22	372-519	493,94
(b1)	1 ^a	13,88	30-136	64,17
	E	-	136-252	-
	2 ^a	58,55	252-341	276,16
	3 ^a	25,87	341-517	471,43
(b2)	1 ^a	12,47	30-140	62,32
	E	-	140-254	-
	2 ^a	62,7	254-341	275,61
	3 ^a	24,65	341-524	472,35
(b3)	1 ^a	12,14	30-137	64,82
	E	-	137-256	-
	2 ^a	61,65	256-341	252,88
	3 ^a	26,03	341-511	470,81

(*) Δm perda de massa/%. ΔT intervalo de temperatura. T_p temperatura de pico

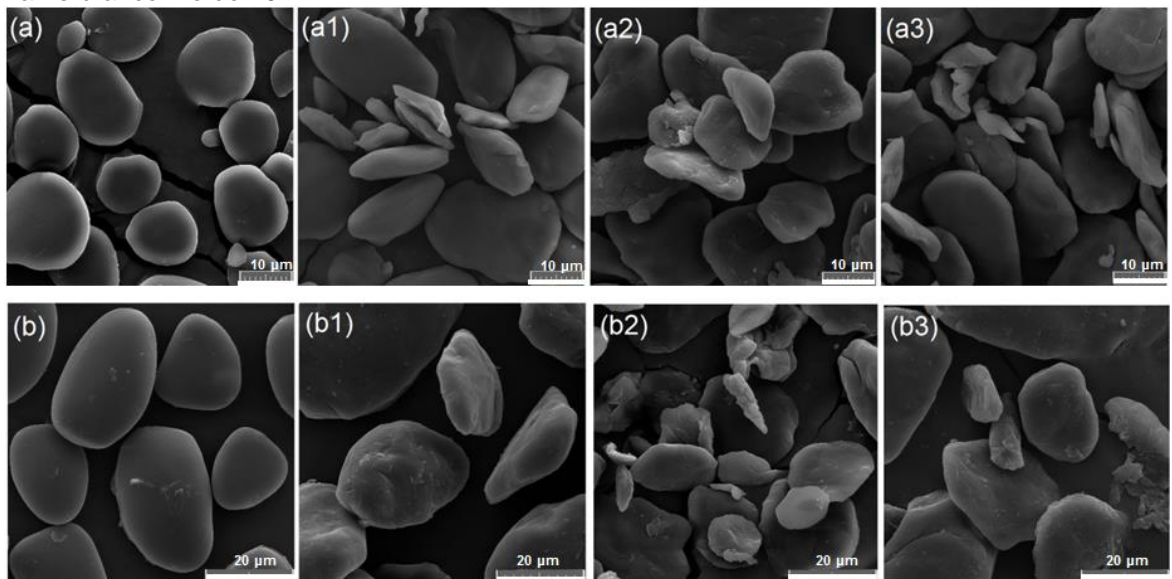
Oxidação da matéria orgânica é a responsável pela terceira perda de massa, ocorrendo entre 338-512 °C e 341-519 °C para amostras de amido de gengibre e de inhame branco, respectivamente. O teor de cinzas de cada amostra foi: (a) 0,4; (a1) 0,7; (a2) 0,5; (a3) 0,5; (b) 0,8; (b1) 0,7; (b2) 0,2; (b3) 0,2%, respectivamente.

3.3.2 Análise Morfológica

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

As micro-imagens dos grânulos de amido nativos e modificados de gengibre e de inhame branco são mostrados na Figura 19. O amido de gengibre nativo apresentou forma oval com alguns grânulos com forma esférica e sem evidência de rachaduras, como também obtido por Zhang et al. (2012). Já os grânulos de amido de inhame nativo exibiram uma forma oval com alguns grânulos triangulares e uma superfície suave, assim como relatado por Hornung et al. (2017).

FIGURA19: Micro-imagens com aumento de 2500 x, dos grânulos dos amidos: (a) amido nativo de gengibre, (a1) gengibre moído 20 min, (a2) gengibre moído 30 min, (a3) gengibre moído 40 min, (b) amido nativo de inhame branco, (b1) inhame branco moído 20 min, (b2) inhame branco moído 30 min, (b3) inhame branco moído 40 min.



Segundo Diop et al. (2012), durante o processo de moagem os grânulos de amido são descascados camada por camada, transformando-se em grânulos anômalos e cada vez menores. Ocorre uma degradação física nos amidos moídos, que perdem sua forma conforme a moagem tem o tempo aumentado. Essas deformações podem ser causadas pelo atrito entre os grânulos de amido, moléculas de água, esferas do moinho e a parede do cilindro, resultando em uma produção de calor, que contribuiu para mudar a forma e as propriedades do amido, além de energia mecânica (MARTÍNEZ-BUSTOS et al., 2007).

O processo de moagem com esferas pode causar rachaduras na superfície dos grânulos, que favorecem a absorção de água levando à formação de fragmentos que podem inchar em água fria. Qualquer amido sujeito à moagem pode conter grânulos danificados e fragmentados (BEMILLER; HUBER, 2015). As rachaduras que aparecem após a modificação facilita a difusão e aumenta a susceptibilidade à hidrólise, já que os fragmentos apresentam uma maior área superficial, o que foi discutido por He et al. (2014).

Os comprimentos médios (Tabela 8) dos grânulos moídos diminuíram em comparação com os amidos nativos, como observado por Ren et al. (2010) para o amido de mandioca. Neste tratamento, grânulos de amido são submetidos a várias forças como compressão, impacto e cisalhamento, que contribui para diminuição do tamanho dos grânulos (HUANG et al., 2007). Para o amido de gengibre, o tamanho médio dos grânulos diminuiu proporcionalmente ao tempo gasto no moinho de bolas. O mesmo aconteceu com o amido de inhame branco, exceto para o tempo de 40 min (b3).

TABELA 8: Comprimentos médios dos grânulos de: (a) amido nativo de gengibre, (a1) gengibre moído 20 min, (a2) gengibre moído 30 min, (a3) gengibre moído 40 min, (b) amido nativo de inhame branco, (b1) inhame branco moído 20 min, (b2) inhame branco moído 30 min, (b3) inhame branco moído 40 min.

Amostra	Comprimento médio (μm)
(a)	22,13 \pm 3,17 ^a
(a1)	12,55 \pm 1,20 ^b
(a2)	12,70 \pm 1,71 ^b
(a3)	10,35 \pm 0,75 ^b
(b)	32,5 \pm 5,32 ^a
(b1)	14,73 \pm 1,16 ^b
(b2)	13,5 \pm 1,77 ^b
(b3)	18,46 \pm 1,2 ^b

Valores apresentados como uma média de valores \pm desvio padrão. Valores com a mesma letra na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo Teste de Tukey ($p < 0.01$).

Liu et al. (2011) identificaram que após 1 h de moagem, a superfície dos grânulos de amido de milho tornou-se áspera, perdendo a suavidade e planicidade. Foram observados sulcos, rachaduras e alguns pequenos fragmentos de grânulos com 2 h de tratamento, mantendo-se a integridade para na periferia dos grânulos. Após 3

horas de moagem, os grânulos tornaram-se divididos em pedaços menores e com formação de aglomerados.

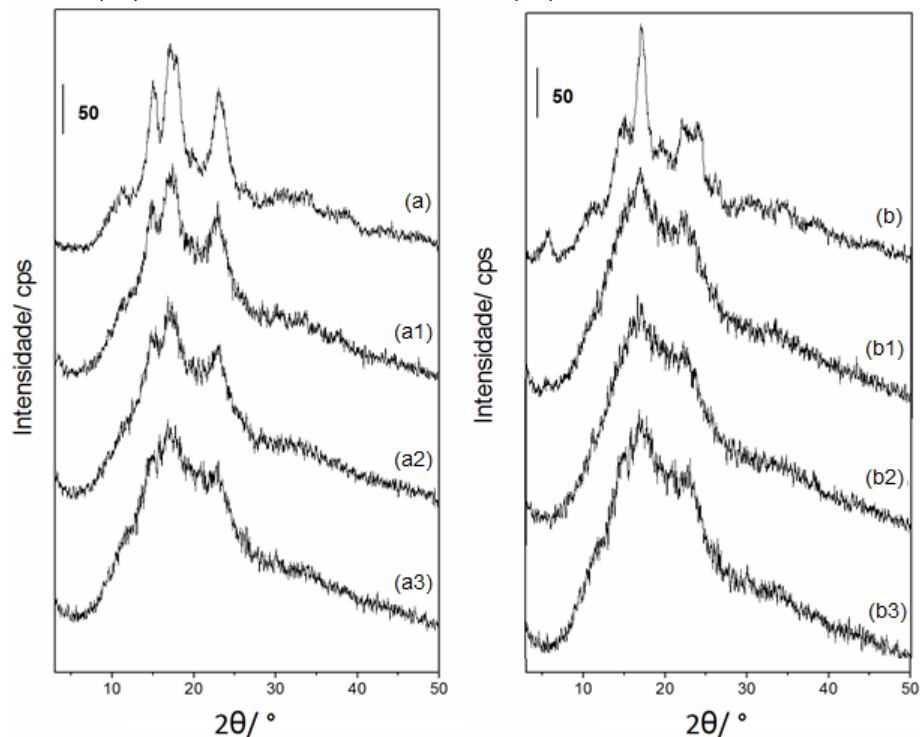
No presente estudo não foram identificados aglomerados, devido ao menor tempo de moagem empregado. Su et al. (2016) observaram após 6 h de moagem, o aparecimento de superfícies esfoliadas, devido à remoção de pequenos pedaços da camada externa dos grânulos de amido de milho, devido à pressão e atrito das causados pelas bolas do moinho.

3.3.3 Análises Estruturais

3.3.3.1 Difractometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X dos amidos nativos e moídos são mostrados na Figura 20. Foi identificado um padrão de difração tipo A para o amido nativo de gengibre, e está de acordo com o relatado por Zhang et al. (2009). E o amido nativo de inhame foi classificado como padrão tipo C, como também obtido por Hornung et al. (2016).

FIGURA 20: Difractogramas dos amidos: (a) amido nativo de gengibre, (a1) gengibre moído 20 min, (a2) gengibre moído 30 min, (a3) gengibre moído 40 min, (b) amido nativo de inhame branco, (b1) inhame branco moído 20 min, (b2) inhame branco moído 30 min, (b3) inhame branco moído 40 min.



A maior exposição dos grânulos ao processo de moagem causou uma diminuição na intensidade de cada pico e conseqüentemente na cristalinidade relativa das amostras (Tabela 9), assim como discutido por Anzai et al. (2011). Shi et al. (2015), constatou que o amido de milho moído manteve padrão tipo A, mas teve uma diminuição drástica em sua cristalinidade. Amostras moídas perdem sua estrutura cristalina devido às altas energias e força mecânica empregadas durante a moagem. Como as regiões amorfas tendem a aumentar, o grau de cristalinidade relativa diminui, uma vez que ocorre uma mudança estrutural com a amilopectina e amilose (ROA et al., 2014).

TABELA 9: Resultados de cristalinidade relativa e picos principais dos amidos: (a) amido nativo de gengibre, (a1) gengibre moído 20 min, (a2) gengibre moído 30 min, (a3) gengibre moído 40 min, (b) amido nativo de inhame branco, (b1) inhame branco moído 20 min, (b2) inhame branco moído 30 min, (b3) inhame branco moído 40 min.

Amido	Cristalinidade relativa (%)	Picos (°)
(a)	30,09±0,87 ^a	15-17,12-23,02
(a1)	23,18±0,44 ^b	14,88-17,4-22,9
(a2)	20,08±0,68 ^c	15,3-16,84-23,16
(a3)	19,5±0,58 ^c	16,56-22,12
(b)	27,91±0,9 ^a	5-15-17-19,26-21,92-23,78
(b1)	18,51±0,33 ^c	16,84-21,94
(b2)	18,72±0,54 ^{bc}	16,56-22,14
(b3)	20,54±0,91 ^b	16,8-22,98

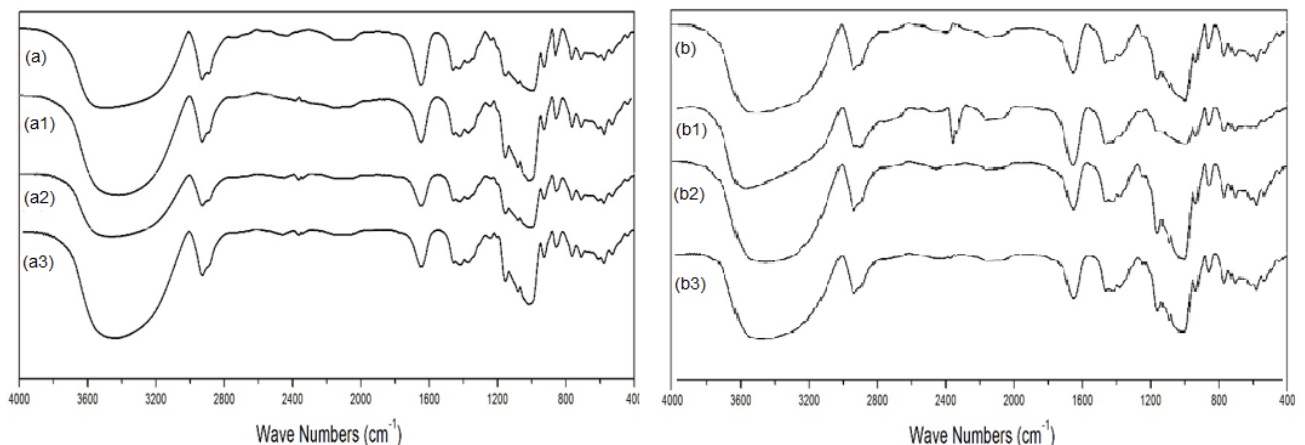
(*) Valores que possuem a mesma letra, sendo o mesmo tipo de amostra, não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey (p <0,01).

O amido é considerado um material semi-cristalino devido a ramificação lateral de amilopectina, que forma uma estrutura de dupla hélice. No entanto, as ligações de hidrogênio que mantêm estável esta estrutura podem ser quebradas durante a moagem, expondo o hidroxilas e dando um caráter mais amorfo (ANZAI et al., 2011). É provável que isso tenha ocorrido neste estudo, observando a queda na cristalinidade relativa, associada com a diminuição da entalpia de gelatinização, evidenciada através de DSC. Roa et al. (2014) estudaram uma fração de amido de amaranto (*Amaranto cruentus*) modificado com moinho de bolas e observou a destruição do estrutura ordenada do amido, proporcional ao grau de energia utilizado. Houve uma diminuição na cristalinidade com o aumento regiões amorfas. Como consequência, os grânulos adquirem uma maior capacidade de absorção de água e solubilidade à frio.

3.3.3.2 Espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A Figura 21 mostra os espectros de infravermelho dos amidos de gengibre e de inhame nativos e modificados. Bandas comumente observadas nos espectros dos amidos correspondem aos números de 850, 996, 1014, 1039, 1145 e 1075 cm^{-1} . Eles estão relacionados à flexão e alongamento de grupos C-O-C e C-O, C-O-H do grupo com ligações glicosídicas, segundo Roa et al. (2014). Neste estudo, essas bandas podem ser visualizadas nos espectros dos amidos de gengibre e inhame, que sofreram ligeiras alterações causadas pelo tratamento de moagem, como observado para amido de milho moído em moinho de bolas (LIU et al., 2011).

FIGURA 21: Espectros de FT-IR das amostras: (a) amido nativo de gengibre, (a1) gengibre moído 20 min, (a2) gengibre moído 30 min, (a3) gengibre moído 40 min, (b) amido nativo de inhame branco, (b1) inhame branco moído 20 min, (b2) inhame branco moído 30 min, (b3) inhame branco moído 40 min.



Mudanças nas ligações dos amidos são esperadas após o tratamento com moinho de bolas, pois a moagem pode causar a despolimerização das cadeias de amido, reorganizando sua estrutura (He et al., 2014). A banda a 3500 cm^{-1} foi atribuída a vibração de estiramento das moléculas de OH (vibração de alongamento complexa associada ligação livre intra e inter-molecular dos grupos hidroxila) e a banda mais próxima 3000 cm^{-1} foi relacionada ao alongamento da ligação C-H (CHANG et al., 2014).

A faixa a 2400 cm^{-1} , observada no espectro da amostra b1 foi atribuída ao estiramento da molécula de CO_2 , associado à preparação da amostra. Bandas de 1480 cm^{-1} estão relacionadas ao alongamento de vibração de ligação C-N (WANG;

XIE, 2010). Esta banda pode apontar para uma presença de proteínas nos amidos de gengibre e inhame.

3.4 CONCLUSÃO

A partir do estudo dos amidos de gengibre e inhame branco moídos em moinho de bolas, foi possível observar alterações na estabilidade térmica, propriedades de gelatinização e nas propriedades morfológicas e estruturais. Tanto o amido de gengibre quanto de inhame branco, sofreram uma diminuição da temperaturas e entalpia de gelatinização em comparação com os amidos nativos, principalmente em tempos de moagem mais altos.

Por análise térmica diferencial foram observadas três perdas de massa. Para o amido de gengibre, foi identificado que as amostras moídas durante 20 e 40 minutos apresentaram um aumento em seu período de estabilidade. Quanto ao amido de inhame branco, observou-se que o período de estabilidade das amostras modificadas aumentou em proporção ao tempo de exposição ao processo de moagem.

Observou-se uma mudança substancial na morfologia das amostras, onde os grânulos perderam sua suavidade superficial, apresentaram um decréscimo no tamanho e mostraram fissuras e rugosidade após a modificação. A cristalinidade relativa dos amidos diminuiu com o aumento do tempo de moagem.

Pequenas mudanças ocorreram nos espectros de infravermelho, especialmente em bandas menores que 1000 cm^{-1} , correspondendo às ligações glicosídicas. Concluiu-se, portanto, que o tempo utilizado neste estudo foi o suficiente para modificar os amidos de gengibre e inhame. Além disso, 20 minutos de tempo de moagem causou tanta alteração nas propriedades dos amidos quanto o tempo de 40 minutos, neste caso há a possibilidade de se economizar tempo e energia, obtendo-se as propriedades desejadas.

REFERÊNCIAS

- AGGARWAL, P.; DOLLIMORE, D.; HEON, K. Comparative thermal analysis study of two biopolymers, starch and cellulose. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 50, p. 7-17, 1997.
- ALCÁZAR-ALAY, S. C.; MEIRELES, M. A. A. Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources. **Food Science and Technology**, v. 35, p. 215-36, 2015.
- ANZAI, M., HAGIWARA, T., WATANABE, M., KOMIYAMA, J., SUZUKI, T. Relationship between enthalpy relaxation and water sorption of ball-milled potato starch. **Journal of Food Engineering**, v. 104, p. 43-8, 2011.
- BEMILLER, J. N.; HUBER, K. C. Physical Modification of Food Starch Functionalities. **Annual Review of Food Science and Technology**, v.6, p. 19-69, 2015.
- 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, p. 275-82, 2016.
- CAVALLINI, C. M.; FRANCO, C. M. L. Effect of acid-ethanol treatment followed by ball milling on structural and physicochemical characteristics of cassava starch. **Starch/Stärke**, v. p. 62, 236-45, 2010.
- CHANG, Y. J.; CHOI, H. W.; KIM, H. S.; LEE, H.; KIM, W.; KIM, D. O. KIM, B. Y.; BAIK, M. Y. Physicochemical properties of granular and non-granular cationic starches prepared under ultra high pressure. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 385-93, 2014.
- 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. 2245-52, 2014.
- CORDOBA, L.P.; BET, C. D.; SCHNITZLER, E. Study by thermal methods of pinhão starch modified with lactic acid. **Carpathian Journal of Food Science and Technology**, v. 7, p. 41-7, 2015.
- COSTA, F. J. O. G.; LEIVAS, C. L.; WASZCZYNSKYJ, N.; GODOI, R. C. B.; HELM, C. V.; COLMAN, T. A. D.; SCHNITZLER, E. Characterisation of native starches of seeds of *Araucaria angustifolia* from four germplasm collections. **Thermochemica Acta**, v. 564, p. 172-7, 2013.
- DIOP, C. I. K.; LI, H. L.; CHEN, P.; XIE, B. J. Properties of maize starch modified by ball milling in ethanol medium and low field NMR determination of the water molecular mobility in their gels. **Journal of Cereal Science**, v. 56, p. 321-31, 2012.
- HE, S.; QIN, Y.; WALID, E.; LI, L.; CUI, L.; MA, Y. Effect of ball-milling on the physicochemical properties of maize starch. **Biotechnology Reports**, v. 3, p. 54-9, 2014.

HORNUNG, P. S.; CORDOBA, L. P.; LAZZAROTTO, S. R. S.; SCHNITZLER, E.; LAZZAROTTO, M.; RIBANI, R. H. Brazilian Dioscoreaceas starches: Thermal, structural and rheological properties compared to commercial starches. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 117, p. 935-942, 2016.

HORNUNG, P. S.; ÁVILA, S.; LAZZAROTTO, M.; LAZZAROTTO, S. R. S.; SIQUEIRA, G. L. A.; SCHNITZLER, E.; RIBANI, R. H. Enhancement of the functional properties of Dioscoreaceas native starches: Mixture as a green modification process. **Thermochimica Acta**, v. 649, p. 31-40, 2017.

HUANG, Z. Q.; LU, J. P.; LI, X. H.; TONG, Z. F. Effect of mechanical activation on physico-chemical properties and structure of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, p.128-35, 2006.

IONASHIRO, M.; CAIRES, F. J.; GOMES, D. J. C. (2015). "**Giolito**" **Fundamentos de Termogravimetria e Análise térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial**, Giz, São Paulo, 80p.

JI, N.; LI, X.; QIU, C.; LI, G.; SUN, Q.; XIONG, L. (2015). Effects of heat moisture treatment on the physicochemical properties of starch nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 117, p. 605-9, 2015.

LAWAL, O. S.; ADEBOWALE, K. O.; OGUNSANWO, B. M.; BARBA, L. L.; ILO, N. S. Oxidized and acid thinned starch derivatives of hybridmaize: functional characteristics, wide-angle X-ray diffractometry and thermal properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 35, p. 71-9, 2005.

LI, Y.; HONG, Y.; HAN, Y.; WANG, Y.; XIA, L. Chemical characterization and antioxidant activities comparison infresh, dried, stir-frying and carbonized ginger. **Journal of Chromatography**, v. 1011, p. 223-32, 2016.

LIU, T. Y.; MA, Y.; YU, S. F.; SHI, J.; XUE, S. The effect of ball milling treatment on structure and porosity of maize starch granule. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 12, p. 586-93, 2011.

LIU, C.; HONG, J.; ZHENG, X. Effect of heat-moisture treatment on morphological structural and functional characteristics of ball-milled wheat starches. **Starch/Stärke**, v. 69, p. 1-9, 2017.

LOUBES, M. A.; TOLABA, M. P. Thermomechanical rice flour modification by planetary ball milling. **LWT – Food Science and Technology**, v. 57, p 320-8, 2014.

KIM, S. K.; KIM, H. Y. Pasting properties of colored rice starch by ballmill treatment. **Journal of Crop Science and Biotechnology**, v. 17, p. 161-6, 2014.

MADENENI, M. N.; FAIZA, S.; RAMASWAMY, R.; GUHA, M.; PULLABHATLA, S. Physico-chemical and functional properties of starch isolated from ginger spent. **Starch/ Stärke**, v. 63, p. 570-8, 2011.

MALUCELLI, L. C.; LACERDA, L. G.; CARVALHO FILHO, M. A. S. DA.; FERNANDÉZ, D. E.R.; DEMIATE, I. M.; OLIVEIRA, C. S.; SCHNITZLER, E. Porous waxy maize starch: thermal, structural and viscographic properties of modified granules obtained by enzyme treatment. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 120, p. 525-32, 2015.

MARTÍNEZ-BUSTOS, F.; LÓPEZ-SOTO, M.; MARTÍN-MARTÍNEZ, E. S.; ZAZUETA-MORALES, J. J.; VELEZ-MEDINA, J. J. Effects of high energy milling on some functional properties of jicama starch (*Pachyrrhizus erosus* L. Urban) and cassava starch (*Manihot esculenta* Crantz). **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 1212-20, 2007.

MORAES, J.; ALVES, F.; FRANCO, C. M. L. Effect of ball milling on structural and physicochemical characteristics of cassava and Peruvian carrot starches. **Starch/Stärke**, v. 65, p. 200–9, 2013.

PARK, E. Y.; KIM, H.; KIM, J.; LIM, S. Pasting properties of potato starch and waxy maize starch mixtures. **Starch/Stärke**, v. 61, p. 352-7, 2009.

RAMOS, A. S.; CASTRO, A. P.; MEDEIRO, C. M; FRAXE, T. J. P.; MELO, S. R. D. (2014). Avaliação da brotação para obtenção de mudas de diferentes partes do tubérculo de cará roxo (*Dioscorea trifida* L). **Revista Brasileira de Agroecologia**, 9, 170-17.

REN, G.; LI, D.; WANG, L. J.; ÖZKAN, N.; MAO, Z. H. Morphological properties and thermoanalysis of micronized cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, p. 101-5, 2010.

ROA, D. F.; SANTAGAPITA, P. R.; BUERA, M. P.; TOLABA, M. P. Ball milling of amaranth starch-enriched fraction. Changes on particle size, starch crystallinity, and functionality as a function of milling energy. **Food Bioprocess Technology**, v. 7, p. 2723-31, 2014.

SANGUANPONG, V.; CHOTINEERANAT, S.; PIYACHOMKWAN, K.; OATES, C. H.; SRIROTH, K. Preparation and structural properties of small-particle cassava starch. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 83, p. 760-8, 2003.

SHI, L.; CHENG, S.; ZHU, P.; LIN, Y. Physicochemical changes of maize starch treated by ball milling with limited water content. **Starch/Stärke**, v. 67, p. 772-9, 2015.

SHIMA, A. R. R.; HAMIZAH, I.; SALINA, H. F.; NORIZA, A.; AIN, M. R. F. Gel preparation from alkaline treatment of refined sago starch from top part of sago palm. **Carpathian Journal of Food Science and Technology**, v. 7, p. 97-104, 2015.

SU, Y.; DU, H.; HUO, Y.; XU, Y.; WANG, J.; WANG, L.; ZHAO, S.; XIONG, S. Characterization of cationic starch flocculants synthesized by dry process with ball milling activating method. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 87, p. 34-40, 2016.

SUKHIJA, S.; SINGH, S.; RIAR, C. S. Isolation of starches from different tubers and study of their physicochemical, thermal, rheological and morphological characteristics. **Starch/Stärke**, v. 68, p. 160-8, 2016.

TESTER, R. F.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch – composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, v. 39, p. 151-65, 2004.

VIEIRA, F. C.; SARMENTO, S. B. S. Heatmoisture treatment and enzymatic digestibility of peruvian carrot, sweet potato and ginger starches. **Starch/Stärke**, v. 60, p. 223-32, 2008.

WANG, Y.; LIU, H.; BAP, J.; HONG, Y.; YANG, Z.; ZHANG, C. The saccharification–membrane retrieval–hydrolysis (SMRH) process: a novel approach for cleaner production of diosgenin derived from *Dioscorea zingiberensis*. **Journal of Cleaner Production**, v. 16, p. 1133 –7, 2008.

WANG, Y.; XIE, W. Synthesis of cationic starch with a high degree of substitution in an ionic liquid. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, p. 1172-7, 2010.

ZAVAREZE, E. R.; DIAS, A. R. G. Impact of heat-moisture treatment and annealing in starches: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 317-28, 2011.

ZHANG, L.; XIE, W.; ZHAO, X.; LIU, Y.; GAIO, W. Study on the morphology, crystalline structure and thermal properties of yellow ginger starch acetates with different degrees of substitution. **Thermochimica Acta**, v. 495, p. 57-62, 2009.

ZHANG, L.; ZUO, B.; WU, P.; WANG, Y.; GAO, W. Ultrasound effects on the acetylation of dioscorea starch from *Dioscorea zingiberensis* C.H Wright. **Chemical engineering and processing**, v. 54, p. 29-36, 2012.

ZHU, F. Isolation, Composition, Structure, Properties, Modifications, and Uses of Yam Starch. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 14, p. 357-87, 2015.

CAPÍTULO 4 - EFEITOS NAS PROPRIEDADES DOS AMIDOS DE GENGIBRE E INHAME ADICIONADOS DO PREBIÓTICO LACTULOSE

Effects on the properties of ginger and yam starches added with prebiotic lactulose

RESUMO

A lactulose, um dissacarídeo com efeitos prebióticos, vem sendo muito utilizada em alimentos conferindo-lhes um apelo de alimentos funcionais. Já o amido, carboidrato de reserva das plantas, possui grande importância energética na dieta humana, além de ser barato e abundante, atóxico e biodegradável. A utilização do amido como um alimento funcional quando este é adicionado de um prebiótico pode ser de interesse da indústria alimentícia. Foram caracterizados os amidos não convencionais de gengibre (*Zingiber officinale*) e de inhame (*Dioscorea* sp.), através das técnicas: Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Difractometria de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG), Espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) adicionados de lactulose através de dois métodos diferentes, homogeneização em água e mecânico através de moinho de bolas. Observou-se alterações de estabilidade e degradação térmica nos amidos adicionados de lactulose e alterações nas propriedades de gelatinização e cristalinidade relativa dos amidos. Nas micro-imagens obtidas por microscopia pode-se observar que houve a interação, principalmente no método mecânico. Embora a análise de FT-IR não tenha demonstrado resultados conclusivos, através da análise de HPLC foi possível observar que o prebiótico estava presente junto aos amidos de acordo com a concentração utilizada.

Palavras-chave: amidos não convencionais, caracterização térmica, caracterização estrutural, HPLC.

ABSTRACT

Lactulose, a disaccharide with prebiotic effects, has been widely used in foods, giving them an appeal of functional foods. The starch, reserve carbohydrate of plants, has great energetic importance in the human diet, besides being cheap and abundant, nontoxic and biodegradable. The use of starch as a functional food when added of a prebiotic may be of interest to the food industry. Ginger (*Zingiber officinale*) and yam (*Dioscorea* sp.) non conventional starches were characterized by: Thermogravimetry and Derived Thermogravimetry (TG/DTG), Differential Exploration Calorimetry (DSC), X-ray diffractometry (XRD) Field-scanning Electron Microscopy (SEM-FEG), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and High Performance Liquid Chromatography (HPLC), the same starches were added of lactulose through two different methods: homogenization in water and mechanical through ball mill. Changes in stability and thermal degradation were observed in the incorporated starches, changes in the gelatinization properties and relative crystallinity of the prebiotic added starches. In micro-images obtained by microscopy it can be observed that there was incorporation, mainly in the mechanical method. Although the FT-IR analysis did not show conclusive results, through the HPLC analysis it was possible to observe that the prebiotic was present in the starches according to the concentration used.

Keywords: non-conventional starches, thermal characterization, structural characterization, HPLC.

4.1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o uso de alimentos não apenas como fonte de nutrientes é bastante frequente, pois além de proporcionarem o valor nutricional necessário, podem afetar algumas funções do organismo para o bem-estar e redução do risco de algumas doenças, sendo tratados como alimentos funcionais. Alguns componentes ativos, naturalmente presentes em certos alimentos, determinam sua funcionalidade. Entre os ingredientes funcionais estão os probióticos, prebióticos, vitaminas e minerais, que podem estar naturalmente presentes em determinados alimentos ou serem adicionados (FIGUEROA-GONZÁLEZ et al., 2011; VALCHEVA; DIELEMAN, 2016).

Alguns dos benefícios de saúde postulados dos prebióticos incluem melhor absorção de minerais, resistência a patógenos, redução do risco de câncer, regulação dos níveis lipídicos e redução do risco de doenças cardiovasculares, obesidade e diabetes tipo 2, além de auxiliar no crescimento da microbiota intestinal, ou seja, sustentar o crescimento probiótico (KLEMMER et al., 2011; YASMIN et al., 2015; CAMPELO et al., 2017).

Os prebióticos mais promissores são os oligossacarídeos não digeríveis, incluindo os frutooligossacarídeos (FOS, inulina e oligofrutose), galactooligossacarídeos (GOS), transgalacto-oligossacarídeos (TOS) e lactulose, que possuem diferentes estruturas moleculares (GAGGIA et al., 2010). De todos os oligossacarídeos, a lactulose (4-0- β -D-galactopiranosil-D-frutofuranosídeo) é produzida em maior quantidade, um dissacarídeo formado de frutose e galactose, é um açúcar sintético não digerível, pois sua ligação β -glicosídica não é hidrolizada por enzimas do trato digestivo (CRITTENDEN; PLAYNE, 1996; NOOSHKAM; BABAZADEH; JOOYANDEH, 2018; WOTZKA et al., 2018).

O uso crescente de alimentos funcionais, especialmente prebióticos, vem aumentando ano após ano. A lactulose, com suas consideráveis propriedades benéficas, tem sido usada como ingrediente no desenvolvimento de novos alimentos. Estudos mostraram que o consumo de 10 g de lactulose no dia resultou em um aumento significativo no número de bifidobactérias no intestino humano, este prebiótico é eficaz no tratamento da constipação, além de estimular a absorção de cálcio e magnésio (OLANO; CORZO, 2009; BISINNELA et al., 2017).

O amido, que pode ser proveniente de uma variedade de fontes botânicas, é composto de uma mistura de dois polissacarídeos a amilose e a amilopectina é usado

em várias indústrias como alimentos, têxtil, de cosméticos, plásticos, adesivos, papel e produtos farmacêuticos. O fato de o amido ser barato, abundante, não tóxico, renovável, biodegradável e compatível com muitos outros materiais para aplicações industriais faz com que seu uso seja frequente. É uma alternativa viável para substituir polímeros sintéticos, diminuindo a poluição ambiental (MARQUES et al., 2006; KHANNA; TESTER 2006; RODRIGUES; EMEJE, 2012; LIN et al., SCHIRMER et al., 2013, LIU et al., 2014; KUBIAKI, et al., 2018).

Portanto, o conhecimento sobre as propriedades térmicas, estruturais e morfológicas dos amidos nativos, modificados ou adicionados de outros compostos é de grande interesse, principalmente para a indústria de alimentos, pois as características dos grânulos como parâmetros de gelatinização, estabilidade térmica e cristalinidade relativa podem determinar em quais produtos o amido pode ser usado (LOPES et al., 2016). Neste estudo, procurou-se investigar as alterações que a adição, através de dois métodos diferentes, de lactulose pode ter causado na estabilidade térmica, propriedades de gelatinização e estruturais em amidos de gengibre e inhame.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1 Materiais

Os amidos foram extraídos de suas matérias-primas, conforme descrito por Bet et al. (2016). O padrão de lactulose (4-O- β -d-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- β -d-fructofuranose) utilizado foi da marca MP Biomedicals (lote M3845). O moinho de bolas que foi usado para a incorporação mecânica é da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (Bauru, SP, BR). A extração dos amidos e todas as análises de caracterização foram realizadas no Laboratório de Engenharia de Alimentos e no Laboratório Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

Foram usadas duas proporções de lactulose para serem adicionadas nos amidos, 8 e 10%, levando em consideração a massa de amido utilizada. Dois métodos de incorporação foram testados, a homogeneização em água, somente com a mistura do amido mais a lactulose em solução com água e agitação durante 30 minutos em temperatura ambiente (25 °C); com posterior centrifugação e secagem em estufa com

circulação de ar forçada a 35 °C, durante 24 horas. E a adição em moinho de bolas vibratório (MM 400 - Retsch, Alemanha) nas condições: massa de amostra de cerca de 0,6 g por batelada; tempo de moagem de 30 minutos; frequência de moagem de 30 Hz, também à temperatura ambiente (27 °C). O porta-amostras do equipamento é de aço inoxidável e possui capacidade de 10 mL, contendo duas bolas do mesmo material com diâmetro de 5 mm, que permanecem em contato com a amostra durante todo o tratamento.

As amostras foram então codificadas: (a) amido de gengibre nativo, (b) amido de gengibre adicionado de lactulose (8%), (c) amido de gengibre adicionado de lactulose (10%), (d) amido de gengibre adicionado de lactulose em moinho (8%), (e) amido de gengibre adicionado de lactulose em moinho (10%), (f) amido de inhame nativo, (g) amido de inhame adicionado de lactulose (8%), (h) amido de inhame adicionado de lactulose (10%), (i) amido de inhame adicionado de lactulose em moinho (8%) e (j) amido de inhame adicionado de lactulose em moinho (10%). Todas as amostras, incluindo o padrão de lactulose, foram caracterizadas utilizando-se as metodologias a seguir.

4.2.2 Métodos

4.2.2.1 Termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/DTG)

A análise foi realizada utilizando o equipamento TGA-50 (Shimadzu, Japão), nas condições citadas por Oliveira et al. (2018): aproximadamente 7,0 mg de massa de amostra foram pesados em cadinhos de α -alumina; em atmosfera de ar sintético a uma vazão de 150 mL min⁻¹; taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em uma faixa de temperatura de 30 °C a 650 °C. O equipamento foi previamente calibrado com peso padrão e verificado com oxalato de cálcio mono-hidratado, de acordo com as especificações do fabricante. As perdas de massa foram calculadas usando o software de análise de dados TA-60.

4.2.2.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O procedimento foi realizado de acordo com o descrito por Bet et al. (2016). Cada amostra foi misturada com água (na proporção de amido:água 1:4 (p/v)) e deixada em

repouso durante uma hora para intumescimento dos grânulos de amido. Para obter os parâmetros de gelatinização das amostras, utilizou-se o DSC Q200 (TA Instruments, EUA) nas seguintes condições: massa de amostra $2,5 \pm 0,5$ mg, taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera de ar sintético com vazão de 50 mL min^{-1} , e uma rampa de aquecimento de 30 à $100 \text{ }^\circ\text{C}$. O equipamento foi previamente calibrado com padrão de índio com 99% de pureza ($PF= 156,6 \text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta H= 28,56 \text{ J g}^{-1}$), os resultados foram analisados usando o software Universal Analysis 2000.

4.2.2.3 Difração de raios X (DRX)

O difratômetro de raios X Ultima 4 (Rigaku, Japão) foi usado para obter dados de cristalinidade das amostras, que foram colocadas em um suporte de vidro e expostas à radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$); submetidas a uma voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, com radiação dispersa detectada a partir dos ângulos de $3 \text{ }^\circ \leq 2\theta \leq 50 \text{ }^\circ$, com velocidade de varredura de $2 \text{ }^\circ \text{ min}^{-1}$ e *step* de $0,02 \text{ }^\circ$. Os difratogramas foram tratados com auxílio do software Origin 6.1 (Microcal Inc., Northampton, MA) para remover o ruído; e a cristalinidade relativa foi calculada seguindo o procedimento relatado por Colman, Demiate e Schnitzler (2014).

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

A morfologia dos grânulos de amido incorporados com lactulose e nativos foi verificada utilizando-se um microscópio eletrônico de emissão de campo MIRA 3 (Tesca, Rep. Checa). Para a análise, as amostras foram pulverizadas sobre uma fita de carbono, seguida do processo de metalização (120 s, 40 mA) com ouro e paládio para promover a passagem de elétrons. A tensão do feixe de elétrons foi de 15 kV na pistola de emissão de campo, gerada por uma lâmpada de filamento de tungstênio.

4.2.2.5 Espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

As amostras com cerca de 2 mg foram prensadas junto à 100 mg KBr, como pellets. Utilizou-se o FT-IR 8400 (Shimadzu, Japão), onde a análise ocorreu sob as seguintes condições: uma média de 64 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} , em modo

de transmitância. O intervalo de números de ondas foi de 400 a 4000 cm^{-1} . Os resultados teóricos foram obtidos usando o software OMNIC 8.0.342.

4.2.2.6 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

Foi utilizado padrão de lactulose marca MP Biomedicals, lote M3845. A curva padrão de lactulose foi construída com 10 níveis de concentração em diluição seriada, plotadas relacionando a uma coluna Oligossacarídica Rezex RSO - Ag + 4 (200 x 10 mm) com fase móvel - água ultrapura (Milli - Q[®]) no cromatógrafo Waters 2695, com bomba peristáltica Waters 2414 e detector de índice de refração, controlado pelo software Empower – Waters. Antes de serem injetados, o padrão e as amostras diluídas (1:20, amostra:água ultrapura m/v) foram preparadas utilizando balões volumétricos certificados, água ultra pura (Milli-Q) e filtradas em membrana CHROMAFIL (Xtra PA-45/25) poro 0,45 μ e diâmetro 25 mm. O fluxo da fase móvel foi de 0,2 mL min^{-1} , com temperatura do detector de 30 °C e da coluna de 75 °C, sendo a sensibilidade de 256.

4.2.2.7 Análise estatística

Os resultados das análises em foram avaliados por meio de análise estatística univariada (análise de variância - ANOVA) e teste de Tukey para comparação dos resultados, com nível de significância de 5%, utilizando o software SASM-AGRi v.8.2.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

Houve quatro etapas de perdas de massa, e um período de estabilidade (até 173 °C) para o padrão de lactulose, assim como no estudo de Bisinella et al. (2017), e para as amostras dos amidos nativos e adicionados de lactulose as perdas foram três, sendo que a primeira se refere ao processo de desidratação, seguido de um estágio de estabilidade térmica, e a segunda e terceira perdas estão associadas à decomposição térmica da amilose e amilopectina e à oxidação da matéria orgânica,

respectivamente (LIU et al., 2012; ITO et al., 2018; BET et al., 2018; BENINCA et al., 2019).

Na Tabela 10 estão apresentados os resultados de termogravimetria das amostras, na qual pode-se observar que a lactulose apresentou um intervalo de estabilidade antes da primeira perda de massa. Amidos nativos e adicionados da lactulose apresentaram um teor de umidade entre 8 e 11%. A presença do prebiótico, na menor concentração em ambos os métodos de adição, aumentou a estabilidade térmica dos amidos.

TABELA 10: Resultados de termogravimetria das amostras: lactulose, amidos de gengibre e de inhame nativos e adicionados de lactulose: (a) amido de gengibre nativo, (b) amido de gengibre adicionado de lactulose (8%), (c) amido de gengibre adicionado de lactulose (10%), (d) amido de gengibre adicionado de lactulose em moinho (8%), (e) amido de gengibre adicionado de lactulose em moinho (10%), (f) amido de inhame nativo, (g) amido de inhame adicionado de lactulose (8%), (h) amido de inhame adicionado de lactulose (10%), (i) amido de inhame adicionado de lactulose em moinho (8%) e (j) amido de inhame adicionado de lactulose em moinho (10%).

Amostra	Etapa	Δm (%)	ΔT (°C)	Tp (°C)	Amostra	Etapa	Δm (%)	ΔT (°C)	Tp (°C)
(lactulose)	E	-	30-173	-	(f)	1 ^a	11,56	30-143	66,28
	1 ^a	1,97	173-196	174,27		E	-	143-242	-
	2 ^a	29,54	193-291	260,12		2 ^a	64,32	252-381	345,97
	3 ^a	36,63	291-416	324,68		3 ^a	23,87	381-526	493,99
	4 ^a	29,87	416-617	529,6		1 ^a	8,86	30-158	96,01
(a)	1 ^a	10,69	30-140	86,89	(g)	E	-	158-279	-
	E	-	140-251	-		2 ^a	69,66	279-405	337,27
	2 ^a	65,48	251-376	348,99		3 ^a	21,08	405-606	538,49
	3 ^a	23,15	376-521	457,36		1 ^a	8,8	30-155	94,54
(b)	1 ^a	8,63	30-160	86,75	(h)	E	-	155-270	-
	E	-	160-281	-		2 ^a	69,75	270-407	337,18
	2 ^a	71,72	281-419	339,02		3 ^a	20,28	407-588	532,08
	3 ^a	16,93	419-587	529,69		1 ^a	8,27	30-158	81,91
(c)	1 ^a	8,5	30-164	88,53	(i)	E	-	158-253	-
	E	-	164-271	-		2 ^a	65,72	253-395	332,63
	2 ^a	70,52	271-410	338,72		3 ^a	24,29	395-526	495,65
	3 ^a	18,95	410-585	530,32		1 ^a	8,42	30-148	82,08
(d)	1 ^a	9,65	30-161	82,38	(j)	E	-	148-247	-
	E	-	161-262	-		2 ^a	66,70	212-390	325,89
	2 ^a	67,13	262-393	327,47		3 ^a	24,72	390-511	481,11
	3 ^a	20,56	393-521	481,97					
(e)	1 ^a	9,35	30-147	78,62					
	E	-	147-259	-					
	2 ^a	69,05	251-383	320,32					
	3 ^a	20,45	383-509	479,14					

(*) Δm perda de massa/%. ΔT intervalo de temperatura. Tp temperatura de pico.

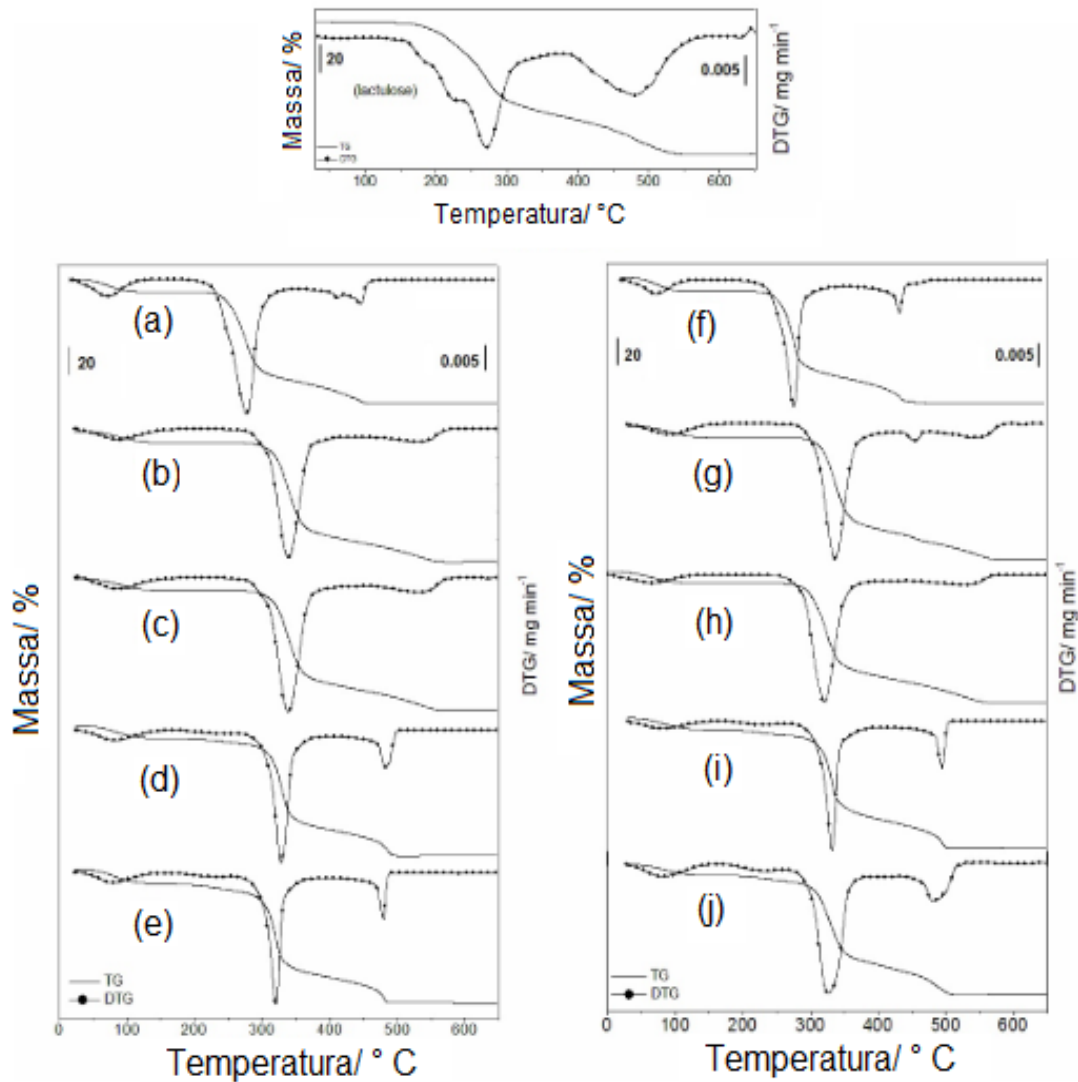
Na Figura 22 estão as curvas TG/DTG, onde é possível observar o aumento na temperatura de estabilidade das amostras de amido com lactulose. Sugere-se que no sistema contendo a lactulose e os amidos ocorre um efeito sinérgico entre estes componentes, pois observa-se que a presença do prebiótico promoveu maior

estabilidade térmica aos amidos estudados, o que pode ter dificultado a decomposição das cadeias.

Na segunda etapa da perda de massa, onde as cadeias de amido se decompõem, ocorre a liberação dos grupos hidroxila, seguida do processo de despolimerização, que ocorre em temperaturas acima de 300 °C. Nesta etapa, perdas de massa acima de 50% são características (ZHANG et al., 2009; PINEDA-GÓMEZ et al., 2014).

Para os amidos submetidos à adição de lactulose notou-se um aumento da segunda perda de massa e diminuição da terceira, para ambos os amidos. Na adição do prebiótico no moinho de bolas, houve um aumento da segunda perda (embora menor que a incorporação física) e um aumento para a terceira perda. Este método de adição contribuiu para o aumento da perda de massa referente à decomposição (2ª perda), entretanto o tratamento de moagem tem como consequência alterações estruturais nos grânulos, resultados que corroboram com o trabalho de Oliveira et al. (2018), resultando na diferença de resultados sobre a adição com homogeneização em água.

FIGURA 22: Curvas termogravimétricas das amostras: lactulose, amidos de gengibre e de inhame nativos e adicionados de lactulose: (a) amido de gengibre nativo, (b) amido de gengibre adicionado de lactulose (8%), (c) amido de gengibre adicionado de lactulose (10%), (d) amido de gengibre adicionado de lactulose em moinho (8%), (e) amido de gengibre adicionado de lactulose em moinho (10%), (f) amido de inhame nativo, (g) amido de inhame adicionado de lactulose (8%), (h) amido de inhame adicionado de lactulose (10%), (i) amido de inhame adicionado de lactulose em moinho (8%) e (j) amido de inhame adicionado de lactulose em moinho (10%).



A degradação e a estabilidade térmica durante o processamento do amido são questões importantes, tanto cientificamente quanto industrialmente. Uma vez que o processamento térmico do amido é amplamente utilizado na indústria de alimentos e na produção de materiais. Portanto, o estudo térmico desse c

arboidrato, para obter dados sobre estabilidade e decomposição térmica, atende aos interesses para definição do uso desse material e para se desenvolver tecnologias racionais de processamento térmico de amido (MARQUES et al., 2006; LIU et al., 2012).

4.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os dados envolvidos no evento de gelatinização dos amidos estão na Tabela 11, as temperaturas de início, pico e conclusão do evento, além da entalpia de gelatinização foram observadas. Para os amidos de gengibre e inhame nativos, os valores e temperaturas envolvidos no processo e entalpia de gelatinização (15,31 e 15,38 J g⁻¹ respectivamente) estão de acordo com a literatura (TETCHI et al., 2007; VIEIRA; SARMENTO, 2008; HORNUNG et al., 2017; OLIVEIRA et al., 2018).

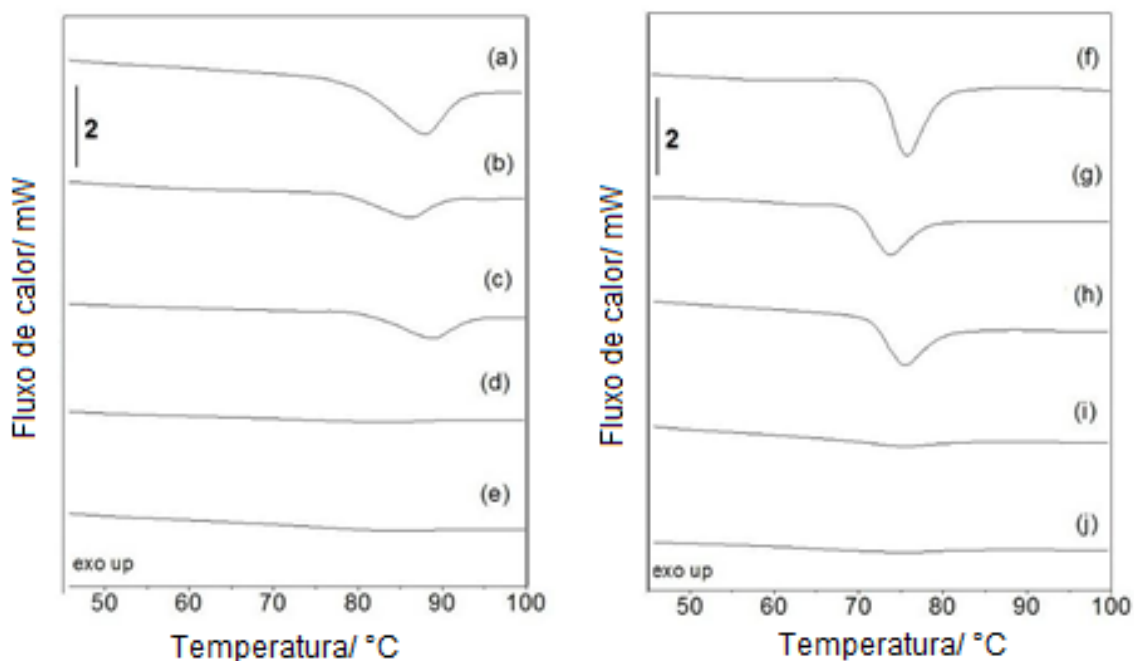
TABELA 11: Resultados de gelatinização das amostras: amidos de gengibre e de inhame nativos e adicionados de lactulose: (a) amido de gengibre nativo, (b) amido de gengibre adicionado de lactulose (8%), (c) amido de gengibre adicionado de lactulose (10%), (d) amido de gengibre adicionado de lactulose em moinho (8%), (e) amido de gengibre adicionado de lactulose em moinho (10%), (f) amido de inhame nativo, (g) amido de inhame adicionado de lactulose (8%), (h) amido de inhame adicionado de lactulose (10%), (i) amido de inhame adicionado de lactulose em moinho (8%) e (j) amido de inhame adicionado de lactulose em moinho (10%).

DSC Gelatinização					
Amostra	T ₀ (°C)	T _p (°C)	T _c (°C)	ΔT (°C)	ΔH (J g ⁻¹)
(a)	79,61±0,28 ^a	88,36±0,49 ^a	95,61±0,29 ^a	16±0,01 ^b	15,31±0,17 ^a
(b)	79,35±0,48 ^a	87,34±0,18 ^b	91,78±0,23 ^c	12,43±0,68 ^c	8,27±0,11 ^c
(c)	79,77±0,22 ^a	86,61±0,19 ^b	93,22±0,31 ^b	13,45±0,08 ^c	10,38±0,9 ^b
(d)	73,66±0,29 ^b	83,33±0,23 ^c	93,18±0,31 ^b	19,52±0,01 ^a	1,24±0,12 ^e
(e)	71,71±0,37 ^c	83,62±0,32 ^c	90,73±0,5 ^d	19,02±0,13 ^a	1,99±0,03 ^d
Amostra	T ₀ (°C)	T _p (°C)	T _c (°C)	ΔT (°C)	ΔH (J g ⁻¹)
(f)	72,52±0,1 ^a	75,63±0,18 ^a	85,23±0,19 ^a	12,7±0,09 ^c	15,38±0,27 ^a
(g)	71,36±0,19 ^b	74,63±0,29 ^c	82,34±0,05 ^c	10,98±0,18 ^d	10,23±0,17 ^c
(h)	71,68±0,28 ^b	75,18±0,06 ^{ab}	83,18±0,03 ^b	11,5±0,23 ^d	11,63±0,23 ^b
(i)	68,37±0,08 ^c	75,47±0,18 ^a	82,43±0,22 ^c	14,06±0,14 ^b	1,77±0,1 ^d
(j)	62,54±0,09 ^d	74,61±0,33 ^{bc}	81,25±0,13 ^d	18,71±0,05 ^a	2,11±0,19 ^d

(*) T₀ temperatura inicial, T_p temperatura de pico, T_c temperatura de conclusão, ΔH_{gel} entalpia de gelatinização. Valores que possuem a mesma letra na mesma coluna, relacionados à mesma amostra, não possuem diferença significativa pelo Teste de Tukey (p < 0,01).

Houve um decréscimo nas temperaturas de início do evento após a adição da lactulose através dos dois métodos estudados, na adição do prebiótico no moinho este decréscimo foi mais acentuado, assim como a temperatura de conclusão que diminuiu nos dois métodos, para os dois amidos estudados. A Figura 23 mostra, nas curvas DSC, que os eventos endotérmicos são visíveis para amostras que não foram submetidas ao processo de moagem, assim como no trabalho de Moraes, Alves e Franco (2013) e Oliveira et al. (2018).

FIGURA 23: curvas de gelatinização das amostras: lactulose, amidos de gengibre e de inhame nativos e adicionados de lactulose: (a) amido de gengibre nativo, (b) amido de gengibre adicionado de lactulose (8%), (c) amido de gengibre adicionado de lactulose (10%), (d) amido de gengibre adicionado de lactulose em moinho (8%), (e) amido de gengibre adicionado de lactulose em moinho (10%), (f) amido de inhame nativo, (g) amido de inhame adicionado de lactulose (8%), (h) amido de inhame adicionado de lactulose (10%), (i) amido de inhame adicionado de lactulose em moinho (8%) e (j) amido de inhame adicionado de lactulose em moinho (10%).



A presença de lactulose nos dois amidos fez com que a entalpia de gelatinização diminuísse no geral, nos dois processos de adição. Considerando os métodos estudados de adicionar o prebiótico nos amidos, observou-se que a maior concentração de lactulose resultou em uma maior entalpia envolvida no processo, embora as amostras que passaram pelo processo mecânico apresentaram uma drástica diminuição desse valor, como já observado em estudo anterior (ALVES; FRANCO, 2013; OLIVEIRA et al., 2018).

O decréscimo na entalpia da gelatinização está relacionada à diminuição da cristalinidade relativa que ocorre com o amido após passar pelo processo de moagem. Durante a moagem é atribuída uma alta resistência mecânica, que provê mudanças na organização da amilopectina e da amilose, e a estrutura semi-cristalina dos amidos nativos se torna amorfa (ROA et al., 2014).

4.3.3 Difractometria de Raios X (DRX)

Os principais picos observados nos difratogramas para os amidos de gengibre e inhame foram 14,78; 17,08; 22,88 e 5,4; 16,76; 19,32 e 22,4, respectivamente. Isso lhes confere um padrão de difração tipo A para o amido de gengibre nativo e tipo C para o amido de inhame, como o que também foi obtido por Hornung et al. (2016) e Zhang et al. (2009). A lactulose apresentou estrutura cristalina, com os principais picos em 9,18, 13,03, 16,92, 17,6, 18,31, 20,58 e 21,92 °, bem como o descrito anteriormente por Bisinella et al. (2017).

Os principais picos dos amidos que passaram pelo moinho de bolas para a adição da lactulose foram substituídos pelos picos da própria lactulose, e no processo de adição em água os picos do prebiótico foram apenas somados aos dos amidos.

A cristalinidade relativa (Tabela 12) dos amidos nativos foi 29,56 e 27,6 % para o de gengibre e inhame, respectivamente; valores estes que estão de acordo com outros trabalhos (OTEGBAYO, OGUNIYAN e AKINWUMI, 2014; HORNUNG et al., 2016; KUK et al., 2017). Quando o prebiótico foi adicionado em menor concentração aos amidos apenas homogeneizando-os, a cristalinidade relativa das amostras ficou estatisticamente igual.

Na adição mecânica em moinho, pode-se observar que a cristalinidade relativa diminuiu em relação aos amidos nativos, no entanto, a mesma foi maior para a maior concentração estudada. Neste tipo de processo o valor da cristalinidade relativa diminuiu devido ao atrito pelo qual os amidos passam transformam as regiões semicristalinas em amorfas.

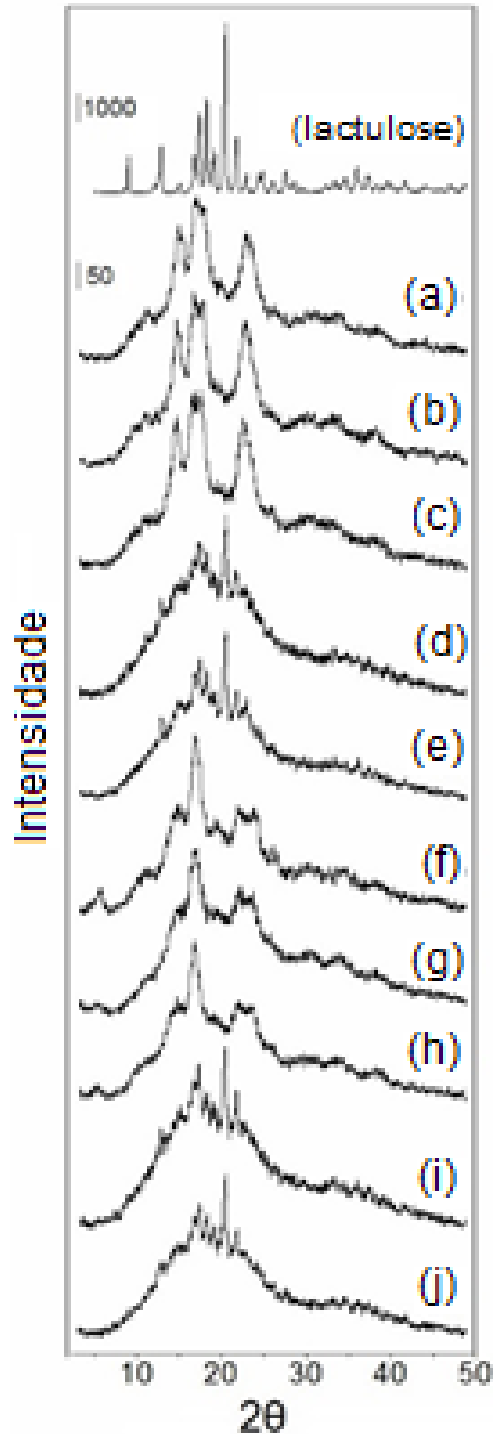
TABELA 12: Cristalinidade relativa das amostras: lactulose, amidos de gengibre e de inhame nativos e adicionados de lactulose: (a) amido de gengibre nativo, (b) amido de gengibre adicionado de lactulose (8%), (c) amido de gengibre adicionado de lactulose (10%), (d) amido de gengibre adicionado de lactulose em moinho (8%), (e) amido de gengibre adicionado de lactulose em moinho (10%), (f) amido de inhame nativo, (g) amido de inhame adicionado de lactulose (8%), (h) amido de inhame adicionado de lactulose (10%), (i) amido de inhame adicionado de lactulose em moinho (8%) e (j) amido de inhame adicionado de lactulose em moinho (10%).

Amostra	CR (%)
(a)	29.56±0,5 ^b
(b)	29.05±0,24 ^b
(c)	29.95±0,48 ^b
(d)	16.91±0,21 ^d
(e)	19.15±0,11 ^c
(f)	27.6±0,25 ^b
(g)	27.35±0,33 ^b
(h)	27.95±0,28 ^b
(i)	17.79±0,29 ^d
(j)	20.33±0,97 ^c

(*) CR- cristalinidade relativa, Valores que possuem a mesma letra na mesma coluna, relacionados à mesma amostra e à lactulose, não possuem diferença significativa pelo Teste de Tukey ($p < 0,001$).

A Figura 24 mostra claramente que os picos nas amostras que passaram pelo moinho existem devido à presença de lactulose, uma vez que os amidos passam do estado semicristalino para amorfo após serem moídos. As amostras moídas perderam sua estrutura cristalina devido às altas energias empregadas no moinho. A trituração abrasiva é capaz de romper as regiões cristalinas dos grânulos, alterando suas características tecnológicas, como a possibilidade de dissolução do amido em água fria (ROA et al., 2014; SHI et al., 2015).

FIGURA 24: Difratoogramas das amostras: lactulose, amidos de gengibre e de inhame nativos e adicionados de lactulose: (a) amido de gengibre nativo, (b) amido de gengibre fisicamente adicionado (8%), (c) amido de gengibre fisicamente adicionado (10%), (d) amido de gengibre adicionado mecanicamente (8%), (e) amido de gengibre adicionado mecanicamente (10%), (f) amido de inhame nativo, (g) amido de inhame fisicamente adicionado (8%), (h) amido de inhame fisicamente adicionado (10%), (i) amido de inhame mecanicamente adicionado (8%) e (j) amido de inhame mecanicamente adicionado (10%).



Embora tenha havido um decréscimo na cristalinidade relativa dessas amostras, o valor foi superior ao encontrado no estudo de Oliveira et al. (2018), uma vez que a cristalinidade percebida se deve à presença de lactulose.

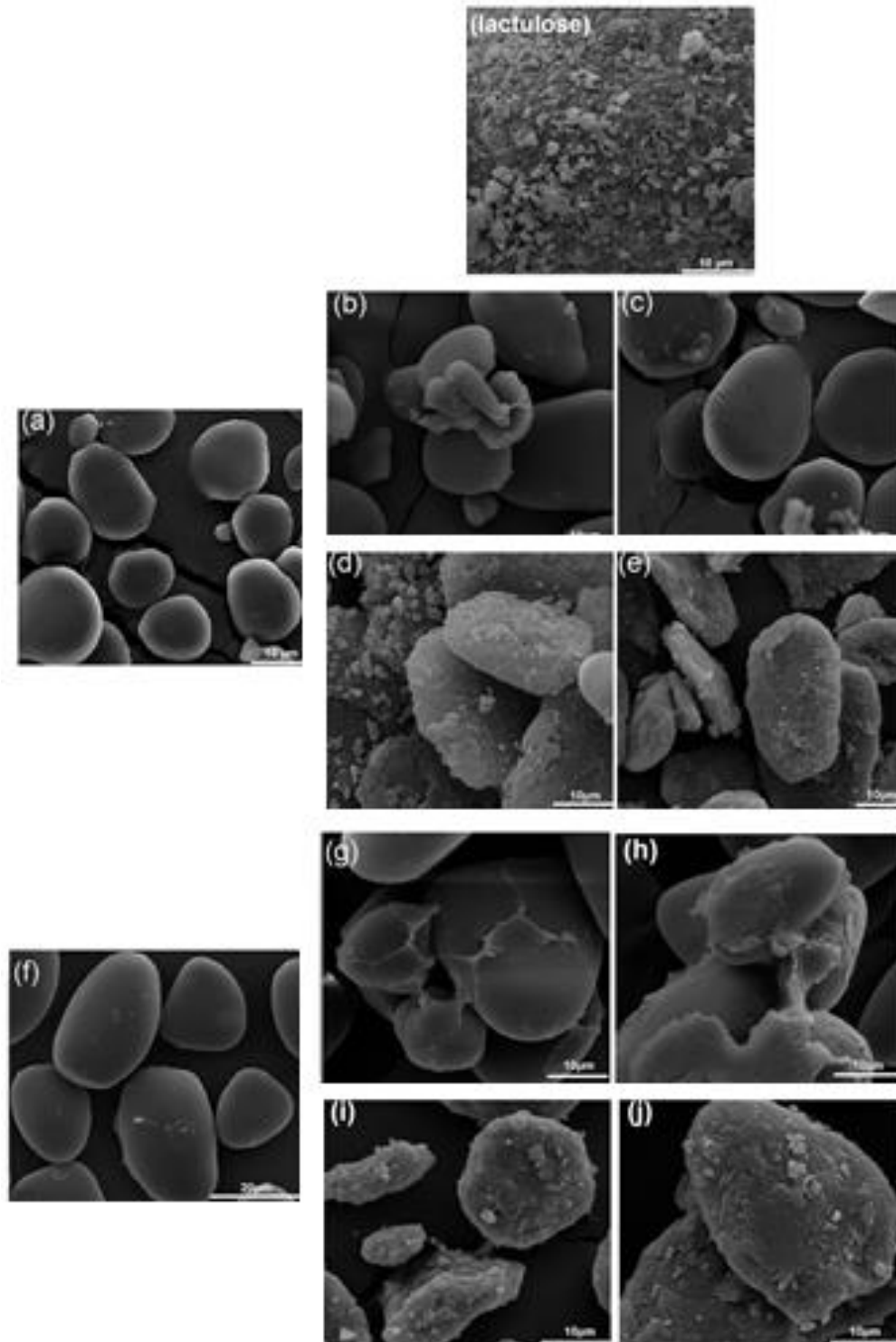
4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)

Os grânulos de amido de gengibre geralmente têm uma forma oval ou de disco, com um diâmetro variando de 17,7 a 39,7 μm , sendo classificados como grânulos médios ou grandes (TETCHI et al., 2007; MADENENI et al., 2011; KUK et al., 2017). Já os amidos de tubérculos geralmente têm grânulos ovais, elipsoidais ou esféricos e são de tamanho grande (OTEGBAYO; OGUNIYAN; AKINWUMI, 2014; ZHU, 2015).

O tamanho dos grânulos de amido de inhame nativo foi $32,5 \pm 5,32 \mu\text{m}$ e amido de gengibre nativo foi $22,13 \pm 3,17 \mu\text{m}$, estando de acordo com a literatura (ZHANG et al., 2012; HORNUNG et al., 2017). Os grânulos dos amidos estudados não mudaram de tamanho após a adição de lactulose através de homogeneização, como pode-se observar na Figura 25.

Entretanto, é notável a presença do prebiótico junto aos grânulos, principalmente nos amidos que passaram pelo moinho de bolas, visto que o processo de moagem faz com que a área superficial dos grânulos aumente assim como o poder de adsorção, o que facilitou a adesão do prebiótico junto aos amidos.

FIGURA 25: Micro-imagens das amostras: lactulose, amidos de gengibre e de inhame nativos e adicionados de lactulose: (a) amido de gengibre nativo, (b) amido de gengibre adicionado de lactulose (8%), (c) amido de gengibre adicionado de lactulose (10%), (d) amido de gengibre adicionado de lactulose em moinho (8%), (e) amido de gengibre adicionado de lactulose em moinho (10%), (f) amido de inhame nativo, (g) amido de inhame adicionado de lactulose (8%), (h) amido de inhame adicionado de lactulose (10%), (i) amido de inhame adicionado de lactulose em moinho (8%) e (j) amido de inhame adicionado de lactulose em moinho (10%).



A redução no tamanho dos grânulos de amido após a moagem lhe confere diferentes propriedades tecnológicas, como aumento da absorção de água e solubilidade (ROA et al., 2014). Além de facilitar a difusão e aumentar a suscetibilidade à hidrólise, a superfície de contato será aumentada (HE et al., 2014). A moagem abrasiva é capaz de romper as regiões cristalinas e até mesmo promover a ruptura do amido, permitindo a dissolução do amido em água fria. Outros autores complementam: o fresamento de esferas pode aumentar consideravelmente a porosidade do amido, induzindo a capacidade de adsorção do amido.

4.3.5 Espectroscopia na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

As bandas largas próximas a $3310\text{-}3485\text{ cm}^{-1}$ estão relacionadas à presença de deformação axial de O-H, geralmente associadas à presença de H_2O , sendo detectadas para todas as amostras avaliadas. A deformação axial ou estiramento assimétrico de H-C-H corresponde à absorção entre $2925\text{-}2937\text{ cm}^{-1}$, relacionada à presença de lipídeos (SANTOS et al., 2014). Os espectros podem ser observados na Figura 26.

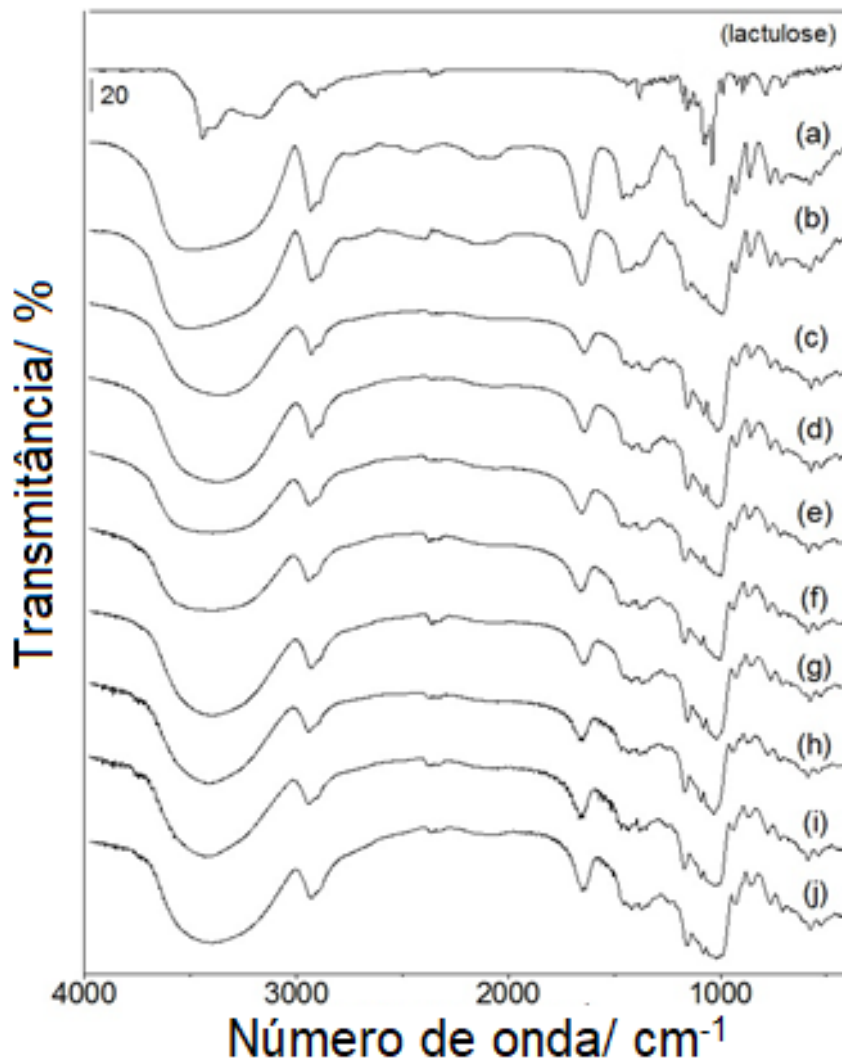
TABELA 13: Resultados experimentais de FTIR das amostras: lactulose, amidos de gengibre e de inhame nativos e adicionados de lactulose: (a) amido de gengibre nativo, (b) amido de gengibre adicionado de lactulose (8%), (c) amido de gengibre adicionado de lactulose (10%), (d) amido de gengibre adicionado de lactulose em moinho (8%), (e) amido de gengibre adicionado de lactulose em moinho (10%), (f) amido de inhame nativo, (g) amido de inhame adicionado de lactulose (8%), (h) amido de inhame adicionado de lactulose (10%), (i) amido de inhame adicionado de lactulose em moinho (8%) e (j) amido de inhame adicionado de lactulose em moinho (10%).

Número de onda (cm ⁻¹) identificado para cada amostra										Grupo funcional
(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)	(j)	
3485	3510	3360	3373	3389	3399	3396	3396	3414	3396	Deformação axial de O-H e N-H (assimétrica)
2934	2925	2937	2937	2929	2930	2929	2930	2930	2930	Estiramento C-H
2892	2895	2889	2883	2886	2878	2890	2895	2883	2883	Estiramento C-H ₂ (assimétrico)
	1779						1772	1772		Ester (C=O)
1647	1644	1649	1643	1651	1652	1645	1647	1652	1647	Deformação angular (OH); polipeptídeos e vibrações amídicas
1460	1463	1460	1463	1417	1418	1418	1417	1418	1417	C-O; C-H; H-C-H
1377	1380	1360	1369	1361	1361	1373	1373	1339	1370	
1236	1242	1242	1241	1240	1240	1242	1244	1242	1242	CH ₂ OH
1157	1149	1155	1155	1159	1161	1157	1157	1159	1159	C-O; C-C; C-O-H
1080	1088	1080	1082	1078	1082	1080	1080	1080	1080	C-O-C; C-O-H (ligações glicosídicas)
1015	1016	1016	1014	1017	991	1020	1018	1016	1016	
991	992	993	992	990	993	992	990	992	990	
858	855	860	864	860	860	858	860	858	858	
763	766	763	768	765	764	763	763	764	763	C-C-H; O-C-H; C-O-C
705	706	711	710	709	710	707	707	707	707	
572	574	575	578	575	577	576	576	577	576	
532	527	533	526	523	527	526	526	527	526	C-C-O; C-C-C

As bandas observadas na região próxima a 1652-1643 cm⁻¹ estão associadas à presença de proteínas, relacionadas às vibrações da amida I (devido à vibração do alongamento peptídico) e à amida II (ligações N-H e trechos de C – N), respectivamente. As bandas encontradas entre 1078 e 1159 cm⁻¹ para todas as

amostras, correspondem às vibrações glicosídicas C-O-C, bem como às vibrações do anel e estiramento dos grupos laterais (C-OH).

FIGURA 26: Espectros de FT-IR das amostras: lactulose, amidos de gengibre e de inhame nativos e adicionados de lactulose: (a) amido de gengibre nativo, (b) amido de gengibre adicionado de lactulose (8%), (c) amido de gengibre adicionado de lactulose (10%), (d) amido de gengibre adicionado de lactulose em moinho (8%), (e) amido de gengibre adicionado de lactulose em moinho (10%), (f) amido de inhame nativo, (g) amido de inhame adicionado de lactulose (8%), (h) amido de inhame adicionado de lactulose (10%), (i) amido de inhame adicionado de lactulose em moinho (8%) e (j) amido de inhame adicionado de lactulose em moinho (10%).



A banda próxima a $991\text{-}1018\text{ cm}^{-1}$ é associada à região amorfa do amido. Foram detectadas bandas em regiões abaixo de 1000 cm^{-1} , que são consideradas “fingerprints” (SANTOS et al., 2014) das moléculas de amido atribuídas às ligações C – O – C. As bandas entre $523\text{ e }993\text{ cm}^{-1}$ são relacionadas aos grupos funcionais: C – C – O; C – C – C; C – C – H; O – C – H; C-O-C.

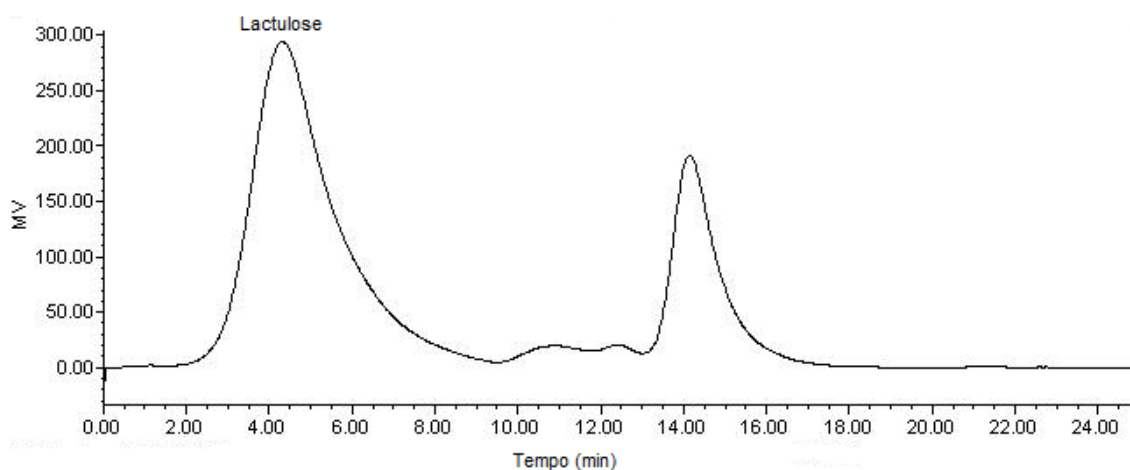
A lactulose apresentou as bandas: 3340 cm^{-1} associada ao OH do Álcool; 2958–2907 cm^{-1} atribuída ao estiramento CH e 1438 e 1382 cm^{-1} associada ao estiramento CH do alcano; 873 e 783 cm^{-1} associada a vibração do anel; 1074 e 1064 cm^{-1} atribuída ao estiramento do CO, estes dados estão de acordo com o encontrado por Majid e Madadlou^a (2016) e Bisinella et al. (2017). Acredita-se que devido a sobreposição de bandas não foi possível observar as bandas da lactulose nos amidos.

De acordo com Santos et al. (2014), as principais diferenças nos espectros de FTIR da lactulose podem ser observadas na chamada “região de impressão digital” de açúcares (1200-900 cm^{-1}), a faixa mais estreita nesta região pode ser explicada considerando a natureza estrutural mais simples deste açúcar, já que é um dissacarídeo com apenas uma ligação glicosídica. Os principais modos vibracionais que absorvem nesta região estão relacionados com a ligação glicosídica C-O-C, a δCOH e a $\nu\text{C-C}$. As bandas das amostras analisadas corresponderam às encontradas nos espectros da literatura (SILVERSTEIN; WEBSTER, 1998).

4.3.6 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

Para verificar a presença do prebiótico nos amidos estudados foi desenvolvida e otimizada uma metodologia por CLAE. A quantificação foi realizada usando a curva de calibração do padrão, cuja equação de regressão é $y = 2,51 \cdot 108x + 4,96 \cdot 105$ com $R^2 = 0,997$. A Figura 27 representa o perfil cromatográfico encontrado.

FIGURA 27 - Perfil cromatográfico da lactulose no amido de inhame.



A lactulose teve um tempo de retenção de 4,307 minutos (Figura 6), representando entre 0,20 e 0,26 g para os amidos que foram adicionados apenas por homogeneização em água e entre 4,86 e 5,38 g para os amidos que passaram pelo moinho de bolas em base seca, conforme pode-se observar na Tabela 14.

Tabela 14: Área dos picos de lactulose nas amostras de: (b) amido de gengibre adicionado de lactulose (8%), (c) amido de gengibre adicionado de lactulose (10%), (d) amido de gengibre adicionado de lactulose em moinho (8%), (e) amido de gengibre adicionado de lactulose em moinho (10%), (g) amido de inhame adicionado de lactulose (8%), (h) amido de inhame adicionado de lactulose (10%), (i) amido de inhame adicionado de lactulose em moinho (8%) e (j) amido de inhame adicionado de lactulose em moinho (10%).

Amostra	Área do pico de lactulose	Units (%)
(b)	3532652	0,26
(c)	2805047	0,2
(d)	57061818	4,22
(e)	64753474	4,86
(g)	60386682	2,25
(h)	3427136	0,26
(i)	65912797	4,96
(j)	71199626	5,28

A separação da lactulose nos amidos por CLAE como esperado, foi diretamente proporcional a concentração de lactulose utilizada para a adição, para os dois amidos. Não há na literatura científica trabalhos que reportem a adição de lactulose nos amidos de gengibre e inhame por homogeneização e através de processo mecânico em moinho de bolas.

4.4 CONCLUSÃO

A lactulose apresentou 4 perdas de massa, e os amidos nativos e adicionados 3 perdas, além disso, através da análise de TG/DTG observou-se um aumento na estabilidade térmica desses amidos. Já em relação às propriedades de gelatinização das amostras, tanto as temperaturas de início quanto às de conclusão dos eventos diminuíram para os amidos com o prebiótico. As entalpias tiveram seus valores diminuídos após a adição nos dois métodos, embora saiba-se que a reestruturação das cadeias de amilose e amilopectina ocorrida processo de moagem caracterize esta

diminuição, as maiores concentrações trabalhadas de adição da lactulose resultaram em valores levemente maiores.

Os principais picos verificados nos difratogramas dos amidos nativos caracterizaram o amidos de gengibre com padrão tipo A e o de inhame como C. Já os picos dos amidos com lactulose adicionada através de homogeneização notou-se apenas uma pequena soma com os da lactulose, e os picos perdidos após o processo mecânico foram substituídos pelos do prebiótico. Os valores de cristalinidade relativa das amostras que passaram pelo processo de mistura permaneceram estatisticamente iguais aos dos amidos nativos. E, na adição em moinho onde há a transformação da parte semi-cristalina dos grânulos em amorfa, as maiores concentrações do prebiótico resultaram em maiores valores de cristalinidade.

Os tamanhos e formas dos grânulos não sofreram alterações após os processos de adição de lactulose, entretanto, pode-se observar nas amostras moídas com o prebiótico que a interação foi mais eficiente pois este processo tende a aumentar a área de superfície dos grânulos e também o poder de adsorção dos mesmos. Nos espectros de FT-IR as bandas tanto da lactulose quanto dos amidos nativos foram as características, entretanto, nas amostras com adição do prebiótico não pôde-se notar alterações.

Considerando que o processo de moagem abrasiva causa nos grânulos de amido alterações responsáveis por melhoras tecnológicas para uso em determinados produtos alimentícios, a agregação de um prebiótico através da moagem, além destas alterações já conhecidas, pode conferir ao amido outras funções positivas, entre elas a de uso como um alimento funcional.

REFERÊNCIAS

- BET CD, CORDOBA PRADO, LP, RIBEIRO LS, SCHNITZLER E. Common vetch (*Vicia sativa*) as a new starch source: its thermal, rheological and structural properties after acid hydrolysis. **Food Biophysics**, v.11, p. 75-82, 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 heatmoisture treatment. **Food Chemistry**, v. 264, p. 435-442, 2018.
- BISINELLA, R. Z. B.; RIBEIRO, J. C. B.; OLIVEIRA, C. S. de; COLMAN, T. A. D.; SCHNITZLER, E.; MASSON, M. L. Some instrumental methods applied in food chemistry to characterise lactulose and lactobionic acid. **Food Chemistry**, v. 220, p.295-298, 2017.
- BRASIL. ANVISA. Agência nacional de Vigilância Sanitária. Lista de alegações de propriedade funcional aprovadas. 1999. Disponível em http://www.anvisa.gov.br/alimentos/comissoes/tecno_lista_alega. Consulta em 10/02/2019.
- CAMPELO, P. H.; FIGUEIREDO, J. de A.; DOMINGUES, R. Z.; FERNANDES, R. V. de B.; BOTREL, D. A.; BORGES, S.V. Use of prebiotic carbohydrate as wall material on lime essential oil microparticles. **Journal of Microencapsulation**, v.34, p.535–544, 2017.
- CRITTENDEN, R. G.; PLAYNE, M. J. Production, properties and applications of food-grade oligosaccharides. **Trends in Food Science & Technology**, v.7, n.11, p.353-361, 1996.
- FIGUEROA-GONZÁLEZ, I.; QUIJANO, G.; RAMIREZ, G.; CRUZ-GUERRERO, A. Probiotics and prebiotics – perspectives and challenges. **Journal of Science of Food and Agriculture**, v. 91, p. 1341-1348, 2011.
- GAGGIA, F.; MATTARELLI, P.; BIAVATI, B. Review Probiotics and prebiotics in animal feeding for safe food production. **International Journal of Food Microbiology**, v.141, p.15-28, 2010.
- HE, S.; QIN, Y.; WALID, E.; LI, L.; CUI, L.; MA, Y. Effect of ball-milling on the physicochemical properties of maize starch. **Biotechnology Reports**, v. 3, p. 54-59, 2014.
- HORNUNG, P. S.; CORDOBA, L. P.; LAZZAROTO, S. R. da; SCHNITZLER, E.; LAZZAROTO, M.; RIBANI, R. H. Brazilian Dioscoreaceas starches Thermal, structural and rheological properties compared to commercial starches. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 127, p.1869-1877, 2017.
- ITO, V. C., BET, C. D., WOJEICCHOWSKI, J. P., DEMIATE, I. M., SPOTO, M. H. F., SCHNITZLER, E., LACERDA, L. G. Effects of gamma radiation on the thermoanalytical, structural and pasting properties of black rice (*Oryza sativa* L.) flour. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 133, p. 529–537, 2018.

KLEMMER, K. J.; KORBER, D. R.; LOW, N. H.; NICKERSON, M. T. Pea protein-based capsules for probiotic and prebiotic delivery. **International Journal of Food Science and Technology**, v.46, p.2248–2256, 2011.

KUBIAKI, F. T.; FIGUEROA, A. M.; OLIVEIRA, C. S.; DEMIATE, I. M.; SCHNITZLER, E.; LACERDA, L. G. Effect of acid-alcoholic treatment on the thermal, structural and pasting characteristics of European chestnut (*Castanea sativa*, Mill) starch. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, p. 587-594, 2018.

KUK, R. S.; WAIGA, L. H.; OLIVEIRA, C. S. de; BET, C. D.; LACERDA, L. G.; SCHNITZLER, E. Thermal, structural and pasting properties of brazilian ginger (*Zingiber officinale Roscoe*) starch. **Ukrainian Food Journal**, v.6, p.675-685, 2017.

MAJID, N.; MADADLOU, A. Maillard conjugation of lactulose with potentially bioactive peptides. **Food Chemistry**, v. 192, p. 831-836, 2016.

MARQUES, P. T.; LIMA, A. M. F.; BIANCO, G.; LAURINDO, J. B.; BORSALI, F.; LE MEINS, J. F.; SOLDI, V. Thermal properties and stability of cassava starch films cross-linked with tetraethylene glycol diacrylate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p.726-773, 2006.

NOOSHKAM, M.; BABAZADEH, A.; JOOYANDEH, H. Lactulose: Properties, techno-functional food applications, and food grade delivery system. **Trends in Food Science & Technology**, v. 80, p. 23-34, 2018.

OLANO, A.; CORZO, N. Lactulose as a food ingredient. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.89, p.1987–1990, 2009.

OLIVEIRA, C.S.; WAIGA, L.H.; BET, C.D.; LACERDA, L.G.; COLMAN, T.A.D.; SCHNITZLER, E. Effect of ball milling on thermal, morphological and structural properties of starches from *Zingiber officinale* and *Dioscorea* sp. **Carpathian Journal of Food Science and Technology**, v. 10, p. 90-103, 2018.

PINEDA-GÓMEZ, P., ANGEL-GIL, N. C., VALENCIA-MUÑOZ, C., ROSALES-RIVERA, A., RODRIGUEZ- GARCÍA, M. E. Thermal degradation of starch sources: Green banana, potato, cassava, and corn – kinetic study by non-isothermal procedures. **Starch/ Stärke**, v. 66, p. 691–699, 2014

REN, G.; LI, D.; WANG, L.; ÖZKAN, N.; MAO, Z. Morphological properties and thermal analysis of micronized cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, p. 101-105, 2010.

ROA, D.F.; SANTAGAPITA, P.R.; BUERA, M.P.; TOLABA, M.P. Ball Milling of Amaranth starch-enriched fraction. Changes on particle size, starch crystallinity, and functionality as a function of milling energy. **Food Bioprocess Technology**, v. 7, p. 2723-2731, 2014.

RODRIGUES, A.; EMEJE, M. Recent applications of starch derivatives in nanodrug delivery. **Carbohydrate Polymers**, v.87, p.987-994, 2012.

SANTOS, M. I.; ARAÚJO-ANDRADE, C.; TYMCZYSZYN, E. E.; GÓMEZ-ZAVAGLIA, A. Determination of amorphous/rubbery states in freeze-dried prebiotic sugars using a combined approach of near-infrared spectroscopy and multivariate analysis. **Food Research International**, v. 64, p. 514-519, 2014.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos**. 1ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 1998.

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

VALCHEVA, R.; DIELEMAN, L. Prebiotics: Definition and protective Mechanisms. **Best Practice & Research Clinical Gastroenterology**, v.30, p.27-37, 2016.

WOTZKA, S. Y.; KREUZER, M.; MAIER, L.; MIRJAM, Z.; SCHLUMBERGER, M.; NGUYEN, B.; FOX, M.; POHL, D.; HEINRICH, H.; ROGLER, G.; BIEDERMANN, L.; SCHARL, M.; SUNAGAWA, S.; HARDT, W.; MISSELWITZ, B. Microbiota stability in healthy individuals after single-dose lactulose challenge—A randomized controlled study. **PLoS One**, v.13, p.1-25, 2018.

YASMIN, A.; BUTT, M. S.; AFZAAL, M.; BAAK, M.; NADEEM, M. T.; SHAHID, M. Z. Prebiotics, gut microbiota and metabolic risks: Unveiling the relationship. **Journal of Functional Foods**, v.17, p.189-201, 2015.

Zhang, L., Zuo, B., Wu, P., Wang, Y., Gao, W. Ultrasound effects on the acetylation of dioscorea starch from *Dioscorea zingiberensis* C.H Wright. **Chemical Engineering and Processing**, v. 54, p. 29-36, 2012.

ZHANG, L.; XIE, W.; ZHAO, X.; LIU, Y.; GAO, W. Study on the morphology, crystalline structure and thermal properties of yellow ginger starch acetates with different degrees of substitution. **Thermochimica Acta**, v. 495, p. 57-62, 2009.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho os amidos de gengibre (*Zingiber officinale*) e de inhame branco (*Dioscorea* sp) foram caracterizados, modificados fisicamente em moinho de bolas, adicionados do prebiótico lactulose através de dois métodos diferentes e a interação entre eles foi verificada.

Na caracterização dos amidos não convencionais observou-se que algumas de suas características diferiram das do amido de milho. Propriedades térmicas, morfológicas, estruturais e de pasta foram analisadas, podendo-se sugerir que estes amidos, ainda não explorados industrialmente, têm a possibilidade de serem utilizados devido às suas características tecnológicas.

A moagem abrasiva em moinho de bolas causou nos amidos alterações principalmente nas propriedades estruturais, transformando as regiões semi-cristalinas em amorfas e com consequências nas características de gelatinização dos amidos de gengibre e de inhame, com a diminuição da entalpia envolvida no processo, e aumento da estabilidade térmica dos mesmos.

A interação entre a lactulose e os amidos objeto deste estudo, pode ser verificada à partir das técnicas de verificação das propriedades térmicas, estruturais e morfológicas dos grânulos. Concluiu-se à partir das micro-imagens e da análise de cromatografia líquida que os métodos de adição do prebiótico nos amidos foi eficiente, principalmente no mecânico em moinho de bolas. A presença da lactulose junto ao método de moagem causa alterações positivas no amido, melhorando suas características tecnológicas e a possibilidade de uso com alegação funcional.

Considera-se, portanto, que os resultados obtidos nesta tese contribuem para o avanço científico sobre a caracterização dos amidos não convencionais de gengibre e de inhame, bem como a utilização da moagem abrasiva em moinho de bolas como método de modificação ambientalmente correta de amidos. Além do estudo da interação destes amidos com o prebiótico lactulose, para uma possível aplicação destes carboidratos como ingrediente funcional na indústria de alimentos.