

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA

Pró - Reitoria de Pesquisa e de Pós-Graduação

Programa de Pós-Graduação *Stricto sensu*

Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos

LUÍSA THOMAZ

**CARACTERIZAÇÃO DA DUPLA MODIFICAÇÃO FÍSICA EM PROPRIEDADES
TERMOANALÍTICAS, FÍSICO-QUÍMICAS, ESTRUTURAIS E DE
PASTA DA FRAÇÃO AMILÁCEA DE TARO (*Colocasia esculenta* L. SCHOTT)
ORGÂNICO**

Ponta Grossa

2018

LUÍSA THOMAZ

**CARACTERIZAÇÃO DA DUPLA MODIFICAÇÃO FÍSICA EM PROPRIEDADES
TERMOANALÍTICAS, FÍSICO-QUÍMICAS, ESTRUTURAIS E DE
PASTA DA FRAÇÃO AMILÁCEA DE TARO (*Colocasia esculenta* L. SCHOTT)
ORGÂNICO**

Dissertação apresentada como um dos requisitos para a obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

Orientador: Prof° Dr. Luiz Gustavo Lacerda.

Ponta Grossa

2018

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

Thomaz, Luísa
T465 Caracterização da dupla modificação física em propriedades termoanalíticas, físico-químicas, estruturais e de pasta da fração amilácea de taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) orgânico/ Luísa Thomaz. Ponta Grossa, 2018.
79f.

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

Orientador: Prof. Dr. Luiz Gustavo Lacerda.

1. Amido modificado. 2. Ultrassom.
3. Tratamento hidrotérmico. 4. Amido não convencional. I. Lacerda, Luiz Gustavo. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos. III. T.

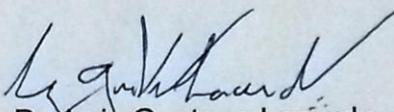
CDD: 664.2

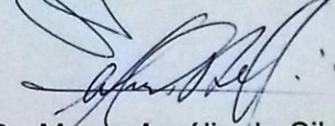
TERMO DE APROVAÇÃO

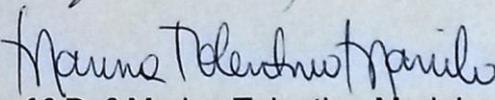
LUIZA THOMAZ

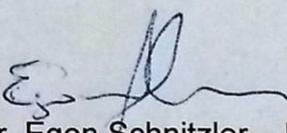
CARACTERIZAÇÃO DA DUPLA MODIFICAÇÃO FÍSICA EM PROPRIEDADES TERMOANALÍTICAS, FÍSICO-QUÍMICAS, ESTRUTURAIS E DE PASTA DA FRAÇÃO AMILÁCEA DE TARO (*Colocasia esculenta* L. SCHOTT) ORGÂNICO.

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

Orientador: 
Prof. Dr. Luiz Gustavo Lacerda – UEPG /PR


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


Prof.^a Dr.^a Marina Tolentino Marinho – UEPG /PR


Prof. Dr. Egon Schnitzler – UEPG /PR

Ponta Grossa, 09 de março de 2018.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e minha irmã, que mesmo indiretamente (ou a milhares de quilômetros de distância), me deram suporte e apoio sempre que precisei.

Aos amigos e parceiros de laboratório e de inúmeros cafés: Cris, Lucas, Débora, Laís, Camila, Kika e todo o grupo GETAFPQ.

Ao meu orientador Luiz Gustavo, pela ajuda, esclarecimento das minhas dúvidas e pela confiança no meu trabalho.

À banca examinadora que fez parte da minha qualificação, professora Marina e professor Egon, pelas considerações que possibilitaram um melhor resultado do trabalho.

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

Ao Complexo de Laboratórios Multiusuários e equipe pelas análises realizadas.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa e ao Centro Técnico de Alimentos pela infra-estrutura e equipe.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

ΕΠΙΓΡΑΦΕ

If it doesn't challenge you, it won't change you. Be brave.

RESUMO

O taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) é um tubérculo que apresenta até 80 % de material amiláceo em sua composição (base seca), possuindo grânulos pequenos, medindo de 1 μm a 6 μm , enquanto que outras fontes chegam a 100 μm . Amidos nativos podem apresentar limitações tecnológicas e, portanto, modificações físicas, químicas e biológicas são realizadas para ampliar a gama de sua utilização. Neste estudo foi utilizado o amido de taro orgânico, o qual foi modificado por tratamento hidrotérmico (HMT) a partir da variação do teor de umidade (13, 19 e 25 %) e tempo (45, 60 e 75 min), mantendo fixa a temperatura (120 °C). Após esses tratamentos foi aplicado o ultrassom em todas as amostras durante 30 min e amplitude de 60 % (frequência fixa de 20 kHz). Para avaliação e caracterização da amostra nativa e das modificadas foram obtidas imagens por microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (MEV/FEG), as propriedades de pasta por viscoamilografia (RVA), decomposição térmica por termogravimetria (TG), evento de gelatinização por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e padrão de cristalinidade por difratometria de raios X (DRX). Houve alteração significativa na cristalinidade relativa, variando de 26,9 % a 32,7 %. O perfil de pasta obteve redução em todos os parâmetros de viscosidade e, no evento de gelatinização, foi observado um aumento de entalpia para todas as condições de HMT, chegando a 14,88 J/g (amostra nativa: 9,45 J/g), além de um alargamento do pico, sugerindo uma maior estabilidade frente ao aquecimento. Devido a esta característica, estudos sugerem aplicação do amido hidrotermicamente tratado em produtos enlatados e congelados. As amostras duplamente modificadas promoveram um encurtamento do evento de gelatinização e redução da entalpia, tendo como menor valor 4,1 J/g; tais resultados ocorreram devido a maior hidratação e menor inchamento do grânulo, o que sugere uma boa dispersibilidade, com possível aplicação em filmes biodegradáveis.

Palavras-chave: Amido modificado, ultrassom, tratamento hidrotérmico, amido não convencional.

ABSTRACT

Taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) is a tuber that possesses up to 80% of starchy material in its composition (dry basis) and the size of its granules ranges from 1 μm to 6 μm , while other fonts may have granules up to 100 μm . Native starches can present technological processing limitations, and thus, physical, chemical and biological modifications are performed to improve its application range. In this study, organic taro starch was modified by heat-moisture treatment (HMT), with different moisture levels (13, 19 and 25%) and different time intervals (45, 60 and 75 min). All treatments were performed at 120 °C followed by ultrasound (US) for dual modification. The US was applied for 30 min and 60% of amplitude, at a fixed frequency of 20 kHz, for all samples. The morphology of the native and modified samples were evaluated by scanning electron microscopy (SEM), the pasting properties by viscoamilography (RVA), the gelatinization event by differential scanning calorimeter (DSC) and cristallinity pattern by X-ray difratometry. The major differences where in the relative cristallinity that increased from 26.9% to 32.7%. Additionally, the pasting profile showed a decrease in all parameters. The gelatinization showed an enthalpy increase for all HMT-modified samples, up to 14.88 J/g (native sample: 9.45 J/g). Moreover, a peak broadening was observed, suggesting higher heating stability. Due to this, previous studies suggest that HMT starch can be used in canned and frozen food. The dual modified samples resulted in gelatinization shortening and had a decrease in enthalpy, reaching 4.1 J/g at the minimum. This is due to the higher hydration and lower swelling power of the granule, which indicates a good dispersibility. This gives the taro potential to be used in biodegradable films.

Keywords: modified starch, ultrasound, heat-moisture treatment, non-convetional starch.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Modificações em amidos, suas propriedades e possíveis aplicações.....	26
Tabela 2 - Parâmetros de tempo e umidade do tratamento hidrotérmico.	40
Tabela 3 - Rendimento da extração de amido a partir de farinha de taro.	45
Tabela 4 - Composição centesimal da farinha e amido de taro.....	46
Tabela 5 - Dados da viscoamilografia de amido de taro nativo, modificado por HMT e duplamente modificado (HMT e ultrassom).....	54
Tabela 6 - Termogravimetria da amostra nativa e amostras modificadas por HMT e HMT e US.....	57
Tabela 7 - Dados das curvas DSC do amido nativo, modificados por HMT, US e duplamente modificados (HMT e US).	61

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Rendimento de extração.....	38
Equação 2 - Massa de amido ser aferida em base úmida.....	41
Equação 3 - Cristalinidade relativa.....	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Taro inteiro (a) e descascado (b).	19
Figura 2 - Estrutura parcial da amilose.....	21
Figura 3 - Representação parcial estrutura da amilopectina.	22
Figura 4 - Fluxograma do processo de extração de amido.	24
Figura 5 - Representação de uma curva RVA.....	33
Figura 6 - Fluxograma de extração de amido de taro a partir de farinha de taro.	39
Figura 7 - MEV/FEG dos grânulos de amido de taro nativo.	47
Figura 8 - MEV/FEG dos amidos de taro modificados por US.	47
Figura 9 - MEV/FEG dos amidos de taro modificados por HMT com aumento de 5 mil vezes.	48
Figura 10 - MEV/FEG dos amidos de taro modificados duplamente.	49
Figura 11 - Viscoamilograma do amido nativo de taro.	51
Figura 13 - Curvas DSC das amostras modificadas.....	59
Figura 14 - Difractometria de raios X da amostra de amido nativo.	64
Figura 15 - Difractometria de raios X das amostras modificadas.	66

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVO GERAL	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	REVISÃO	18
3.1	ALIMENTOS ORGÂNICOS	18
3.2	TARO	18
3.3	AMIDO	19
3.4	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AMIDO	21
3.4.1	Amilose	21
3.4.2	Amilopectina	22
3.5	AMIDO DE TARO (<i>Colocasia esculenta</i> L. Schott)	25
3.6	DIFERENTES APLICAÇÕES DO AMIDO	23
3.8	PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE	32
3.8.1	Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (MEV/FEG)	32
3.8.2	Viscoamilografia (RVA)	32
3.8.3	Técnicas Termoanalíticas	34
3.8.3.1	Termogravimetria (TG)	34
3.8.3.2	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	35
3.8.4	Difratometria de raios X	37
4	MATERIAL E MÉTODOS	38
4.1	MATERIAL	38
4.1.1	Matéria-prima	38
4.2	MÉTODOS	38
4.2.1	Obtenção do amido de taro	38

4.2.2	Composição centesimal da farinha e do amido	40
4.2.3	Tratamento Hidrotérmico (HMT)	40
4.2.4	Ultrassom (US)	41
4.2.5	Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (MEV/FEG)	42
4.2.6	Viscoamilografia (RVA)	42
4.2.7	Técnicas termoanalíticas	43
4.2.7.1	Termogravimetria (TG)	43
4.2.7.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	43
4.2.8	Difratometria de raios X	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1	OBTENÇÃO DO AMIDO	45
5.2	COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DA FARINHA E DO AMIDO	46
5.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM EMISSÃO DE CAMPO (MEV/FEG)	46
5.4	VISCOAMILOGRAFIA	51
5.5	ANÁLISE TÉRMICA	56
5.5.1.1	Termogravimetria (TG)	56
5.5.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	59
5.6	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	64
6	CONCLUSÃO	67
7	REFERÊNCIAS	68

1 INTRODUÇÃO

Amidos são largamente utilizados em diversas indústrias, como a alimentícia, a farmacêutica e a cosmética. Devido à sua ampla aplicação, é de suma importância obter sua caracterização, para que haja um direcionamento para sua utilização e processamento. Com o conhecimento do comportamento tecnológico da fonte amilácea, podem ser realizadas modificações, objetivando a ampliação e diversificação das possibilidades de aplicação, conferindo características mais versáteis e propriedades físico-químicas distintas em relação à fonte nativa.

O taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) é um tubérculo, classificado como uma fonte não convencional de amido, apresentando um número restrito de estudos que elucidam suas características e aplicações. Alimentos ricos em amido, tais como cereais, raízes e tubérculos, geralmente são submetidos ao aquecimento para, então, serem consumidos, ou ainda passam por variações de temperatura durante processamentos industriais. Por esse motivo, é de grande importância o conhecimento do comportamento dos mesmos frente ao tratamento térmico, assim como suas características morfológicas quando são submetidos a tais modificações.

As modificações podem ser químicas, físicas, biológicas, ou, ainda, combinadas. Porém, em se tratando do uso em alimentos, a modificação física é interessante e desejável, pois resulta em um material seguro e sem resíduos químicos, não necessitando da identificação do amido como “modificado” no rótulo do produto, o que pode ser atraente aos olhos do consumidor final. Tendo em vista o mercado de produtos orgânicos que vem crescendo e absorvendo cada vez mais pessoas interessadas em um alimento livre de agrotóxicos e de modificações genéticas, um amido orgânico modificado fisicamente surge como uma alternativa, uma vez que, mesmo após modificação, mantém essa classificação (BEMILLER e HUBER, 2015; DU et al, 2017).

Entre os métodos de modificação física estão o tratamento hidrotérmico (HMT) e o ultrassom (US), sendo o HMT um método no qual utiliza-se teores limitados umidade combinados a uma variação de temperatura, o que modifica o amido sem a substancial destruição de sua estrutura granular, modificando

internamente a estrutura dos grânulos; e o US, que consiste na aplicação de ondas ultrassônicas (de frequência acima de 16 kHz) no amido; pode ocasionar diversas alterações no grânulo, tais como: fissura, poros e rompimento, o que pode favorecer a aplicação do amido como agente encapsulante e estabilizante (atuando na interface entre misturas), por exemplo.

O presente estudo objetiva a caracterização termo analítica, físico química e de propriedades de pasta da fração amilácea do taro orgânico nativo, bem como do amido modificado por HMT e duplamente modificado (HMT+US).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Caracterizar a fração amilácea do taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) orgânico nativo e de amostras submetidas ao tratamento hidrotérmico e ultrassom sob diferentes parâmetros.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Promover o isolamento da fração amilácea em um processo no qual não se utilizam insumos e/ou reagentes químicos, de forma a se manter o apelo orgânico;
- Verificar a morfologia dos grânulos de amido de taro a partir de microscopia eletrônica de varredura antes e após os tratamentos;
- Obter um perfil de empastamento por meio de viscoamilografia (RVA) das amostras de amido nativo e de amido modificado;
- Obter dados de estabilidade térmica e decomposição térmica, por meio de termogravimetria, e determinar parâmetros relativos ao processo de gelatinização das amostras nativa e modificadas;
- Determinar o perfil cristalográfico das amostras nativa e modificadas por meio de técnicas de difratometria de raios X.

3 REVISÃO

3.1 ALIMENTOS ORGÂNICOS

No Brasil, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) é o órgão responsável pela regulamentação dos alimentos e produtos orgânicos. O Decreto nº 6323 regulamenta a comercialização, trazendo definições quanto à: acreditação, auditoria de credenciamento, certificação orgânica, credenciamento, escopo, extrativismo sustentável, entre outras. Além dessas definições, determina as diretrizes a serem seguidas desde as relações de trabalho e produção, até a comercialização e distribuição dos alimentos (MAPA, 2007). Ainda de acordo com a legislação brasileira de orgânicos, determinada pelo MAPA,

[Produtos orgânicos são aqueles] In natura ou processados, obtidos em um sistema orgânico de produção agropecuária ou oriundo de processo extrativista sustentável e não prejudicial ao ecossistema local [...] os produtos orgânicos deverão ser certificados por organismos credenciados no Ministério da Agricultura, sendo dispensados da certificação somente aqueles produzidos por agricultores familiares que fazem parte de organizações de controle social cadastradas no MAPA, que comercializam exclusivamente em venda direta aos consumidores.

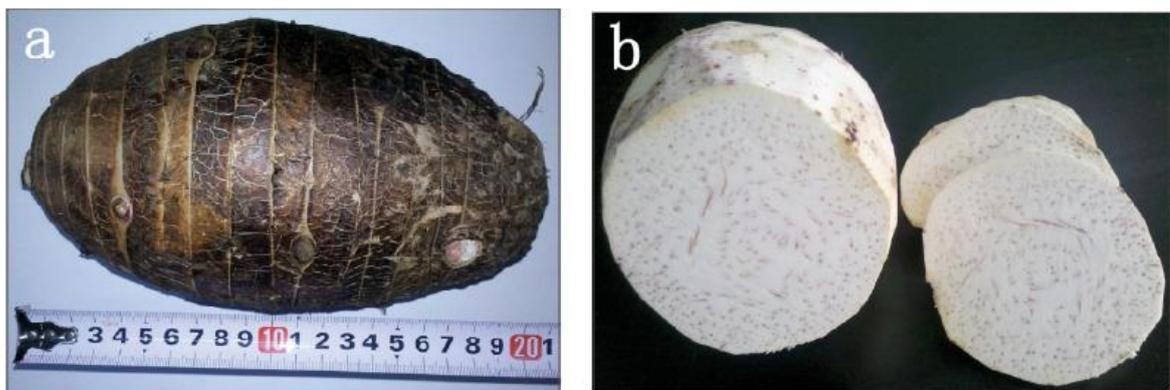
Sob aspectos mundiais de produção, de acordo com Brantsæter et al. (2017), o mercado de alimentos orgânicos vem crescendo em todos os países do mundo, sendo sua venda concentrada na América de Norte e Europa, com mais de 90 % da quantidade total vendida mundialmente em 2016. Já os países com maiores valores de arrecadação em venda no varejo, no ano de 2014, foram: Estados Unidos, Alemanha, França, China, Canadá e Reino Unido. Devido ao aumento da demanda por orgânicos, com o crescente interesse do consumidor, há diversos estudos que objetivam identificar os motivos de compra e o perfil dos consumidores que buscam esses produtos.

3.2 TARO

O taro, *Colocasia esculenta* L. Schott, representado na Figura 1, é um tubérculo amiláceo da família *Araceae*, que se desenvolve em regiões tropicais e

subtropicais, sendo que na Ásia, África, América Central e Ilhas do Pacífico, o taro é a principal fonte energética para cerca de 500 milhões de pessoas. Depois dos cereais e legumes, os tubérculos são considerados os terceiros mais importantes alimentos de primeira necessidade. De acordo com dados da FAO (2014), a região da África concentra 72.2 % do total da produção de 2014 e, neste mesmo ano, o maior volume de produção foi da Nigéria, com produção superior a 3.2 milhões de toneladas de taro (SIMSEK; EL, 2015; SUKHIJA; SINGH; RIAR, 2016).

Figura 1 - Taro inteiro (a) e descascado (b).



Fonte: Zeng et al. (2014).

O taro é uma fonte rica em carboidratos de rápida digestão, possuindo, em média, de 22 a 40 % de amido em base úmida, e, em base seca, estima-se de 70 a 80 % de amido em sua composição (peso). Estima-se uma média de 30 % de perda durante a estocagem pós-colheita do taro devido ao seu alto teor de umidade, o que faz com que haja a necessidade do processamento do tubérculo para redução de perdas e acréscimo de sua vida de prateleira, além de aumentar seu valor agregado. Diversos produtos podem ser obtidos a partir de sua industrialização e os mais comuns são a produção de chips, farinha e o próprio amido isolado (ABOUBAKAR; SCHER; MBOFUNG, 2007).

3.3AMIDO

Amido é um polissacarídeo presente como substância de reserva em vários alimentos de origem vegetal, como em raízes, tubérculos, e cereais. O amido é

constituído majoritariamente de duas macromoléculas: amilose e amilopectina; e a proporção das mesmas varia de acordo com a origem botânica dos amidos. A relação entre amilose e amilopectina, confere diferentes perfis e propriedades ao amido, essa relação define características como: cristalinidade, polimorfismo, digestibilidade, comportamentos reológicos e térmicos. O amido pode ser classificado de acordo com seu conteúdo de amilose em: “ceroso”, quando contém menos de 15 % de amilose, “regular”, quando apresenta de 20 a 30 % de amilose, e “alta amilose” quando apresenta mais de 40 % de amilose em sua composição (TESTER; KARKALAS; QI, 2004; WANG et al., 2016).

O amido é considerado um polímero semicristalino, ou seja, possui regiões amorfas e semicristalinas e cristalinas em sua estrutura, onde a amilose e a amilopectina agregadas formam os grânulos de amido, esta conformação, além da proporção entre as frações, determina o formato e as propriedades de cada fonte amilácea, variando de acordo com a origem botânica. As regiões cristalinas são formadas por cadeias ramificadas de amilopectina intercaladas com regiões amorfas, e as regiões semicristalinas são compostas tanto por cadeias ramificadas quanto lineares. Com relação à morfologia, a dimensão do grânulo de amido varia de acordo com sua fonte botânica, sendo que o formato do grânulo pode ser regular ou irregular e seu diâmetro pode variar de 1 μm a 100 μm . Os grânulos de amido são geralmente insolúveis em água, solubilizando-se fracamente em água fria. (ZAVAREZE; DIAS, 2011).

Amidos têm importância devido à sua vasta possibilidade de utilização industrial, à sua variabilidade de acordo com a fonte botânica, suas características intrínsecas e características após modificação. Assim, há um grande número de estudos publicados envolvendo fontes de amido, com enfoque em, por exemplo, caracterização deste biopolímero a partir de fontes botânicas diferenciadas submetido à modificações, com objetivo de se obter diferentes características para ampliar sua aplicabilidade. Na indústria, o amido pode ser aplicado como estabilizante, espessante, emulsificante, agente geleificante, base para produção de embalagens comestíveis e filmes biodegradáveis, por exemplo (SUKHIJA; SINGH; RIAR, 2016).

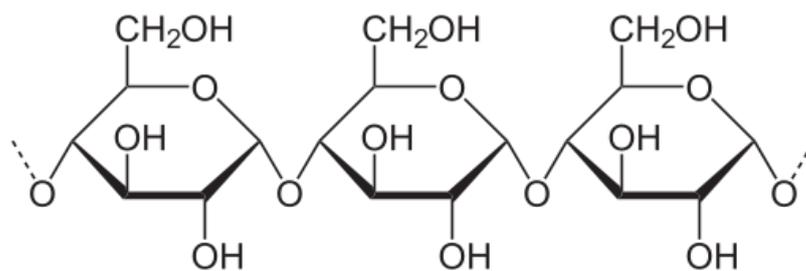
3.4 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AMIDO

O amido é composto principalmente por frações de amilose e amilopectina, e sua funcionalidade está relacionada com a proporção desses dois componentes e também com a organização interna à estrutura granular do amido. As regiões amorfas são mais suscetíveis a ataques enzimáticos e à absorção de água em temperaturas abaixo da de gelatinização, sendo regiões menos densas e organizadas em relação às regiões cristalinas (LIU, 2005; ZAVAREZE et al., 2011).

3.4.1 Amilose

A amilose, representada na Figura 2, tem estrutura essencialmente linear, e é formada por unidades de glicose ligadas entre si por meio de ligações -1,4; sua massa molecular é de aproximadamente 1×10^6 g/mol e é encontrada em regiões amorfas e semicristalinas do grânulo de amido (ZAVAREZE; DIAS, 2011; ZOU et al., 2012).

Figura 2 - Estrutura parcial da amilose.



Fonte: Cornell, 2004.

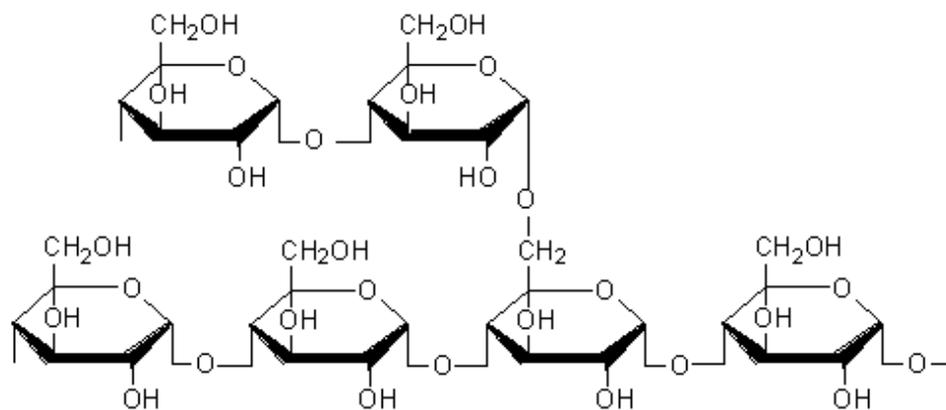
A amilose apresenta estrutura helicoidal em alfa-hélice com átomos de hidrogênio em seu interior, o que torna a molécula hidrofóbica, porém, capaz de formar complexos com outros compostos, como ácidos graxos e alcoóis, e no exterior da molécula há grupos hidroxil. De acordo com BeMiller (2011), complexos formados com lipídeos e emulsificantes podem alterar a temperatura de gelatinização, a textura, o perfil de viscosidade de pasta e o perfil da retrogradação.

Há diversos estudos que relacionam digestibilidade de amidos com seus conteúdos de amilose, porém, além disso, os componentes minoritários tais como proteínas e lipídeos, podem formar complexos com a amilose, o que também pode alterar a digestibilidade e outras propriedades do amido (SYAHARIZA et al., 2013).

3.4.2 Amilopectina

A amilopectina, representada na Figura 3, forma uma estrutura altamente ramificada, suas ramificações são agrupadas e ocorrem em duplas hélices.

Figura 3 - Representação parcial estrutura da amilopectina.



Fonte: CORNELL, 2004.

Sua cadeia possui apenas terminais redutores, com cadeias formadas por ligações glicosídicas alfa-1,4 e por ligações alfa-1,6. Em relação à massa molecular, a amilopectina possui, em média, massa de 1×10^8 g/mol, sendo muito maior que a molécula de amilose (ZOU et al., 2012). A amilopectina está presente em todos os amidos, nas fontes amiláceas mais comuns, e a estrutura ramificada representa cerca de 75 % do amido (FENNEMA, 2000).

De acordo com Chung et al. (2011), para o amido de arroz, a proporção entre amilose e amilopectina tem influência em diversas características do amido, como: propriedades funcionais (digestibilidade); temperatura de gelatinização, que é maior quanto maior o teor de amilose; e propriedades de pasta.

Além da proporção entre amilose e amilopectina, outros fatores importantes para as propriedades do amido são a relação entre cadeias curtas, médias e longas de amilopectina e quão ramificadas são essas cadeias. A temperatura de gelatinização e o conteúdo de amido resistente, por exemplo, são relacionados com a quantidade de amilopectina de cadeia média e longa, onde, quanto maior a quantidade dessas frações, maior a temperatura de gelatinização e o conteúdo de amido resistente (LIN et al., 2016).

3.5 DIFERENTES APLICAÇÕES DO AMIDO

O amido tem grande variabilidade de acordo com diferentes gêneros e espécies vegetais; anualmente, aproximadamente 60 milhões de toneladas de amido são extraídas a partir de diversas fontes. A Figura 4 demonstra um fluxograma que exemplifica o processo geral para extração de amido, onde o solvente é variável de acordo com o processamento, mas usualmente utiliza-se a água. Dentre os diversos usos do tecnológico do amido, a indústria alimentícia utiliza o biopolímero por apresentar diferentes modos de interação com outras matérias-primas, o que pode trazer diferentes características ao produto final. Já a farmacêutica, procura um insumo que não tenha interação química com o princípio ativo e, portanto, pode utilizá-lo como excipiente, por exemplo (BULÉON et al., 1998; KARIM; NORZIAH; SEOW, 2000; COPELAND, 2009).

Durante a extração do amido é gerado o bagaço, o qual vem sendo estudado quanto às possibilidades de aplicação, tal como no trabalho de Kaewtatip e Thongmee (2014), onde o bagaço foi utilizado na preparação de amido termoplástico (TPS) de mandioca como agente de força, a adição do bagaço promoveu um decréscimo na absorção de água além de uma maior estabilidade do mesmo frente à estocagem. Já o estudo de Fiorda et al. (2013) adicionou amido e bagaço de mandioca na produção de macarrão sem glúten, o qual obteve boa aceitação sensorial e propriedades tecnológicas similares às da amostra controle (feita com trigo).

Figura 4 - Fluxograma do processo de extração de amido.



Fonte: Adaptado de SOUZA et al (2016).

Como outros exemplos de utilização do amido, temos: adição de amido em coberturas comestíveis (*coating*), como em *nuggets*, devido à sua propriedade de adesividade; ciclodextrinas para encapsulação de *flavors*; adição de amido como biopolímero solúvel em água, para melhoramento da remoção de íons de metal pesado por ultrafiltração; adição de amido na produção de bioplásticos; amido como substituto de gordura em embutidos, entre outras (MOHAMMADI, OGHABI, 2012; BAHARUDDIN et al., 2014; PURCELL, WANG, SEO, 2014; WANG et al., 2015; SAGNELLI et al.; 2017).

Além da incorporação do amido com a finalidade de melhorar características de textura, viscosidade e estabilidade do produto final, vem se estudando as propriedades funcionais que os amidos podem trazer ao alimento, como por exemplo, a utilização de amido resistente como fonte de fibra alimentar, o que pode reduzir o índice glicêmico de um alimento (AGUILERA et al., 2009; SHU; SUN; WU, 2014).

3.6 AMIDO DE TARO (*Colocasia esculenta* L. Schott)

Fontes não convencionais de amido, tais como o amido de taro, são pouco utilizadas e possuem grande potencial de substituição às fontes usuais, devido às suas diferentes propriedades. Assim, são polímeros naturais de grande interesse para desenvolvimento de novas aplicações, não apenas na indústria alimentícia (SUKHIJA; SINGH; RIAR, 2016).

O amido de taro é considerado de rápida digestão devido ao pequeno tamanho de seus grânulos, que variam, em média, de 1 μm a 6 μm ; em virtude desta característica, o mesmo apresenta aplicações industriais variadas, como servir de base para filmes biodegradáveis, a aplicação na produção de cosméticos como pó compacto, base para alimentos infantis e encapsulação de compostos flavorizantes, além de poder ser utilizado como um substituto parcial ou total de alimentos alergênicos; além dessas aplicações, o amido de taro também possui a característica de formar pastas altamente viscosas, o que o torna interessante para aplicação do mesmo como agente espessante (KAUR; KAUSHAL; SHANDU, 2013; SIT; DEKA; MISRA, 2015).

Apesar de possuir grânulos de pequeno tamanho e de rápida digestão, o estudo de Simsek e El (2012) objetivou a produção de amido resistente (RS) de taro, tendo como resultado um aumento significativo no conteúdo de RS, antes de $2,2 \pm 0,2$ % para a amostra nativa, para $35,1 \pm 1,9$ % na amostra tratada. O RS foi produzido através das seguintes etapas: aquecimento para obtenção de gel, autoclave, desramificação enzimática, retrogradação e secagem; sendo esse processo repetido duas vezes. Além da alteração do teor de RS, também houve um decréscimo no índice glicêmico do amido.

Com relação aos teores de amilose e amilopectina do amido de taro, no estudo de Zeng et al. (2014), o amido apresentou um teor de $91,5 \pm 4,1$ % de amilopectina e $8,0 \pm 0,2$ % de amilose, resultado semelhante ao obtido por Kinjo e Fukuba (1978), que foi de 7 a 10 % de amilose, e ao resultado de Simsek e El (2012) que obtiveram $10,4 \pm 0,5$ % de amilose. Porém, esse teor pode variar de

acordo com o local de cultivo, tal como aponta o resultado de Jane et al. (1992), realizado em outra região, no qual o teor de amilose obtido foi de $23,5 \pm 0,9 \%$.

3.7 AMIDOS MODIFICADOS

Modificações são frequentemente realizadas nos amidos para alterar suas propriedades naturais e ampliar sua aplicação industrial. Amidos nativos podem apresentar propriedades que restringem sua utilização na indústria e o emprego de modificações, sejam elas: químicas, físicas, ou biológicas, podendo ampliar e alterar suas propriedades, tornando as fontes amiláceas mais favoráveis e eficientes para a aplicação industrial, abrangendo uma gama maior de indústrias e um maior interesse na sua utilização (ZAVAREZE; DIAS, 2011; PRATIWI, FARIDAH, LIOE, 2018; MOLAVI et al., 2018). A Tabela 1 apresenta algumas das propriedades adquiridas por diferentes fontes de amido após modificação (química, física ou biológica) e o direcionamento para possíveis aplicações desse amido modificado.

Tabela 1 - Modificações em amidos, suas propriedades e possíveis aplicações.

Amido	Modificação	Propriedades	Possíveis aplicações	Referência
Sorgo	Anelamento Umidade: 80% 50 °C/24 h	Grânulos menores; Formação de gel mais viscoso; Redução do poder de inchamento, da viscosidade de pico e de setback; Maior tendência de retrogradação.	Produtos que requerem gel com alta viscosidade.	SINGH et al., 2011
Milho	Enzimática β -amilase 2h	Aumento da quantidade de amido de digestão lenta de 11.16 % para 24.38 %.	Adição em alimentos para redução de índice glicêmico.	MIAO et al., 2014
Milho	Ultrassom 20 kHz, 74 W/cm ²	Formação de filmes com boa transparência, melhor resistência à umidade e estrutura mais resistente.	Filmes comestíveis.	CHENG et al., 2010
Trigo sarraceno	Tratamento hidrotérmico Umidade: 20, 25 e 30%; 110 °C/16 h	Gelatinização dificultada; Pastas mais estáveis quando submetidas a aquecimento com cisalhamento; Gel menos viscoso; Aumento do teor de amido resistente.	Macarrão, dumpling, sopas e adição em produtos para redução de índice glicêmico.	XIAO et al., 2017
Milho	Oxidação Periodato de sódio	Filmes preparados com amido oxidado obtiveram melhor capacidade de barreira de água e vapor e mais resistência.	Embalagens que necessitem de maior barreira à água e ao vapor.	MORENO et al., 2016

Razões que levam à modificação incluem: alterar as características de cozimento (gomificação), diminuir a retrogradação e a tendência das pastas de formarem géis, aumentar a estabilidade das pastas frente ao congelamento e descongelamento, melhorar a transparência das pastas e géis, a textura e a adesividade, além da formação de filmes e adição de grupamentos hidrofóbicos para introdução de poder emulsificante (SILVA et al., 2006).

Como mais exemplos da utilização de amido modificado, estão: adição de amido de milho esterificado (com anidrido octenilsuccinico) em soluções óleo em água, como função estabilizante; utilização de amido modificado em embutidos, para melhorar a fatiabilidade e reduzir a perda de umidade pós cozimento; adição de amido modificado em molhos para melhorar propriedades reológicas (YE et al., 2017; PRESTES, CARNEIRO, DEMIATE, 2012; GAMONPILAS et al., 2011).

3.7.1 Modificações físicas

Existem vários exemplos de modificações físicas aplicadas à materiais amiláceos, entre elas, estão o *annealing* (ANN) e o tratamento hidrotérmico (HMT), ambas combinam a variação de umidade e temperatura para modificar físico-quimicamente o amido, porém, sem a destruição sua estrutura granular. No *annealing*, o amido passa por um processo que consiste em uma condição de excesso de umidade, com temperatura abaixo da de gelatinização e por tempo prolongado; já no HMT, o amido é submetido a temperatura acima da de gelatinização, mas com umidade insuficiente para que a mesma ocorra e por curto período de tempo (ZAVAREZE; DIAS, 2011).

Outros exemplos de modificações físicas são: uso de irradiação, tratamentos com alta pressão, aquecimento por microondas, tratamento com pressão osmótica, moagem, campo elétrico pulsado; modificações as quais resultarão em propriedades físico-químicas diferentes às do amido nativo e esse resultado irá variar de acordo com os parâmetros utilizados nos tratamentos e de acordo com a fonte amilácea utilizada (BEMILLER; HUBER, 2015).

No estudo de Polesi et al. (2016), por exemplo, foi aplicada a radiação gama utilizando o Co^{60} em amido de duas cultivares de arroz, o que resultou no aumento do conteúdo de amilose (devido ao rompimento de cadeias de amilopectina), carboxil e acidez para ambas cultivares, porém, quando avaliadas as propriedades de gelatinização, observou-se que em uma cultivar a entalpia aumentou enquanto que para a outra, diminuiu; diferentes resultados também foram observados para as características morfológicas dos grânulos. Já o estudo de Santos et al. (2015) utilizou alta pressão hidrostática para modificação e avaliação de propriedades de pasta de amido de milho e arroz, e como resultado, observou-se que houve variação no perfil de pasta das duas fontes amiláceas; com alteração na temperatura de gelatinização e na tendência à retrogradação.

3.7.1.1 Modificação por tratamento hidrotérmico (HMT)

O tratamento hidrotérmico, ou *Heat Moisture Treatment* – HMT, é um tipo de modificação física que utiliza como parâmetros a umidade e o calor para alterar as características do substrato o qual é submetido à modificação. É uma técnica “verde” ou ambientalmente amigável, pois não utiliza reagentes químicos nem gera resíduos que necessitem de tratamento. O HMT consiste em submeter o amido a um aquecimento e a um teor limitado de umidade, o que não propicia a ocorrência do processo de gelatinização, pois não há excesso de água. Como resultado, obtem-se uma variação nas propriedades físico químicas do amido sem a destruição de sua estrutura granular. As alterações podem variar de acordo com a fonte botânica do amido e com os parâmetros utilizados no tratamento: tempo, temperatura e umidade (LEE et al., 2012; ARNS et al., 2014).

O HMT, em diversos estudos já realizados, demonstrou ser capaz de alterar propriedades físico químicas e moleculares de amidos, tais como: perfil de pasta, poder de inchamento, propriedades de textura, alteração da cristalinidade e da morfologia de diversas fontes amiláceas. Como exemplo destas alterações, no estudo de Chung et al. (2009), foi realizado o tratamento HMT em amido de milho, ervilha e lentilha e, para todas as amostras, houve uma redução da entalpia de gelatinização, ou seja, foi necessária uma menor energia para que ocorresse o

evento de gelatinização das amostras estudadas. Tal resultado também foi observado no estudo de Molavi et al. (2018), em amido de *acorn* (também chamado de *bolota*, fruto do carvalho).

As alterações, além de dependerem dos parâmetros de tratamento, também variam de acordo com a fonte amilácea, podendo trazer resultados opostos em condições similares de tratamento. Novamente no estudo de Molavi et al. (2018), ao tratar o amido de *acorn* por HMT, houve um aumento em sua solubilidade. Em contra partida, no estudo de Sun et al. (2014), houve uma redução da solubilidade quando aplicado ao amido de sorgo, ambas as amostras foram tratadas com 20 % de umidade, sendo a primeira submetida a 110 °C durante 24 h e a segunda 100 °C durante 10 h.

No estudo de Lacerda et al. (2015), foi aplicado o HMT em amido de semente de abacate, usando-se as umidades: de 10, 20 e 30 %, durante 60 min com temperatura de 120 °C. Em relação ao amido nativo, as amostras modificadas obtiveram o evento de gelatinização dificultado, sendo que, nas amostras com 10 e 20 % de umidade, a temperatura de início, pico e término do evento aumentaram, em contrapartida, na amostra com 30 % de umidade, não foi possível identificar o evento de gelatinização, o que foi atribuído à possível formação de uma configuração mais estável após o tratamento.

Tais resultados e variações nas propriedades vão depender de como a estrutura do amido se altera com o tratamento. Estudos anteriores fundamentam seus resultados sugerindo que o HMT pode acarretar rearranjos moleculares, modificação das regiões cristalinas, formação de complexos amilose-lipídeo, interações mais fortes entre amilose-amilopectina e amilose-amilose, entre outros (PRATIWI et al., 2018; XIAO et al., 2017).

3.7.1.2 Modificação por ultrassom

O som é uma onda mecânica, sendo denominado “ultrassom” as ondas sonoras com frequência acima de 16 kHz, frequência tal que ultrapassa o limite audível pelo ser humano. As ondas de ultrassom podem ser classificadas em: ultrassom de alta potência (16 a 100 kHz); ultrassom de alta frequência (100 kHz a 1 MHz) e ultrassom de diagnóstico (1 a 10 MHz). O ultrassom, além de ser um tratamento físico, é um tratamento não térmico, o que é de grande interesse para aplicações em produtos termicamente sensíveis (PATIST e BATES, 2008; ZHU, 2015).

Com relação ao ultrassom de alta potência, por exemplo, o artigo de revisão de Bilek e Turantas (2013), trata sobre sua aplicação para descontaminação da água de lavagem em indústria de frutas e vegetais. Além de mostrar resultados efetivos aplicando-se apenas o ultrassom de alta potência, quando o mesmo é combinado com outros métodos, como adição de ácidos, bases e álcoois, a eficiência no combate a micro-organismos mostrou-se ainda maior.

A aplicação do ultrassom como uma modificação física baseia-se no princípio de que a energia acústica não é absorvida pelo meio, portanto, transforma-se em uma utilizável, através do fenômeno de cavitação (PANKAJ, 2011).

O ultrassom é aplicado em dispersões líquidas, nas quais ocorre turbulência, com conseqüente tensão de cisalhamento e formação de bolhas, que irão expandir e comprimir, gerando micro jatos de água quando se rompem. A tensão de cisalhamento e os micro-jatos de água são responsáveis pela modificação do material disperso, e, se não houver controle de temperatura, dependendo da intensidade e do tempo de tratamento, o meio pode aquecer e ocasionar outras modificações (ADEWUYI, 2005).

As ondas de ultrassom podem ser aplicadas para modificação de amidos como modificação física e, de acordo com a Portaria nº 540 de 27 de outubro de 1997 (SVS/MS), quando modificados fisicamente, os amidos são listados como

ingrediente e não aditivo alimentar, e, se orgânico, o amido não perde esta atribuição.

Na modificação de amidos, em consequência do cisalhamento, cavitação dos grânulos e colapso das bolhas, há a possibilidade de formação de poros, ruptura, geração de radicais livres (como $-OH$ e $-H$, devido à dissociação de moléculas de água), entre outros. As ondas de ultrassom, dependendo da severidade do tratamento, também podem causar a elevação da temperatura do meio, podendo causar alterações. As ondas de ultrassom podem ser utilizadas, por exemplo, para criar uma superfície porosa nos grânulos, o que gera maior capacidade inchamento e absorção do biopolímero. As modificações variam de acordo com a fonte botânica do amido e dos parâmetros utilizados, tais como: frequência, tempo, pulsos, potência, concentração da suspensão, temperatura, solvente utilizado (SUJKA; JAMROZ, 2013).

Sujka e Jamroz (2013) aplicaram ultrassom a amido de milho, de arroz, de batata e de trigo, em suspensões de 30% de amido em água. Entre os resultados mais expressivos obtidos, estão que o ultrassom foi capaz de causar um aumento da solubilidade e do poder de inchamento dos grânulos, além de reduzir a viscosidade de pasta, para todas as amostras.

O ultrassom pode ser aplicado com diversos objetivos, tais como: aumentar a solubilidade do amido; melhorar suas propriedades para aplicação em emulsões e nanoemulsões; devido à possibilidade da formação de poros, pode ser utilizado para favorecer a capacidade de encapsulação; melhorar a dispersibilidade do amido para produção de biofilmes, além de beneficiar os mesmos frente às características de transparência, resistência à umidade e estrutura do filme, entre outros (ZHU, 2015).

3.8 PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE

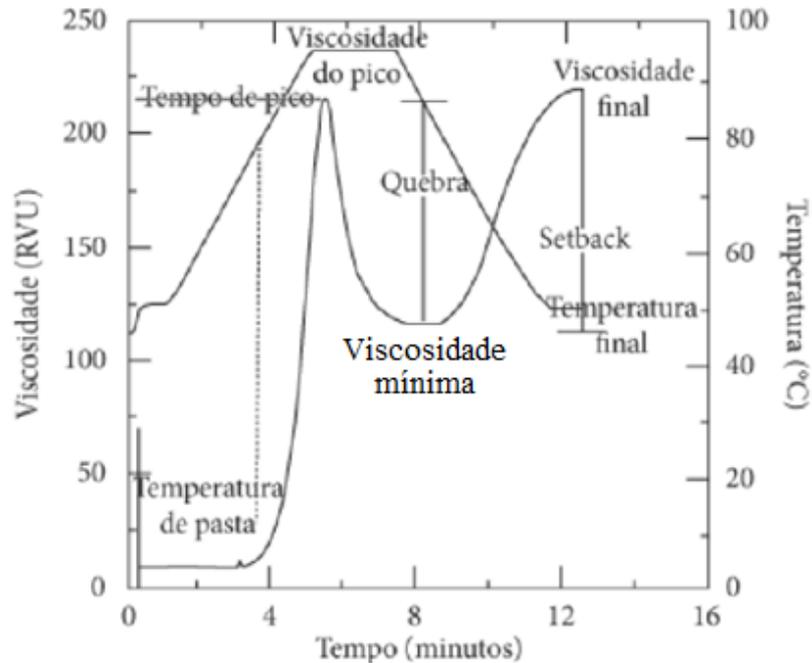
3.8.1 Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (MEV/FEG)

A microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (MEV/FEG) é uma técnica que permite a obtenção de imagens que demonstram a morfologia do grânulo de amido, além da possibilidade de aferição do tamanho médio das partículas, por meio de dos *softwares* acoplados ao equipamento. É de extrema importância quando aplicadas modificações nos amidos, com o objetivo de avaliar o resultado dessas modificações estruturais, podendo se comparar esses resultados com a microscopia da fonte nativa, e verificar o como a modificação alterou o grânulo (ZHENG et al., 2015; BARRERA et al., 2013).

3.8.2 Viscoamilografia (RVA)

Uma das técnicas para avaliar o perfil de pasta de amidos é a viscoamilografia (RVA), que obtém as propriedades viscoelásticas da pasta. A pasta é formada devido ao processo de hidratação do amido e inchamento do grânulo (retenção de água), os dados da RVA são obtidos através da aplicação de tensões de cisalhamento na amostra, que é uma suspensão de amido em água, causando rompimento permanente na estrutura do material. A Figura 5 representa uma curva RVA, na qual são obtidos os parâmetros: pico de viscosidade, queda de viscosidade, viscosidade final, viscosidade mínima (*trough viscosity*) e *setback*, que reflete a tendência de retrogradação da amilose na pasta de amido (WANG et al., 2015).

Figura 5 - Representação de uma curva RVA.



Fonte: Adaptado de Newport Scientific, 1998.

Sendo esses parâmetros:

- **Temperatura de pasta (°C):** temperatura na qual a suspensão de amido e água forma uma pasta;
- **Tempo de pico (min):** tempo que a suspensão levou para obtenção da maior viscosidade de pasta;
- **Pico de viscosidade (cP):** maior viscosidade de pasta obtida;
- **Viscosidade mínima – *trough viscosity* (cP):** viscosidade mínima obtida após a formação da pasta;
- **Quebra de viscosidade – *breakdown viscosity* (cP):** diferença entre a viscosidade de pico e a viscosidade mínima obtida;
- **Viscosidade final (cP):** segundo pico de viscosidade, obtido após rampa de redução de temperatura, que indica tendência de retrogradação;

- **Setback (cP):** diferença entre viscosidades final e mínima;
- **Temperatura final (°C):** temperatura na qual se obtém o segundo pico de viscosidade.

Usualmente, na análise de RVA é realizada uma rampa de temperatura na qual inicialmente há um acréscimo de temperatura, seguido por um período de estabilidade com posterior redução de temperatura. Na etapa de acréscimo de temperatura ocorre o primeiro pico de viscosidade, que é devido ao inchamento e solubilização dos grânulos de amido e à lixiviação da amilose. No período de estabilidade, quando a temperatura é mantida por alguns minutos, ocorre uma queda na viscosidade, pois parte dos grânulos começam a se romper e solubilizam. E, na última etapa, que é o resfriamento, a viscosidade volta a aumentar devido à reorganização molecular e à exudação da água (SAIBENE; SEETHARAMAN, 2008).

3.8.3 Técnicas Termoanalíticas

3.8.3.1 Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica é utilizada para o estudo da decomposição de diferentes compostos em função de uma variação de temperatura e/ou tempo. É uma técnica muito utilizada para avaliação da estabilidade térmica de uma amostra, com resultados precisos e utilização de pouca quantidade de amostra (OSSWALD, MENGES, 1996).

Na termogravimetria há diversos fatores que podem influenciar o resultado, os fatores podem ser relacionados à natureza da amostra, tais como: calor de reação, natureza da amostra, condutividade térmica da amostra; e também fatores instrumentais, como: razão de aquecimento e atmosfera do forno. A atmosfera do equipamento poderá ou não reagir com a amostra, causando diferentes efeitos na mesma, resultando em uma variação de massa (ganho ou perda). A variação pode ocorrer devido à secagem, evaporação de voláteis, adsorção de gases, oxidação,

decomposição oxidativa, entre outros. Quando utilizada atmosfera inerte, nitrogênio (N_2), por exemplo, ocorrem variações principalmente na terceira perda de massa, a qual é altamente influenciada pela atmosfera utilizada, devido à condutividade térmica e pressão parcial dos gases liberados, além da ocorrência de reações entre atmosfera e amostra (MITIĆ et al., 2017; IONASHIRO, CAIRES, GOMES, 2014).

A avaliação da estabilidade térmica é de grande importância para o processamento de alimentos, pois as indústrias alimentícias usualmente utilizam o aquecimento durante o processamento dos seus produtos alimentícios. Além da importância para indústrias, o estudo da decomposição de materiais amiláceos é importante para estabelecer os mecanismos de sua degradação com a possibilidade de identificação dos compostos, quando combinada a TG com outras análises. A termogravimetria pode ser realizada em diferentes atmosferas, porém, utilizando-se ar, os resultados terão maior proximidade com a realidade dos processamentos (LIU et al., 2013).

Na aplicação em amidos, a termogravimetria demonstra o perfil de estabilidade térmica por meio de gráficos gerados durante a variação de temperatura ou tempo, de acordo com os eventos que ocorrem durante o aquecimento da amostra, determinando-se quais as perdas ocorridas e o perfil de estabilidade térmica do material amiláceo (AGGARWAL; DOLLIMORE, 1998).

3.8.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica que analisa a variação de entalpia (ΔH) absorvida ou liberada entre uma amostra e um material de referência, em função de uma variação de temperatura na qual ambos são submetidos concomitantemente. A medida é baseada na diferença de fluxo de calor entre a amostra e a referência. A referência mais comumente utilizada é um cadinho vazio de alumínio que pode ser aberto ou fechado. Na técnica de DSC a amostra é sujeita programação de temperatura ou tempo e assim se obtém uma curva do material durante a análise. As variações são mostradas em picos que possibilitam a verificação da temperatura de início (T_i), de pico (T_p) e de conclusão (T_c) do evento,

enquanto que a área em relação à linha base é equivalente ao ΔH do sistema, indicando se o evento térmico foi endotérmico ou exotérmico (KARIM, NORZIAH, SEOW, 2000 apud WANG et al., 2015).

Quando aplicada a amidos, a análise DSC tem como objetivo a obtenção de dados quantitativos de fluxo de calor associados ao evento de gelatinização, sendo ΔH correspondente à entalpia desse evento (MUCCILLO, 2009; LIN e WANG, 2012).

O amido, quando submetido a determinadas variações de umidade e temperatura, sofre processos de gelatinização e retrogradação. Gelatinização é o processo que ocorre quando o amido é aquecido juntamente com água e transforma-se em uma pasta. Durante o processo há fusão dos cristalitos, acarretando desdobramento das duplas hélices e a quebra das ligações de hidrogênio, tornando a solução mais viscosa. Após a gelatinização, quando a solução é resfriada, ocorre a retrogradação, que é um processo contínuo, onde: inicialmente ocorre uma rápida recristalização das moléculas de amilose, seguido por uma recristalização lenta das moléculas de amilopectina, ocorrendo assim exsudação de água (COPELAND et al., 2009; WANG et al., 2015).

De acordo com as alterações que os grânulos de amido sofrem durante os processos de gelatinização e retrogradação, suas propriedades se modificam e é possível sugerir qual a aplicação mais indicada para o amido. De acordo com Wang e Copeland (2013) essas propriedades podem determinar a qualidade, aceitabilidade, valor nutricional e vida de prateleira dos produtos finais, pois o amido pode atuar como estabilizante, emulsificante, espessante e até mesmo como fibra quando for resistente.

Devido ao processo de gelatinização, os amidos podem ser utilizados com diversas funções, como: espessante, estabilizante e geleificante. Como exemplo, no estudo de Agudelo et al. (2014), o amido de mandioca foi adicionado como espessante em recheios a base de frutas, e as amostras adicionadas de amido obtiveram um gel mais forte e mais elástico. Ao passo que, no estudo de Drunkler et al. (2012), o amido de mandioca foi utilizado como estabilizante em bebidas a base

de soja, onde, com pouca quantidade de amido (0,4 e 0,6 %), já foi possível obter alterações significativas no produto.

3.8.4 Difractometria de raios X

Amidos nativos são materiais classificados como semicristalinos devido às frações de amilopectina arranjadas em duplas hélices e empacotadas, formando pequenos cristalitos. Já as regiões majoritariamente formadas por moléculas lineares de amilose são classificadas como regiões amorfas do grânulo (MARTÍN et al., 2017).

Os raios X são radiações eletromagnéticas que quando passam por algum material podem refratar, refletir e polarizar. São produzidos por bombardeamento de elétrons (do cátodo) em um ânodo, dentro de um tubo de raios X (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

A difratometria de raios X mostra o padrão de difração de um material, sendo que, nos amidos, permite-se comparar a cristalinidade de grânulos de amido nativo e submetidos à modificações. De acordo com os resultados, o material é classificado de acordo com padrões de difração, que podem ser do tipo A, tipo B ou tipo C (GENKINA et al., 2007).

O padrão tipo A é caracterizado por possuir dupla hélices compactadas de amilose e amilopectina, arranjadas em um monociclo, possui picos em 15, 17, 18 e 23° em $2(\theta)$; o tipo B apresenta estrutura hidratada, aberta e com dupla hélices em formato hexagonal, apresentando picos em 5,6; 15; 17; 18 e 23° em $2(\theta)$; já o tipo C é considerado uma mistura do tipo A e tipo B, tendo picos em 5,5; 15; 17; 22 e 23° em $2(\theta)$. No geral, o padrão tipo A ocorre em amidos de cereais, do tipo B em tubérculos, raízes e cereais de alta amilose e tipo C em leguminosas (SANTOS, 2009; MARCON et al., 2009).

O padrão de cristalinidade de uma fonte amilácea varia de acordo com diversas características, tais como sua origem botânica, quantidade de regiões

cristalinas (relacionadas ao conteúdo de amilopectina e comprimento de cadeia), extensão e interação entre duplas hélices, entre outras (MIAO et al., 2009).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

4.1.1 Matéria-prima

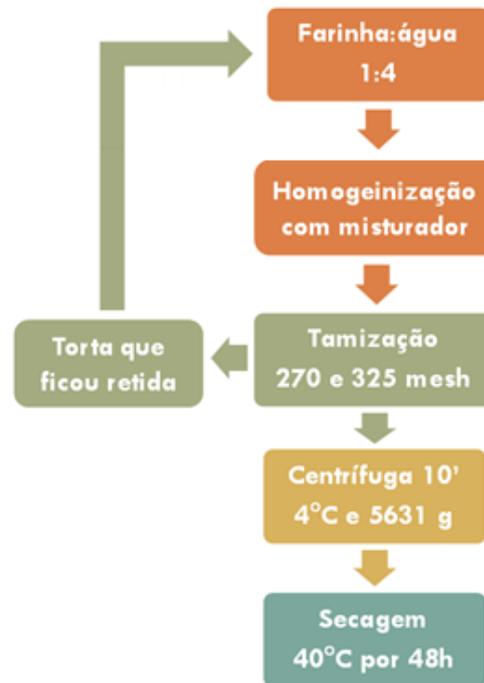
A farinha de taro, certificada como orgânica pelo selo “Produto Orgânico Brasil”; e como produto ecológico pelo selo “Ecovida”; foi obtida em comércio local de Curitiba - PR- Brasil. Foram adquiridos 500 g de farinha de taro, de três diferentes lotes, para realização da extração do amido e posterior caracterização e modificação. As análises foram realizadas no Complexo de Laboratórios Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa (C-LabMu - UEPG) e nos Laboratórios do Departamento de Engenharia de Alimentos UEPG.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Obtenção do amido de taro

O amido de taro foi obtido a partir da farinha. A extração foi realizada de acordo com o fluxograma representado na Figura 6, iniciando-se com a adição de água à farinha de taro, com uma relação de 1:4 de farinha:água (massa:volume), sendo essa solução homogeneizada por aproximadamente 5 min em um misturador de bancada (IKA RW 20 digital, Alemanha). Após a homogeneização, a suspensão passou então pela tamis de 270 mesh (abertura nominal de 0,053 mm) e o filtrado passa pela peneira de 325 mesh (abertura nominal de 0,044 mm). A suspensão final foi então centrifugada durante 10 min, em centrífuga (Hettich, Rotina 420R), sob temperatura de 4 °C e força gravitacional de 5631 g.

Figura 6 - Fluxograma de extração de amido de taro a partir de farinha de taro.



Fonte: O autor.

Após centrifugação, foi descartado o sobrenadante aquoso e o amido resultante foi retirado dos recipientes, acondicionado em recipientes de alumínio, e seco em estufa com circulação de ar (Tecnal, TE-394/1, Piracicaba, SP, Brasil) durante 48 h a 40 °C. Posteriormente foi acondicionado em recipientes com tampa e colocado em dessecador, na presença de cloreto de cálcio anidro, até obtenção de massa constante. As amostras foram mantidas no dessecador até realização das análises.

A torta que ficou retida na tamis de 270 (abertura nominal de 0,053 mm) e 325 mesh (abertura nominal de 0,043 mm) passou novamente pelo processo de extração, sendo novamente adicionada de água, seguida por tamisação para posterior homogeneização e centrifugação, para ampliar o rendimento da extração, o qual foi calculado de acordo com a Equação 1:

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

Onde: R = Rendimento (%);

A = Massa de amido extraído (g);

M = Massa de farinha de taro utilizada (g).

4.2.2 Composição centesimal da farinha e do amido

Para caracterização da farinha e do amido de taro extraído, foi realizada análise centesimal pelos métodos oficiais da AOAC. Foi realizada a determinação do conteúdo protéico (AOAC 2000, 992.23), conteúdo de cinzas (AOAC 2000, 923.03), fibra bruta pelo método de Weende (WILLIAMS; OLMSTED, 1935), conteúdo de lipídeos (AOAC 2000, 945.38), de umidade (AOAC 2000, 934.01) e a quantificação de carboidratos, feita através de diferença de massa.

4.2.3 Tratamento Hidrotérmico (HMT)

Para realização do tratamento hidrotérmico foi utilizada uma autoclave e para aferição da umidade do amido foi utilizado o analisador de umidade Sartorius MA 150 (Sartorius, Goettingen, Alemanha). No total foram realizados 9 tratamentos HMT, baseados no trabalho de Chen et al. (2015) e Andrade et al. (2014), com modificações. A Tabela 2 apresenta os parâmetros utilizados, nos quais a umidade de inicial, 13 %, foi a umidade aferida do amido nativo de taro.

Tabela 2 - Parâmetros de tempo e umidade do tratamento hidrotérmico.

Amostra	Umidade (%)	Tempo (min)
13% - 45'	13	45
13% - 60'	13	60
13% - 75'	13	75
19% - 45'	19	45
19% - 60'	19	60
19% - 75'	19	75
25% - 45'	25	45
25% - 60'	25	60
25% - 75'	25	75

Foram utilizados 8 g de amido de taro para cada condição de tratamento hidrotérmico. Para tanto, as amostras foram acondicionadas em recipientes de vidro, com tampa, resistentes à pressão e temperaturas elevadas.

Foi realizada uma correção de umidade para que fossem obtidas amostras com 19 e 25 % de umidade. Para isso, foi calculada a quantidade de água necessária a ser adicionada à amostra nativa, descontando-se sua umidade inicial de 13 %, para que se atingissem as umidades 19 e 25 %.

Após a realização do cálculo, a quantidade necessária de água foi adicionada, seguida pela homogeneização, deixando em repouso por 24 h, em recipiente fechado, para equilíbrio da umidade antes do tratamento hidrotérmico ser realizado. As amostras foram colocadas em autoclave durante os intervalos de tempo indicados na Tabela 2, a uma temperatura constante de 120 °C. Após o tratamento, as amostras foram secas em estufa com circulação de ar (Tecnal, TE 394/1, Piracicaba, SP, Brasil), a 40 °C por, no mínimo, 24 h.

4.2.4 Ultrassom (US)

O equipamento de ultrassom utilizado para a segunda modificação do amido de taro foi o Vibra-Cell 500 W (Sonics & Material Inc, EUA), com frequência fixa de 20 kHz. Com as amostras secas e previamente tratadas por HMT, foi feita uma solução de 10 % (p/v) de amido de taro em água destilada para aplicação das ondas de ultrassom. Essa solução foi mantida em banho de gelo para que a temperatura se mantivesse padrão para todos os tratamentos. O intervalo de tempo utilizado foi de 30 min e amplitude de 60 % para todas as amostras, que foram identificadas com a adição da letra U no código de amostra. Os parâmetros utilizados foram definidos baseando-se nos estudos anteriores de Zhu, Chen e Li (2012), Zuo et al. (2012) e Jambrak et al. (2010), com alterações.

4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (MEV/FEG)

A morfologia e dos grânulos foi verificada através da microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (FEG), com o equipamento Mira 3 (Tescan), disponível no laboratório Multiusuário da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Foram obtidas imagens das amostras por meio da utilização de três diferentes aumentos: 2 kX, 5 kX e 10 kX, para verificação da morfologia. A tensão do feixe de elétrons foi gerada por uma lâmpada de carbono com filamento de tungstênio, gerando uma tensão de 15 kV no canhão de emissão.

Foi necessário o preparo das amostras para tornar possível a condução de elétrons para captação das imagens, para isso, foi realizada a metalização das mesmas com ouro e paládio durante 150 s e corrente elétrica de 20 mA, a fim de permitir a passagem do feixe elétrons emitida pelo canhão de emissão do microscópio eletrônico (BET et al., 2016).

4.2.6 Viscoamilografia (RVA)

As propriedades da pasta de amido de taro nativo e modificado foram determinadas de acordo com a metodologia de Wang, Sharp, e Copeland (2011), utilizando-se um viscosímetro, modelo *Rapid Visco Analyser Series 4 - RVA-4* (Newport Scientific). Foram preparadas suspensões com 8 % de amido (peso seco), para um total de 28 g de amostra, sendo uma amostra para cada tratamento. Para que se obtivesse 8 % de amido, foi aferida a umidade de cada amostra no analisador de umidade Sartorius MA 150 (Sartorius, Goettingen, Alemanha) para que a umidade intrínseca das amostras fosse descontada. Foi realizado um simples cálculo para se obter a massa de amido necessária a ser aferida para realização da análise, pois são necessários 2,24 g de amostra em base seca. O cálculo foi realizado de acordo com a Equação 2:

$$100g \Rightarrow (100g - U)$$

$$x \Rightarrow 2,24g$$

$$x = \frac{224}{100-U} \quad (2)$$

Onde: x = massa amido a ser aferida (g);

U = umidade do amido nativo.

Aferida a massa de amido, foi adicionada água destilada até se completar massa final de 28 g. As amostras foram submetidas a uma programação controlada de temperaturas sob taxa de cisalhamento constante, sendo: 50 °C durante 2 min, aquecido de 50 °C a 95 °C, a 6 °C/min, mantida a 95 °C por 5 min, arrefecida até temperatura de 50 °C, a 6 °C/min, e mantida a 50 °C por 2 min. O software que gerou as curvas de viscosidade foi o *ThermoclineTM for Windows*, a análise de dados foi realizada no software *Origin 6.1* por meio do qual foram retirados os dados de viscosidade e temperatura em triplicata.

4.2.7 Técnicas termoanalíticas

4.2.7.1 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria foi realizada no sistema de análise térmica de modelo TA-50 (Shimadzu - Japão), por meio do qual foram obtidas curvas termogravimétricas, com as perdas de massa de cada amostra. Para realização da análise, foi aferida uma massa de 5 mg de cada amostra, em cadinho aberto de alfa-alumina, o qual foi submetido a um aquecimento de 30 a 600 °C, a uma razão de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de ar sintético de 100 mL/min. A análise de dados das curvas foi realizada com auxílio do *software* TA-60 WS, sendo possível determinar as percentagens de perda de massa de cada amostra.

4.2.7.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de DSC foi realizada utilizando-se o sistema de análise térmica de modelo DSC Q200 (TA *Instruments* - EUA), o qual foi calibrado padrão de Índio (99,99 % grau de pureza - ponto de fusão: 156,6 °C; $\Delta H_{\text{fusão}}$: 28,56 J/g). Os

parâmetros de análise foram registrados em um fluxo de ar de 50 mL/min, com razão de aquecimento de 5 °C/min, aquecendo-se até 95 °C e amostras com massa de 2,5 mg. As amostras foram acondicionadas em um cadinho de alumina com proporção 4:1 em massa de água:amido; em seguida foram homogeneizadas, seladas e mantidas em repouso durante 120 min, a fim de equilibrar o teor de umidade. As curvas e a análise de dados foram realizadas através do *software Universal Analysis 2000*, em triplicata, para estudo do processo de gelatinização.

4.2.8 Difratometria de raios X

Padrões de pó de raios X foram obtidos usando um difratômetro de raios X modelo Ultima (Rigaku, Japão), disponível no Complexo de Laboratórios Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa (LabMu - UEPG), utilizando-se radiação CuK ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) e as configurações de 40 kV e 20 mA. A radiação dispersa foi detectada em um intervalo angular de 3 a 40° a $2(\theta)$ com velocidade de digitalização de 8°/min e um passo de 0,06°. Após análise, foi realizado o cálculo da cristalinidade relativa, em triplicata, de acordo com a Equação 3, na qual os valores de área total integrada da curva (A) e integração da área dos picos (A_p) foram obtidos pelo *software Origin 6.1*:

$$CR (\%) = \frac{A_p}{A} \cdot 100 \quad (3)$$

Onde: CR = cristalinidade relativa (%);

A = área total integrada da curva;

A_p = integração da área dos picos.

4.2.9 Análise estatística

Para comparação das médias obtidas nas análises em triplicata (DSC, RVA e DRX), foi realizada a análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey com 95% de confiança ($p < 0,05$) com o auxílio do Software Sasm Agri 8.2.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 OBTENÇÃO DO AMIDO

Foram realizadas três bateladas de extração, cada uma delas em duas etapas. Observa-se na Tabela 3 que a primeira etapa, de maior rendimento, foi a primeira extração e a segunda etapa, que foi a extração a partir da torta obtida da extração anterior, obteve menor rendimento de material amiláceo.

Tabela 3 - Rendimento da extração de amido a partir de farinha de taro.

	Farinha de taro (g)	1ª Extração (g)	2ª Extração (g)	Rendimento (%)
Lote 1	200	85,4	14,1	49,7
Lote 2	200	82,6	12,7	47,6
Lote 3	100	24,3	10,5	34,8

O rendimento médio foi de 44,03 % de amido extraído a partir da farinha de taro. Em relação ao rendimento de extração, o método aquoso mostrou-se pouco eficiente, visto que o maior rendimento foi de 49,7 %. De acordo com o estudo de Aboubakar et al. (2008), extraíndo-se em solução aquosa o amido de diferentes tipos de taro, a partir de suas farinhas, foi obtido rendimento de 66,5 a 86,6 % de amido.

Houve grande variação no rendimento de cada lote, com desvio padrão de 8,06. Visto que cada um deles possui farinha de diferente data de fabricação e períodos de cultivo, e por ser uma matéria prima de origem botânica, não é possível que haja uma total homogeneidade das fontes amiláceas. De acordo com Bussan et al. (2009), a quantidade de amido em tuberosos varia de acordo com a maturação dos mesmos, atingindo o teor máximo quando a maturação é concluída então, quando colhidos precocemente, o teor de amido será menor.

5.2 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DA FARINHA E DO AMIDO

A Tabela 4 apresenta composição centesimal da farinha de taro e do amido de taro (blend dos três lotes extraídos), com o conteúdo de carboidratos, fibra bruta, proteínas, lipídeos, cinzas e umidade das amostras.

Tabela 4 - Composição centesimal da farinha e amido de taro.

Conteúdo (%)	Farinha de Taro	Amido de taro
Carboidratos	84,5	86,7
Fibra bruta	2,4	0,8
Proteína	4,7	0,4
Lipídeos	ND*	ND*
Cinzas	0,4	0,1
Umidade	8,0	12,0

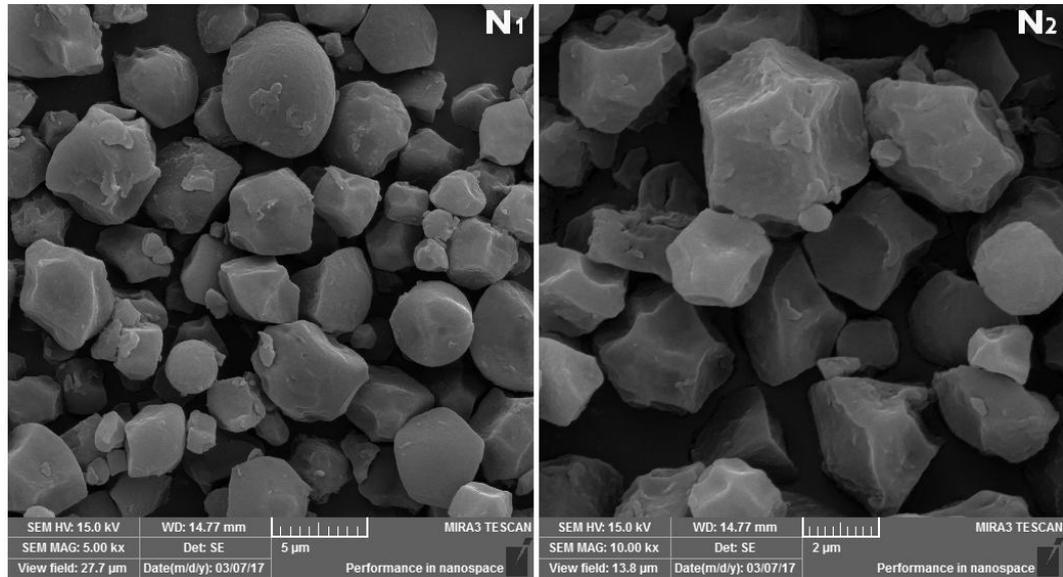
*Não detectado.

É possível observar, comparando-se a composição da farinha e do amido, que a extração aquosa foi eficiente com relação à extração seletiva do material amiláceo, visto que o conteúdo de fibras, proteínas e cinzas, teve menor teor, obtendo-se um material amiláceo bastante purificado.

5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM EMISSÃO DE CAMPO (MEV/FEG)

Por meio da microscopia eletrônica de varredura foi possível verificar a morfologia do grânulo nativo de taro, como mostra a Figura 7, sendo N1 o amido com ampliação de 5 kX e N2, com aumento de 10 kX. Foi possível observar que os grânulos de amido de taro possuem formato poligonal, irregular, e, eventualmente, alguns grânulos mais arredondados, assim como observado no trabalho realizado por Aboubakar et al. (2007), o que confirma a origem botânica da fração amilácea.

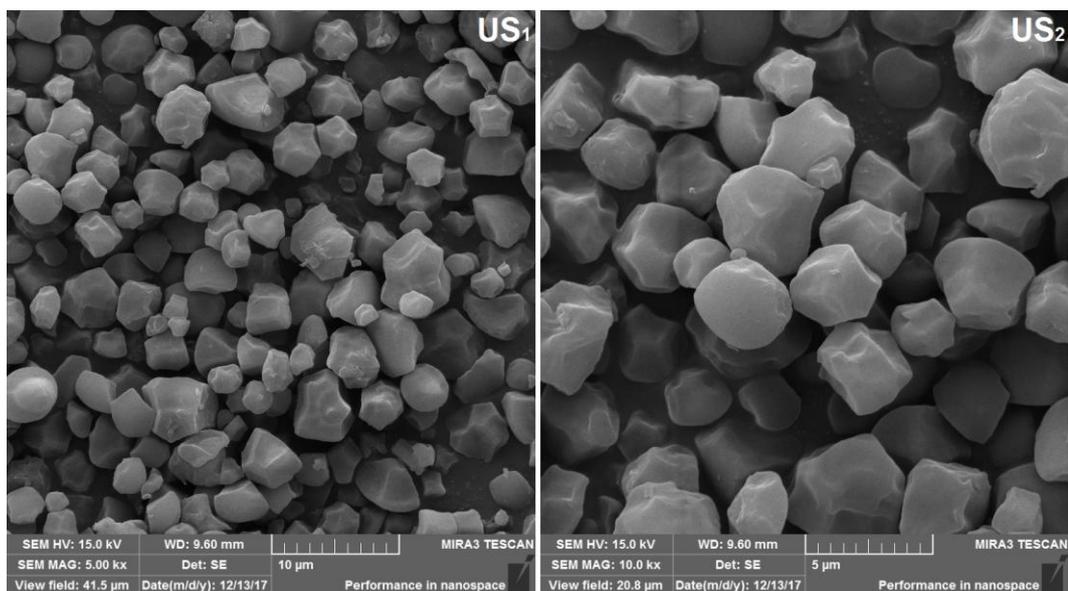
Figura 7 - MEV/FEG dos grânulos de amido de taro nativo.



Aumento de 5 (N1) e 10 mil vezes (N2).

Na Figura 8 está a microscopia da amostra submetida apenas ao ultrassom, ampliada 5 kx (US1) e 10 kx (US2). Se comparada à amostra nativa, observa-se que a estrutura granular não foi destruída e que a superfície dos grânulos, aparentemente, apresentou-se levemente menos rugosa.

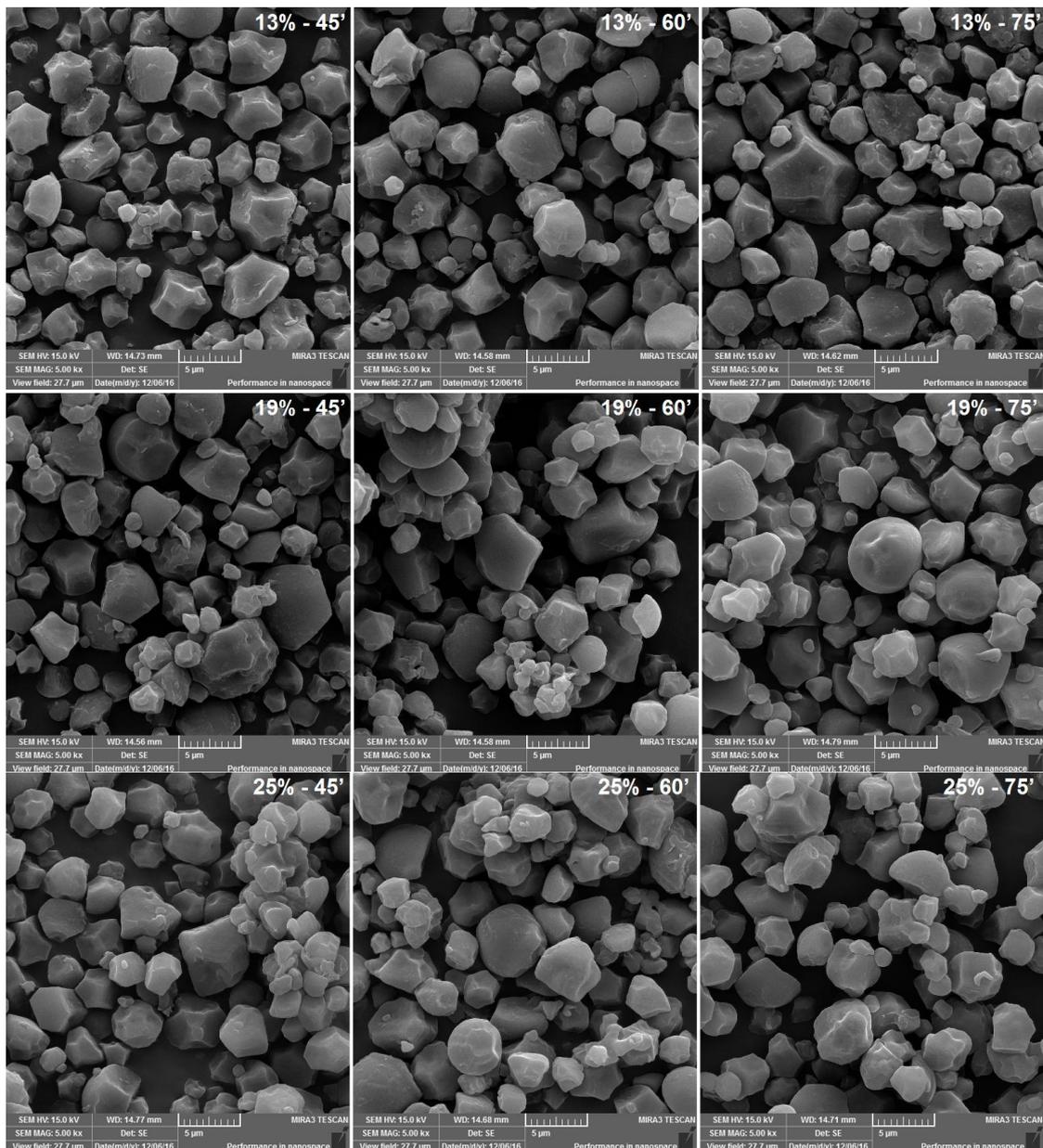
Figura 8 - MEV/FEG dos amidos de taro modificados por US.



Aumento de 5 (US1) e 10 mil vezes (US2).

A Figura 9 apresenta as imagens de MEV/FEG dos amidos modificados hidrotérmicamente com aumento de 5 kX. É possível verificar que em algumas amostras ocorreu um leve aumento volumétrico do grânulo, como, por exemplo, na amostra 19% - 75'. Também é possível verificar que quanto maior a umidade, mais se observa a tendência da união entre os grânulos, sendo as amostras com 25 % de umidade as que apresentaram mais aglomerados. Não foi possível observar com expressividade rompimentos ou lesões nos grânulos e os mesmos se mantiveram na mesma morfologia da amostra de amido nativo, alguns apresentaram superfície levemente mais rugosa em relação à amostra nativa.

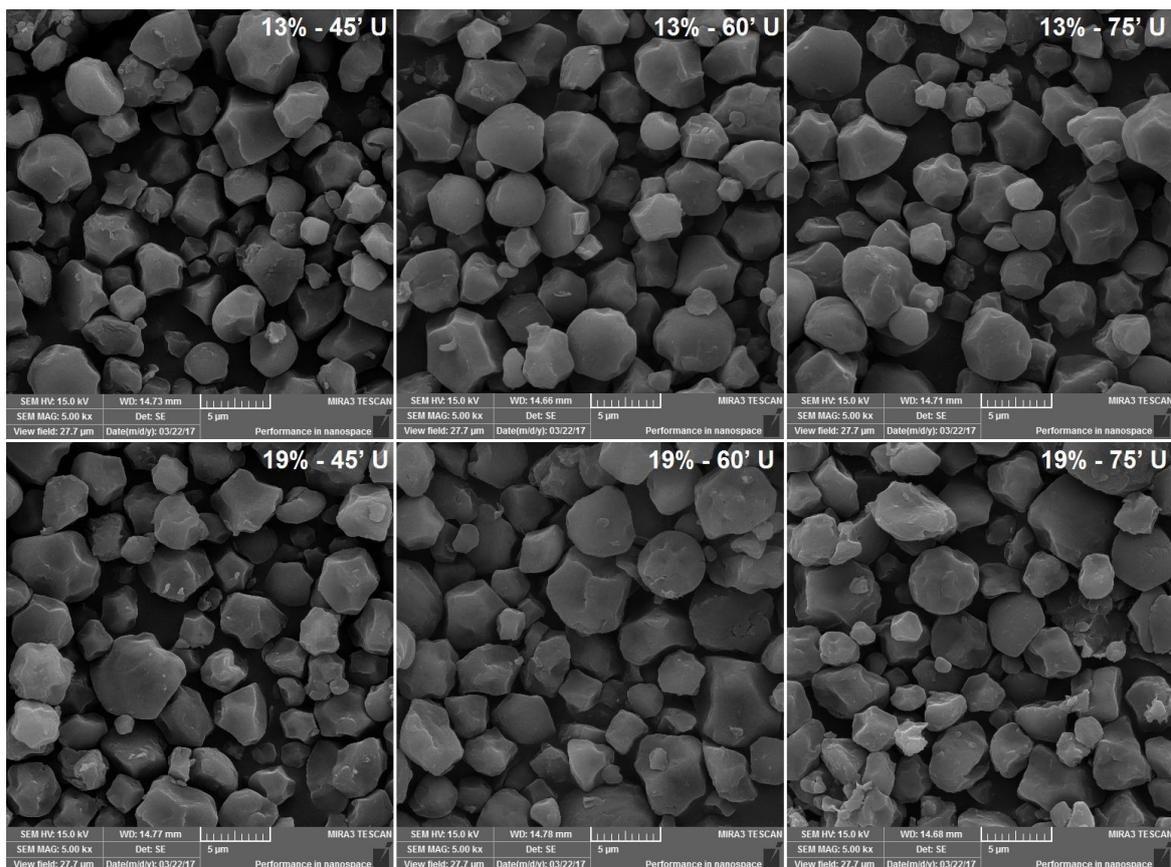
Figura 9 - MEV/FEG dos amidos de taro modificados por HMT com aumento de 5 mil vezes.

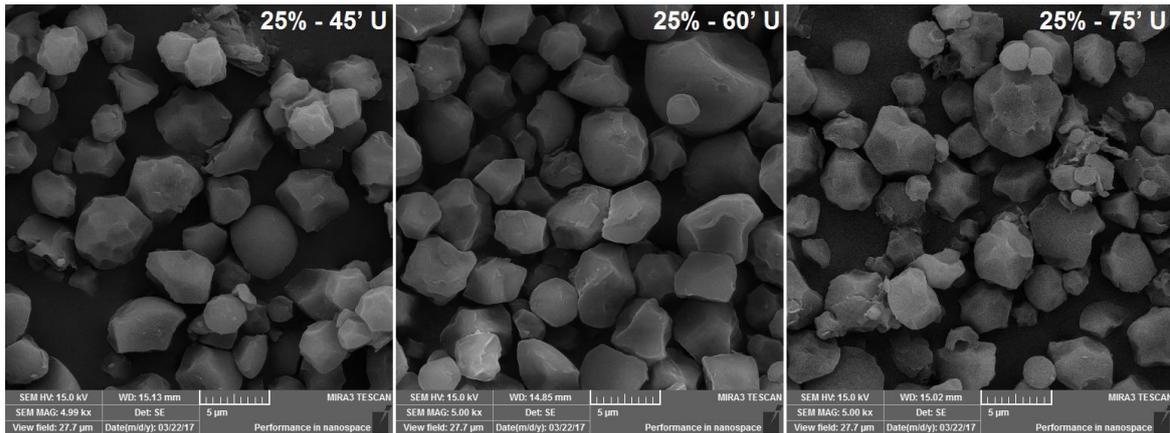


Outras fontes botânicas mostram um comportamento diferenciado ao HMT. Por exemplo, no estudo de Jiranuntakul et al. (2011) foi realizado o tratamento hidrotérmico (25 % de umidade, durante 16 h a 100 °C) em amido de arroz regular e ceroso, no qual, através da microscopia eletrônica, no amido regular de arroz observou-se uma leve rugosidade, já no amido de arroz ceroso ocorreu uma rugosidade muito mais aparente. No entanto, também nesse caso, ocorreu a aglomeração dos grânulos, assim como obteve-se nas amostras do presente trabalho.

A Figura 10 apresenta as imagens de MEV/FEG, com ampliação de 5 kX, dos amidos duplamente modificados, por tratamento hidrotérmico seguido pela aplicação de ultrassom.

Figura 10 - MEV/FEG dos amidos de taro modificados duplamente.





Aumento de 5 mil vezes.

Nas amostras submetidas à modificação dupla também observou-se uma aglomeração dos grânulos, principalmente nas amostras com 19 e 25 % de umidade. Não foi possível observar grandes mudanças morfológicas dos grânulos duplamente modificados quando comparados aos grânulos nativos e aos submetidos à modificação hidrotérmica por HMT, apenas obtiveram-se pequenas rachaduras em parte dos grânulos de algumas amostras, como pode ser visto nos grânulos da amostra 25% - 75' U, devido ao fato do ultrassom ser capaz de ocasionar cavitação no meio onde é aplicado, causando turbulência e fricção entre os grânulos, o que pode causar ruptura nos mesmos. Os danos causados vão depender dos parâmetros utilizados: intensidade, tempo, potência, concentração da suspensão e manutenção da temperatura; além da fonte botânica do amido, pois cada fonte possui uma diferente organização molecular e estrutural, e diferente tamanho, que, quanto maior o grânulo, maior será a susceptibilidade às ondas de ultrassom e mais visíveis seus efeitos (GARCIA et al., 2016; ZHU et al., 2012; JAMBRAK et al., 2010).

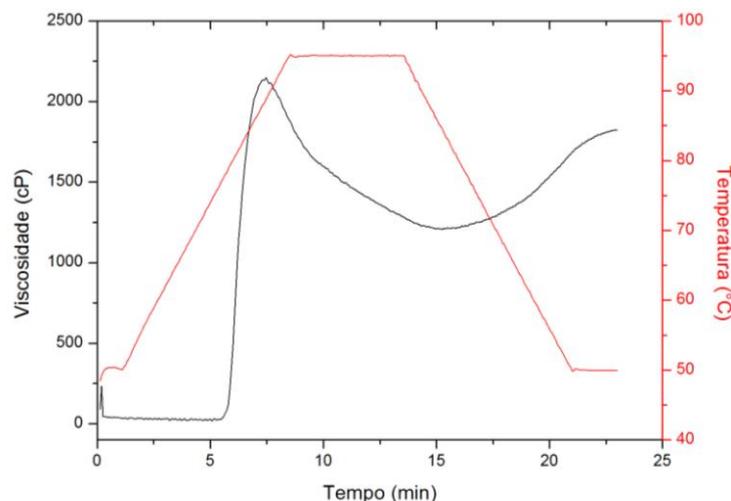
Garcia et al. (2016) aplicaram ultrassom em amido de taro e banana, utilizando uma suspensão de 5 % de amido em água, 80 W de potência, 20 % de amplitude e intervalos de tempo de 20 e 50 min. Como resultado, observaram que a morfologia dos grânulos de taro foi alterada e, embora não tenha ocorrido quebra integral dos grânulos, puderam ser observadas pequenas fraturas nos mesmos, porém em menor intensidade em relação ao amido de banana, onde sugeriu-se que tenha ocorrido uma maior susceptibilidade ao ultrassom devido aos grânulos serem de maior tamanho em relação aos do amido de taro.

No estudo de Flores-Silva et al. (2017) aplicou-se o ultrassom em amido de milho, utilizando uma suspensão aquosa com 30 % de amido, frequência fixa de 24 kHz e amplitude de 80 % em diferentes intervalos de tempo. Diferentemente do amido de taro, como resultado das imagens de microscopia, mostraram um material visivelmente deteriorado, e quanto maior o intervalo de tempo utilizado, mais pronunciados os efeitos da ocorrência de ruptura e poros. Resultado que reforça, novamente, que grânulos maiores são mais susceptíveis aos efeitos do ultrassom em relação aos de menor tamanho.

5.4 VISCOAMILOGRAFIA

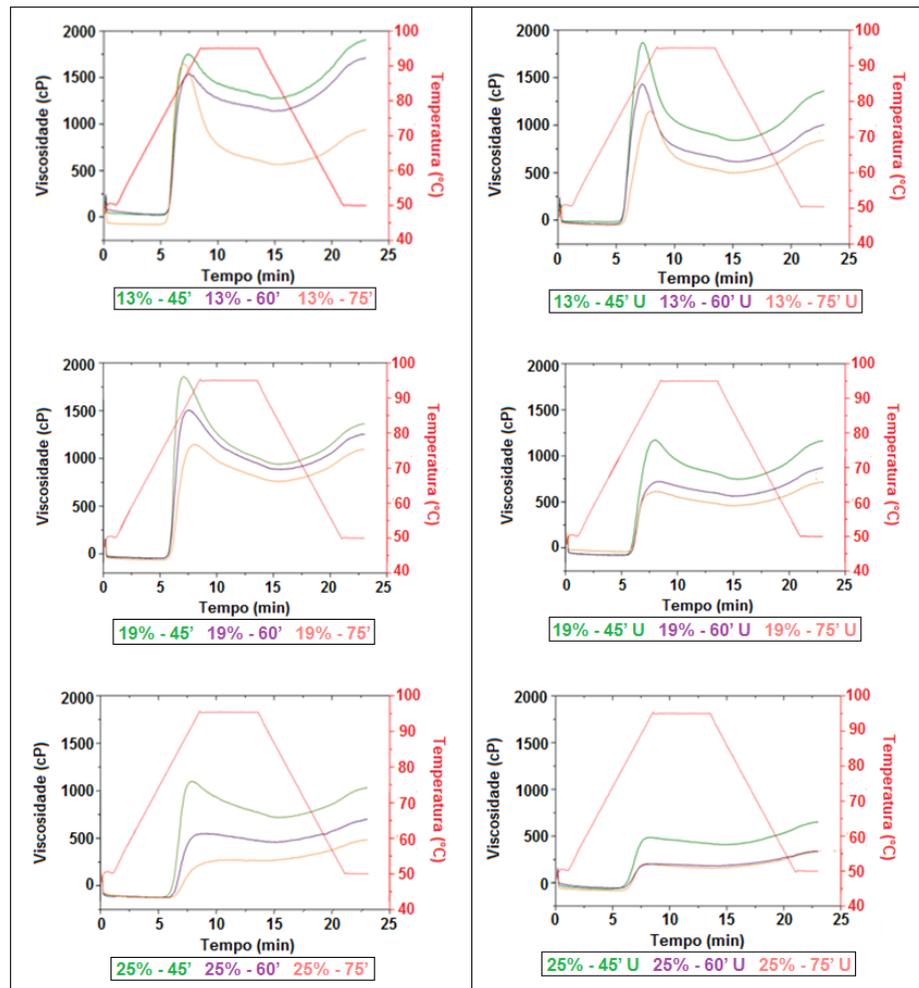
O perfil de viscosidade da pasta de amido de taro nativo está representado na Figura 11. É possível observar que a viscosidade final da pasta, obtida quando ocorre a redução da temperatura na análise, é menor que a viscosidade de pico, o que indica uma menor tendência à retrogradação, que seria a liberação de água ao se resfriar a pasta. Quando a suspensão de amido em água é submetida a um aquecimento, ocorre a ruptura irreversível de cadeias de amilose e amilopectina e a formação de pasta; nessa pasta, quando resfriada, há um rearranjo das cadeias rompidas e conseqüente liberação de água (WANG et al., 2015).

Figura 11 - Viscoamilograma do amido nativo de taro.



Na Figura 12 estão representadas as curvas RVA, sendo agrupadas no mesmo gráfico as amostras de mesma umidade no tratamento HMT. A coluna esquerda representa as amostras modificadas apenas por HMT e a da direita as duplamente modificadas.

Figura 12 - Viscoamilografias dos amidos de taro modificados.



Coluna esquerda amidos modificados por HMT e direita por HMT e US.

Observam-se nas curvas RVA que quanto maior a umidade e tempo de tratamento hidrotérmico, menor a viscosidade de pico das amostras. Apenas a amostra 13% - 75' não seguiu esse padrão, ocorrendo um aumento da viscosidade de pico com maior tempo de HMT. Esse resultado corrobora com o obtido pela análise de entalpia de gelatinização obtida no DSC, apresentado no item 3.4.2, no qual houve uma única amostra a qual a entalpia diminuiu com o aumento do tempo de HMT, ou seja, houve necessidade de menor energia para formação de pasta e a pasta formada obteve maior viscosidade. De acordo com estudos anteriores,

observou-se uma importante relação entre as propriedades físico químicas pós HMT e a fonte botânica em conjunto com o teor de umidade utilizado (HOOVER, 2010; ZAVAREZE e DIAS, 2011).

Quando aplicado o ultrassom às amostras, a redução da viscosidade foi ainda mais significativa quando comparada às reduções ocorridas nas modificadas apenas por HMT. O ultrassom pode acarretar diferentes efeitos, dependendo das condições utilizadas no tratamento e da fonte amilácea. No trabalho de Luo et al. (2008) foram aplicados os mesmos parâmetros de ultrassom em amido de milho com diferentes teores de amilose e os resultados variaram, apontando que amidos com maior teor de amilose foram mais propensos aos efeitos ultrassônicos, devido à maior alteração no perfil de pasta, sugerindo-se, por fim, que as cadeias de amilose se deslocam mais facilmente no grânulo quando comparadas às cadeias de amilopetina.

Na Tabela 5 estão representados os parâmetros obtidos na viscoamilografia das amostras de amido de taro submetidas ao tratamento hidrotérmico, das amostras duplamente modificadas, do amido nativo e do modificado apenas por ultrassom.

Tabela 5 - Dados da viscoamilografia de amido de taro nativo, modificado por HMT e HMT e US.

Amostra	PV (cP)	TV (cP)	BV (cP)	FV (cP)	SV (cP)	P_{temp} (°C)
N	2148 ^b	1207 ^b	941 ^c	1823 ^b	616 ^b	77,5 ^{hij}
US	2928 ^a	1413 ^a	1515 ^a	2324 ^a	931 ^a	77,6 ^{ghij}
13% - 45'	1153 ^{hi}	575 ⁱ	578 ^g	875 ^j	300 ^h	76,7 ^{ij}
13% - 60'	944 ^k	423 ^l	521 ^h	632 ⁿ	209 ^k	76,4 ^{ij}
13% - 75'	1655 ^e	598 ^h	1057 ^b	962 ⁱ	364 ^f	76,7 ^j
19% - 45'	1855 ^d	939 ^c	916 ^d	1363 ^c	424 ^d	77,9 ^{hij}
19% - 60'	1507 ^f	885 ^d	622 ^g	1254 ^d	369 ^f	77,9 ^{hij}
19% - 75'	1145 ^{hi}	758 ^f	387 ^j	1095 ^f	337 ^g	79,2 ^{efg}
25% - 45'	1112 ^j	741 ^g	371 ⁱ	1050 ^g	309 ^h	80,0 ^e
25% - 60'	580 ⁿ	489 ^j	91 ^l	728 ^l	239 ^j	82,3 ^{cd}
25% - 75'	308 ^p	299 ^m	9 ^o	514 ^o	215 ^k	85,9 ^a
13% - 45' U	1873 ^c	831 ^e	1042 ^b	1354 ^c	523 ^c	76,8 ^{ij}
13% - 60' U	1429 ^g	602 ^h	827 ^e	996 ^h	394 ^e	76,8 ^{ij}
13% - 75' U	1141 ⁱ	484 ^j	657 ^f	832 ^k	348 ^{fg}	78,4 ^{efgh}
19% - 45' U	1172 ^h	748 ^{fg}	424 ⁱ	1164 ^e	416 ^d	78,3 ^{efgh}
19% - 60' U	719 ^l	559 ⁱ	160 ^k	868 ^j	309 ^h	79,2 ^{ef}
19% - 75' U	611 ^m	457 ^k	154 ^k	713 ^l	256 ⁱ	79,1 ^e
25% - 45' U	485 ^o	407 ^l	78 ^{lm}	650 ^m	243 ^{ij}	81,5 ^d
25% - 60' U	202 ^q	180 ⁿ	22 ^{no}	338 ^p	158 ^l	84,0 ^b
25% - 75' U	208 ^q	159 ^o	49 ^{mn}	336 ^p	177 ^m	83,2 ^{bc}

PV = pico de viscosidade; TV = *troughviscosity* (viscosidade mínima); BV = viscosidade de queda; FV = viscosidade final; SV = viscosidade *setback*; Ptemp = temperatura de pasta. Valores com a mesma letra na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo Teste de Tukey ($p < 0,05$).

Observa-se na amostra US, tratada apenas por ultrassom, que a temperatura de pasta (77,6 °C) foi muito próxima à do amido nativo (77,5 °C), porém, ocorreu um aumento em todos os parâmetros de viscosidade, o que pode ser justificado devido aos parâmetros de tratamento utilizados, que foram brandos, nos quais primeiramente a região amorfa é mais afetada, mantendo-se a região cristalina, a qual retém mais água e contribui para o aumento da viscosidade de pasta (HUANG, LI, FU, 2007).

Na Tabela 5, observou-se, nas amostras com tratamento único (HMT), que a tendência à retrogradação aumentou para algumas delas, tendo a viscosidade de pico menor que a viscosidade final a frio, é o caso das amostras 25% - 60' e da 25% - 75'. A quebra de viscosidade (*breakdown*) reduziu e a temperatura de pasta aumentou à medida que foi aumentado o tempo e a umidade utilizada no tratamento hidrotérmico HMT, tendo um efeito de redução bastante pronunciado na amostra 25% - 75', com uma diferença de 932 cP em relação à amostra nativa; o que sugere uma maior estabilidade do amido quando submetido ao cisalhamento juntamente com aquecimento. Nesse caso, foi necessário um maior tempo e uma maior temperatura para formação de pasta, além da formação de uma pasta menos viscosa (PINTO et al., 2015; PEPE et al., 2015).

De acordo com Hoover (2010), Pepe et al. (2015) e Molavi (2018), o HMT promove a redução do poder de inchamento do grânulo e de amilose lixiviada, devido à ocorrência de um rearranjo e uma maior interação entre cadeias de amido. Além de ocorrer um aumento na rigidez do grânulo, resultando na redução da viscosidade de pasta devido à maior dificuldade da entrada de água nos grânulos, o conteúdo de amilose lixiviada também influenciará na viscosidade de pasta, sendo que quanto menor o conteúdo, menor será a viscosidade da suspensão.

As temperaturas de pasta das amostras HMT aumentaram comparadas à do amido nativo e, novamente, a amostra 25% - 75' foi a que teve maior diferença comparada com a amostra nativa. Molavi et al. (2018), atribuiu o aumento da temperatura de pico (P_{temp}) à redução do poder de inchamento do grânulo, o que faz com que seja necessária uma maior temperatura e um maior tempo para que as cadeias rompidas formem uma pasta.

Nas amostras duplamente modificadas, submetidas ao ultrassom após o tratamento hidrotérmico, houve redução do pico de viscosidade, da viscosidade mínima, viscosidade de queda, viscosidade final e de setback, além de um aumento da temperatura de pasta quanto maior o tempo e maior a umidade utilizados no tratamento HMT aliado ao ultrassom; com exceção da amostra 19% - 45' U que obteve uma maior viscosidade final e mínima (*trough viscosity*). A redução da viscosidade pode ser atribuída à possibilidade de quebra das cadeias de amido e

aos danos causados na superfície de parte dos grânulos, o que tende a reduzir o poder de inchamento do grânulo (retenção de água) e facilitar a entrada de água para hidratação. Assim como nas amostras modificadas apenas por HMT, a formação de pasta para as duplamente modificadas também foi dificultada, sendo necessária maior temperatura para formação de pasta. A alteração do perfil de viscosidade após aplicação do ultrassom varia de acordo com as condições de tratamento (tempo, potência, amplitude, manutenção ou não de temperatura) e de acordo com a fonte botânica do amido (ZHU, 2015).

5.5 ANÁLISE TÉRMICA

5.5.1.1 Termogravimetria (TG)

A Tabela 6 apresenta os dados obtidos na análise de termogravimetria das amostras submetidas ao HMT, duplamente modificadas, modificada apenas por US e da amostra nativa. Os dados apresentados são as etapas de perda de massa com o respectivo intervalo de temperatura no qual ocorrem. Para todas as amostras foram identificadas três etapas de perda de massa, que ocorrem sucessivamente em diferentes faixas de temperatura, tendo um período de estabilidade após a primeira perda.

Tabela 6 - Termogravimetria da amostra nativa e amostras modificadas por HMT e HMT e US.

Amostra	1ª etapa		Estabilidade	2ª etapa		3ª etapa	
	Δ_m (%)	Δ_t (°C)	Δ_t (°C)	Δ_m (%)	Δ_t (°C)	Δ_m (%)	Δ_t (°C)
N	10,22	20-148	148-243	69,34	243-400	18,43	400-600
US	10,59	23-148	148-264	68,70	264-415	17,96	415-576
13% - 45'	12,96	22-122	122-209	70,70	209-406	13,59	406-594
13% - 60'	12,71	33-161	161-221	69,44	221-368	16,76	368-595
13% - 75'	11,08	27-135	135-234	71,68	234-421	13,95	421-595
19% - 45'	12,35	23-141	141-229	70,56	229-395	15,45	395-592
19% - 60'	11,81	26-142	142-234	72,64	234-418	13,49	418-592
19% - 75'	12,96	22-139	139-242	70,70	242-406	13,59	406-583
25% - 45'	11,79	20-145	145-247	70,37	247-417	14,52	417-594
25% - 60'	10,32	27-140	140-238	69,02	238-367	17,82	367-586
25% - 75'	10,94	24-123	123-254	63,78	254-352	23,21	352-514
13% - 45' U	11,20	37-145	145-267	60,12	267-364	24,18	364-587
13% - 60' U	10,64	34-160	160-258	62,63	258-389	24,80	389-584
13% - 75' U	11,26	21-135	135-234	58,49	234-338	27,55	338-539
19% - 45' U	12,91	23-151	151-241	55,26	241-332	27,93	332-577
19% - 60' U	12,51	25-147	147-222	58,26	222-339	26,16	339-554
19% - 75' U	12,37	26-151	151-241	61,38	241-350	24,50	350-561
25% - 45' U	11,87	30-145	145-240	59,28	240-340	26,31	340-559
25% - 60' U	11,98	26-150	150-240	58,27	240-340	26,10	340-514
25% - 75' U	12,65	25-178	178-272	61,09	272-403	23,70	403-556

N = amido nativo. US = amido modificado apenas por ultrassom. Δ_m = Variação de massa; Δ_t = variação de temperatura.

A primeira etapa corresponde à perda de umidade presente na amostra, já a segunda e a terceira etapas ocorrem devido à degradação térmica oxidativa e correspondem à decomposição e oxidação da matéria orgânica, respectivamente. Na segunda etapa ocorre principalmente a despolimerização do amido e a degradação da matéria orgânica, já na terceira perda, ocorre a oxidação e carbonização, tendo como resíduo final de massa as cinzas, correspondentes ao material inorgânico da amostra (LACERDA et al., 2015). De acordo com Liu et al. (2010), a estabilidade térmica do amido de milho, por exemplo, varia

proporcionalmente ao teor de amilose, ou seja, quanto maior a quantidade de amilose, menor será a estabilidade térmica do amido.

Observa-se, de acordo com os dados da Tabela 6, que as amostras submetidas ao tratamento hidrotérmico tiveram a primeira etapa, atribuída à evaporação da água (umidade) presente na amostra, iniciando em temperatura ambiente e com término entre 122 e 161 °C. Após a perda de umidade houve um período de estabilidade, no qual a massa manteve-se a mesma. A faixa de estabilidade das amostras ficou entre 122 e 254 °C. Posteriormente à faixa de estabilidade, houve uma segunda perda de massa, atribuída à desidratação química e decomposição térmica da matéria orgânica. Esta etapa obteve a maior redução de massa, que chegou a até 72,64% de redução para a amostra 19% - 60' (LIU et al., 2013).

A terceira e última etapa ocorreu entre 352 e 600 °C, e é atribuída à oxidação da matéria orgânica. De acordo com Pielichowski e Njuguna (2005) e Baker et al. (2016), essa etapa inicia-se em torno de 300 °C para amidos, e corresponde às reações térmicas, que seriam: condensação entre grupos hidroxil (presentes nas cadeias de amido) para formação de segmentos de éter e liberação de moléculas de água e outras pequenas moléculas. O material que resta no cadinho após a terceira etapa corresponde às cinzas.

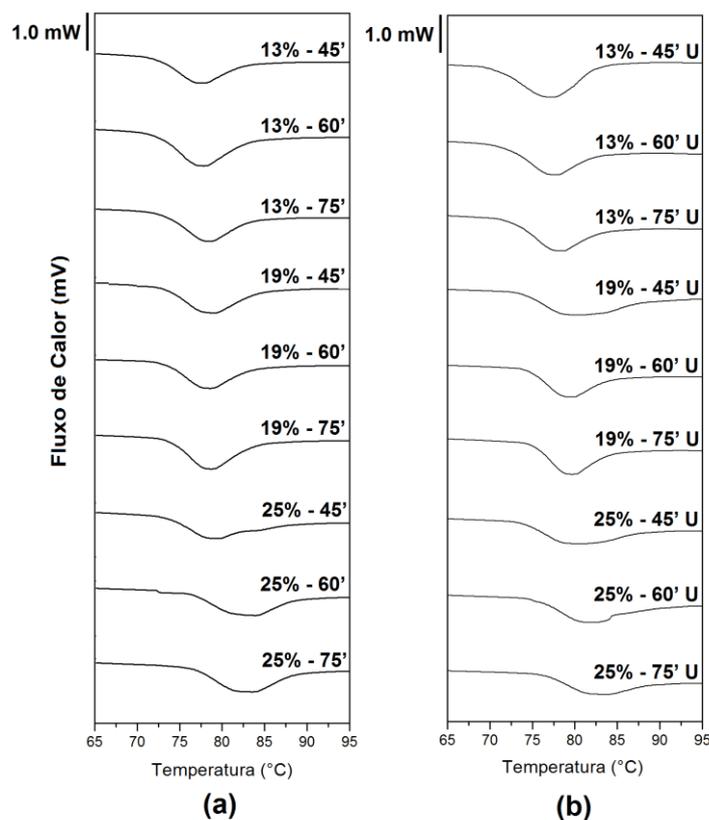
Comparando o perfil obtido na termogravimetria das amostras tratadas apenas por HMT e da tratada por ultrassom, em relação à amostra nativa, não ocorreram grandes variações na estabilidade térmica após a modificação, e todas as amostras resultaram em três etapas de perda de massa.

Com relação aos dados das amostras modificadas duplamente (HMT e US), novamente as amostras apresentaram o mesmo perfil de estabilidade térmica, com três perdas de massa. A primeira perda iniciou em temperatura ambiente e finalizou entre 135 e 178 °C. O período de estabilidade ficou na faixa de 135 a 272 °C, resultados similares aos das amostras modificadas apenas por HMT. Para todas as amostras com modificação dupla a segunda perda foi menor e a terceira maior, em comparação às tratadas apenas por HMT.

5.5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Na Figura 13 estão as curvas de gelatinização dos amidos submetidos à modificação simples por HMT e amidos duplamente modificados, por HMT e ultrassom, seguidas pela Tabela 7, que apresenta os dados de entalpia, temperatura de início, temperatura de pico, temperatura final do evento de gelatinização e cristalinidade relativa (CR) de cada amostra.

Figura 13 - Curvas DSC das amostras modificadas.



(a) amostras submetidas ao HMT; (b) amostras modificadas por HMT e ultrassom. U referente à aplicação de ultrassom (amplitude de 60% durante 30 min).

Observa-se, nos dados da Tabela 7, que, em relação à amostra nativa, a entalpia de gelatinização aumentou para as amostras submetidas ao HMT, e que quanto maior o teor umidade utilizado no tratamento, maior a entalpia obtida no DSC, o que pode sugerir que o HMT tornou mais difícil a entrada e retenção de água na estrutura do amido. Tal resultado corrobora com os perfis de pasta obtidos no RVA, nos quais observou-se que foi necessária uma maior temperatura e um maior tempo para que as amostras modificadas por HMT formassem pasta, devido às

cadeias que podem ter sido rompidas e à possível redução do poder de inchamento do grânulo, além de gerar uma maior interação entre as cadeias e dificultar a retenção de água. Porém, com o aumento da umidade, há também a formação de aglomerados (que podem ser visualizados nas imagens de microscopia das amostras), o que pode também dificultar a gelatinização do amido, já que a transferência de calor se dá por condução e os aglomerados podem conferir uma maior dificuldade na absorção do calor (MOLAVI et al.,2018; ZHU, 2015; HOOVER, 2010).

Além disso, ainda para as amostras tratadas apenas por HMT, observa-se que as temperaturas (T_0 , T_P e T_F) mostraram uma tendência de incremento, além de haver um alargamento na curva de gelatinização, ou seja, houve aumento na diferença entre a temperatura de término (T_F) e início (T_0) do evento. Tais resultados foram reportados no estudo de revisão de Hoover (2010), na qual justificou-se que o HMT pode resultar em interações amilose-amilopectina e amilose-lipídeo, o que reduz a mobilidade das cadeias de amido nas regiões amorfas, assim, essas regiões passam a requerer maiores temperaturas para que ocorra a absorção de água, podendo acarretar uma ruptura das regiões cristalinas; o que também justifica os resultados de cristalinidade relativa.

Tabela 7 - Dados das curvas DSC do amido nativo, modificados por HMT, US e HMT+US.

Amostras	ΔH (J/kg)	T_0 (°C)	T_P (°C)	T_F (°C)	$T_F - T_0$ (°C)	CR (%)
N	9,4 ^a	73,7 ^a	79,0 ^a	83,0 ^a	9,2 ^a	29,7 ^a
US	12,4 ^b	72,8 ^b	77,7 ^a	83,5 ^b	10,69 ^a	30,8 ^a
Amostras HMT e Nativa						
	ΔH (J/kg)	T_0 (°C)	T_P (°C)	T_F (°C)	$T_F - T_0$ (°C)	CR (%)
N	9,4 ^g	73,7 ^{bcd}	79,0 ^d	83,0 ^e	9,2 ^d	29,7 ^a
13% - 45'	12,4 ^d	72,5 ^d	77,3 ^g	82,1 ^f	9,5 ^{cd}	27,3 ^{bc}
13% - 60'	12,6 ^{cd}	72,6 ^d	77,5 ^g	86,1 ^d	13,5 ^{ab}	28,1 ^{bc}
13% - 75'	10,7 ^h	73,3 ^a	78,2 ^a	83,9 ^a	10,5 ^{bc}	28,1 ^{bc}
19% - 45'	11,6 ^e	73,4 ^{cd}	78,7 ^e	87,8 ^{bc}	14,4 ^{ab}	28,7 ^{ab}
19% - 60'	12,7 ^{cd}	73,5 ^{cd}	78,1 ^f	87,4 ^c	13,9 ^{ab}	29,8 ^a
19% - 75'	12,8 ^c	73,9 ^{bcd}	78,6 ^e	88,6 ^a	14,7 ^{ab}	29,7 ^a
25% - 45'	11,1 ^f	75,8 ^{bc}	78,7 ^e	88,0 ^{bc}	12,1 ^{bcd}	28,7 ^{ab}
25% - 60'	13,3 ^b	76,5 ^{bc}	83,5 ^b	93,2 ^a	16,7 ^a	26,9 ^c
25% - 75'	14,8 ^a	76,7 ^b	82,5 ^c	92,9 ^a	16,2 ^a	27,7 ^{bc}
Amostra HMT + US e Nativa						
	ΔH (J/kg)	T_0 (°C)	T_P (°C)	T_F (°C)	$T_F - T_0$ (°C)	CR (%)
N	9,4 ^b	73,7 ^e	79,0 ^c	83,0 ^{ab}	9,2 ^a	29,7 ^{bc}
13% - 45' U	11,3 ^a	71,6 ^f	77,2 ^d	79,0 ^{cd}	7,4 ^{abc}	30,7 ^{abc}
13% - 60' U	7,9 ^{bc}	73,1 ^e	77,3 ^d	78,4 ^d	5,3 ^c	32,1 ^{ab}
13% - 75' U	8,4 ^{bc}	73,5 ^e	77,8 ^{cd}	78,9 ^{cd}	5,4 ^c	29,3 ^c
19% - 45' U	6,9 ^{cd}	74,5 ^d	79,1 ^c	83,1 ^{ab}	8,6 ^{ab}	32,7 ^a
19% - 60' U	8,7 ^{bc}	74,9 ^{cd}	81,2 ^a	81,2 ^{bc}	6,3 ^{bc}	28,5 ^c
19% - 75' U	9,2 ^b	75,5 ^c	79,3 ^{bc}	82,2 ^{ab}	6,7 ^{bc}	28,4 ^c
25% - 45' U	7,8 ^{bc}	74,6 ^d	79,2 ^{bc}	82,8 ^{ab}	8,2 ^{ab}	30,1 ^{bc}
25% - 60' U	4,1 ^e	76,6 ^b	80,7 ^{ab}	83,8 ^a	7,2 ^{abc}	28,9 ^c
25% - 75' U	5,1 ^{de}	77,5 ^a	81,9 ^a	84,4 ^a	6,9 ^{abc}	30,2 ^{abc}

N = amido nativo. US = amostra tratada apenas por ultrassom. ΔH = entalpia; T_0 = temperatura de início de gelatinização; T_P = temperatura de pico; T_F = temperatura final. CR = cristalinidade relativa. Valores com a mesma letra na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo Teste de Tukey ($p < 0,05$).

A amostra US apresentou um aumento na entalpia, corroborando com os resultados do RVA, os quais demonstraram um aumento em todos os parâmetros de viscosidade. Estes resultados podem ser justificados devido aos parâmetros de

tratamento utilizados terem sido brandos, onde, inicialmente ocorre erosão da região amorfa do grânulo, o que aumenta a CR, além de aumentar a entalpia de gelatinização, pois na região amorfa a entrada de água é facilitada. Tais resultados não são observados em tratamentos mais intensos, pois assim que o tratamento continua as regiões cristalinas também são afetadas e pode haver redução da CR e ΔH (HUANG, LI, FU, 2007).

Já para as amostras duplamente modificadas, por HMT e ultrassom, houve uma redução na entalpia de gelatinização (exceto para amostra 13% - 45' U) além do encurtamento do pico obtido (diferença entre T_F e T_0), ou seja, o evento foi menos extenso em relação ao amido nativo e aos tratados apenas por HMT, tal resultado corrobora com os dados obtidos no RVA, no qual ocorreu redução da viscosidade, que foi atribuída à quebra das cadeias e danos na superfície do grânulo, o que facilita sua hidratação, porém, reduz sua retenção de água.

Os amidos modificados por ultrassom tendem a ter seus grânulos danificados devido à cavitação gerada pelas ondas, o que pode facilitar a entrada da água nos grânulos, tendendo a acelerar o processo de gelatinização e reduzir a ΔH do evento. Os efeitos do ultrassom variam principalmente de acordo com a intensidade e a manutenção ou não da temperatura durante o tratamento; quando o tratamento é mais intenso tende a causar uma alteração da cristalinidade, reduzindo-a e facilitando a gelatinização, o que reduz a entalpia de gelatinização. Quando ocorre um aumento da temperatura durante o tratamento, pode ocorrer a gelatinização parcial dos grânulos, reduzindo a entalpia de gelatinização (LIU et al., 2013; ZHU, 2015).

Com relação à CR das amostras, foi observado, de acordo com Lee et al. (2012), que o HMT traz efeitos diferentes de acordo com a fonte amilácea e os parâmetros de tratamento (tempo, temperatura e umidade), e geralmente os resultados mostram que as amostras com maior nível de umidade apresentaram maiores reduções na CR, porém, este resultado pode variar de acordo com a temperatura utilizada no ensaio.

As amostras submetidas apenas ao tratamento hidrotérmico tiveram cristalinidades variando de 26.9 %, para a amostra 25% - 60', a 29.8 %, para a amostra 19% - 60'; quando comparadas à CR do amido nativo de taro (29.7 %), as amostras 19% - 60' e 19% - 75' obtiveram cristalinidade mais próxima, enquanto que as outras 7 amostras tiveram variação na cristalinidade relativa, ocorrendo uma redução na mesma, onde o menor valor foi da amostra 25% - 60', com CR igual a 26.9 %

De acordo com estudos anteriores, foi observado que para amidos com padrão tipo A de tuberosos, como o taro, que o HMT não alterou a CR das amostras, o que corrobora com a manutenção da CR no caso das amostras 19% - 60' e 19% - 75'. Mas, para padrões tipo A de cereais e tipo B de tuberosos, foi verificado que o HMT reduziu a CR assim como ocorreu com as outras amostras, e a redução foi atribuída à ruptura de cristalitos de amilopectina (VERMEYLEN, GODERIS, DELCOUR, 2006; HOOVER, 2010).

A redução da cristalinidade relativa após o tratamento hidrotérmico também foi observada no trabalho de Zavareze et al. (2010) em amido de arroz com alto teor de amilose submetido ao HMT; sendo o amido de arroz padrão tipo A de cristalinidade, assim como o amido de taro. Já o estudo de Bartz et al. (2017) aplicou o HMT em amido de batata, e a redução de CR obtida foi relacionada ao alto nível de umidade e ao aquecimento excessivo, o que pode resultar em um colapso dos cristalitos de amilopectina, o que reduz a CR.

Ainda de acordo com Bartz et al. (2017), observou-se que as regiões cristalinas das amostras submetidas ao HMT estavam concentradas no centro e na periferia dos grânulos, o que pode justificar o aumento da CR para amostras duplamente modificadas, onde o ultrassom, por meio da cavitação, pode ter tornado estas regiões cristalinas periféricas mais susceptíveis à difratometria de raios X, aumentando a cristalinidade aparente das amostras e resultando em uma maior cristalinidade relativa.

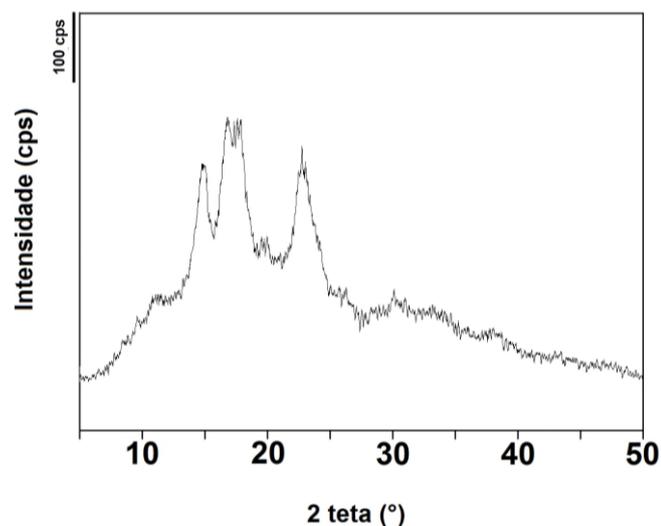
De acordo com Silva et al. (2017), o aumento de cristalinidade de amostras modificadas por ultrassom também pode ser atribuído à modificação da estrutura

interna do amido, havendo a possibilidade do ultrassom atuar com mais intensidade nas regiões amorfas, ricas em amilose, fragmentando as cadeias que posteriormente se reorganizam e formam uma estrutura com maior padrão cristalino, aumentando a CR da amostra. O efeito oposto, de redução da CR, também pode ocorrer, e depende da intensidade e tempo utilizados, usualmente tratamentos mais prolongados tendem a romper não seletivamente as cadeias, tendo como resultado a redução.

5.6 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

De acordo com Lorenz e Kulp (1982), o taro tem padrão de cristalinidade tipo A, que se caracteriza por possuir um pico duplo entre 17° e 18° e de menor intensidade em 20° e dois picos simples, um em 15° e um em 23° a $2(\theta)$. Na Figura 14 está representada a difratometria de raios X do amido nativo de taro, na qual é possível observar dois picos simples em $14,9^\circ$ e $22,7^\circ$ e um pico duplo em $16,7^\circ$ e $17,8^\circ$ a $2(\theta)$, o que caracteriza um padrão tipo A.

Figura 14 - Difratometria de raios X da amostra de amido nativo.

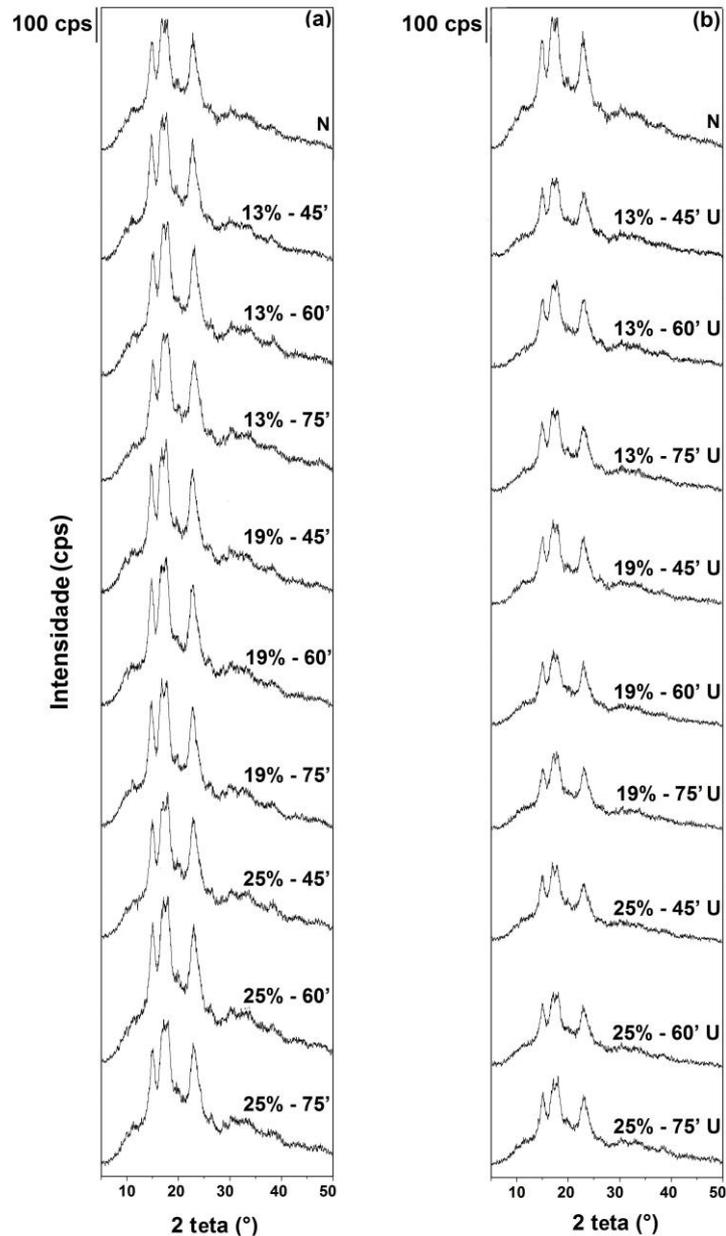


Na Figura 15 (a) estão as difratometrias de raios X das amostras submetidas ao de tratamento hidrotérmico e ao lado, na Figura 15 (b), estão as difratometrias das amostras duplamente modificadas, por HMT mais aplicação de ultrassom durante 30 min e 60 % de amplitude.

Observa-se nas Figuras 15 (a) e (b) que o padrão de difração de raios X manteve-se o mesmo da amostra nativa tanto para as amostras modificadas hidrotermicamente quanto para as amostras com modificação dupla, sendo padrão tipo A, que é o padrão para amido de taro. A manutenção do padrão de difração após o HMT foi reportada no estudo de Gunaratne e Hoover (2002), no qual foi aplicado o HMT em amido de mandioca e taro e ambos mantiveram o mesmo padrão obtido no amido nativo.

Observa-se também que, quando são comparadas as difratometrias das Figuras 15 (a) e (b), que houve uma queda na intensidade dos picos, onde, na modificação dupla evidenciam-se picos visivelmente menos intensos em relação aos obtidos na modificação simples por HMT.

Figura 15 - Difratometria de raios X das amostras modificadas.



(a) HMT e por (b) HMT e US.

Os valores dos picos obtidos a $2(\theta)$ nas amostras de amido modificadas por HMT, por HMT e US e amido nativo variaram, no primeiro pico simples, de $14,7^\circ$ a 15° , no pico duplo de $16,7^\circ$ a $17,2^\circ$ seguido por $17,6^\circ$ a $18,0^\circ$ e o segundo pico simples teve valores de $22,7^\circ$ a 23° confirmando novamente a manutenção do padrão tipo A.

6 CONCLUSÃO

A extração aquosa do amido de taro obteve uma separação eficiente das frações proteicas e fibrosas provenientes da farinha de taro, com manutenção da classificação de material “orgânico”. Uma característica que o amido nativo possui que o diferencia de amidos “convencionais” é seu pequeno tamanho ($\leq 6 \mu\text{m}$), que o torna de rápida digestão, podendo ser aplicado em produtos infantis e como substituto parcial de alergênicos.

A modificação por HMT alterou significativamente as propriedades de pasta e de gelatinização do amido. A temperatura de pasta aumentou enquanto a viscosidade reduziu, além do aumento da entalpia de gelatinização, quanto maior o tempo e a umidade de tratamento. Tais resultados sugerem uma maior estabilidade do amido quando submetido ao aquecimento e ao aquecimento concomitante com cisalhamento, devido à estas características, estudos anteriores sugerem aplicação do amido hidrotérmicamente tratado em produtos enlatados e congelados como estabilizante ou emulsificante, por exemplo (JAYAKODY, HOOVER, 2008).

Os amidos duplamente modificados tiveram alteração na estabilidade térmica, tendo uma menor perda de massa por desidratação química e decomposição térmica da matéria orgânica (2ª perda) e maior perda relacionada à oxidação da matéria orgânica (3ª perda) em relação à amostra nativa. Quanto ao evento de gelatinização, a entalpia reduziu e o evento foi mais curto, além do perfil de pasta mostrar uma menor viscosidade em relação à amostra nativa, devido a maior hidratação e menor inchamento do grânulo. Tais resultados sugerem que o amido duplamente modificado tenha uma boa dispersibilidade, ou seja, teria uma melhor homogeneização e menor formação de grumos, com possibilidade de aplicação em filmes biodegradáveis.

7 REFERÊNCIAS

ABOUBAKAR N. Y. N.; SCHER J; MBOFUNG C. M. F. Physicochemical, thermal properties and microstructure of six varieties of taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) flours and starches. **Journal of Food Engineering**, v. 86, p. 294–305, 2008.

ADEWUYI, Y. G. Sonochemistry in Environmental Remediation. 1. Combinative and Hybrid Sonophotochemical Oxidation Processes for the Treatment of Pollutants in Water. **Environmental Science and Technology**, v. 39, p. 3409-3420, 2005.

AGGARWAL, P; DOLLIMORE, D. The effect of chemical modification on starch studied using thermal analysis. **Thermochemica Acta**, v. 324, p. 1-8, 1998.

AGUDELO, A.; VARELA, P.; SANZ, T.; FISZMAN, S. M. Native tapioca starch as a potential thickener for fruit fillings. Evaluation of mixed models containing low-methoxyl pectin. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 297-304, 2014.

AGUILERA, Y.; ESTEBAN, R. M.; BENÍTEZ, V.; MARTÍN-CABREJAS, M. A. Starch, functional properties, and microstructural characteristics in chickpea and lentil as affected by thermal processing. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, p. 10682-10688, 2009.

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. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, p. 2115-2122, 2014.

ARNS, B.; PARAGINSKI, R. T.; BARTZ, J., SCHAVION, R. A.; ELIAS, M. C.; ZAVAREZE, E. R.; DIAS, A. R. G. The effects of heat moisture treatment of rice grains before parboiling on viscosity profile and physicochemical properties. **International Journal of Food Science Technology**, v. 49, p. 1939–1945, 2014.

BAHARUDDIN, N. H.; SULAIMAN, N. M. N.; AROUA, M. K. Removal of heavy metal ions from mixed solutions via polymer-enhanced ultrafiltration using starch as a water-soluble biopolymer. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 34, p. 359-367, 2014.

BAKER, D. C.; TOMASIK, P.; WIEJAK, S.; PALASINSKI, M.; TIPSON, R. S.; DEREK, H. **Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry**. San Diego: Academic Press. 73. 1. ed. p.279–343, 2016.

BARRERA, G N; DOMINGUEZ, G. C.; PÉREZ, J. C.; LÓPEZ, G. F. G.; LÉON, A. E.; RIBOTTA, P. D. Evaluation of the mechanical damage on wheat starch granules by SEM, ESEM, AFM and texture image analysis. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, p. 1449–1457, 2013.

BARTZ, J.; ZAVAREZE, E. R.; DIAS, A. R. G. Study of heat-moisture treatment of potato starch granules by chemical surface gelatinization. . **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 97, p. 3114–3123, 2017.

BEMILLER, J. N. Pasting, paste, and gel properties of starch–hydrocolloid combinations. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p. 386–423, 2011.

BEMILLER, J. N.; HUBBER, K. C. Physical Modification of Food Starch Functionalities. **Annual Review Food Science 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. 275-282, 2016.

BILEK, S. E.; TURANTAS, F. Decontamination efficiency of high power ultrasound in the fruit and vegetable industry, a review. **International Journal of Food Microbiology**, v. 166, p. 155–162, 2013.

BULEÓN, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALL, S. Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 23, p. 85-112, 1998.

BUSSAN, A. J. SABBA, R. P.; DRILIAS, M. J. Tuber maturation and potato storability: Optimizing skin set, sugars and solids. University of Wisconsin Cooperative Extension, 2009, A3884-02.

BRANTSÆTER, A. L.; YDESBOND, T. A.; HOPPIN, J. A.; HAUGEN, M.; MELTZER, H. M. Organic Food in the Diet: Exposure and Health Implications. **Annual Reviews of Public Health**, v. 38, p. 295-313, 2017.

BRASIL. Decreto nº 6.323, de 27 de dezembro de 2007. Regulamenta a Lei nº 10.831, de 23 de dezembro de 2003, que dispõe sobre a agricultura orgânica, e dá outras providências. Diário Oficial, Brasília, DF, 27 dezembro. 2007.

CHENG, W.; CHEN, J.; LIU, D.; YE, X.; KE, F. Impact of ultrasonic treatment on properties of starch film-forming dispersion and the resulting films. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, p. 70-711, 2010.

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

CHUNG, H. J.; LIU, Q.; LEE, L.; WEI, D. Relationship between the structure, physicochemical properties and in vitro digestibility of rice starches with different amylose contents. **Food Hydrocolloids**, v. 25, p. 968-975, 2011.

CHUNG, H. J.; LIU, Q.; HOOVER, R. Impact of annealing and heat-moisture treatment on rapidly digestible, slowly digestible and resistant starch levels in native and gelatinized corn, pea and lentil starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, p. 436-447, 2009.

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

CORNELL, H. The functionality of wheat starch. Cambridge, Reino Unido: A. Eliasson, **Woodhead Publishing**, v. 7, p. 211-240, 2004.

DU, S.; BARTELS, J.; REINDERS, M.; SEN, S. Organic consumption behavior: A social identification perspective. **Food Quality and Preference**, v. 62, p. 190–198, 2017.

DRUNKLER, N. L.; LEITE, R. S.; MANDARINO, J. M. G.; IDA, E. I.; DEMIATE, I. M. Cassava starch as a stabilizer of soy-based beverages. **Food Science and Technology International**, v. 18, p. 489-499, 2012.

FAO. 2014. *FAOSTAT database*. [Online].Disponívelem:<http://bit.ly/NmQzZf>. [Acesso em: 2 de maio de 2016].

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

FIORDA, F. A.; JÚNIOR, M. S. S.; SILVA, F. A.; SOUTO, L. R. F.; GROSMANN, M. V. E. Amaranth flour, cassava starch and cassava bagasse in the production of gluten-free pasta: technological and sensory aspects. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 48, p. 1977–1984, 2013.

FLORES-SILVA, P. C.; ROLDAN-CRUZ, C. S.; CHAVEZ-ESQUIVEL, G.; VERNON-CARTER, E. J.; BELLO-PEREZ, L. A.; ALVAREZ-RAMIREZ, J. In vitro digestibility of ultrasound-treated corn starch. **Starch/Stärke**, v. 8, p. 1-9, 2016.

GAMONPILAS, C.; PONGJARUVAT, W.; FUONGFUCHAT, A.; METHACANON, P.; SEETAPAN, N.; THAMJEDSADA, N. Physicochemical and rheological characteristics of commercial chili sauces as thickened by modified starch or modified starch/xanthan mixture. **Journal of Food Engineering**, v. 105, p. 233–240, 2011.

GARCIA, R. C.; PEREZ, L. A. B.; AGUIRRE-CRUZ, A.; HERNANDEZ, J. T.; CRUZ, A. C.; RAMIREZ, A. J. Effect of ultrasonic treatment on the morphological, physicochemical, functional, and rheological properties of starches with different granule size. **Starch/Stärke**, v. 68, p. 972–979, 2016.

GENKINA, N. K.; WIKMAN, J.; BERTOFT, E.; YURYEV, V. P. Effects of structural imperfection on gelatinization characteristics of amylopectin starches with a- and b-type crystallinity. **Biomacromolecules**, v. 8, p. 2329-2335, 2007.

GUNARATNE, A.; HOOVER, R. Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 49, p. 425-437, 2002.

HOOVER, R. The impact of heat-moisture treatment on molecular structures and properties of starches isolated from different botanical sources. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 50, p. 37-41, 2010.

HUANG, Q.; LI, L.; FU, X. Ultrasound effects on the structure and chemical reactivity of cornstarch granules. **Starch/Stärke**, v. 59, p. 371-378, 2007.

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

JAMBRAK, A. R.; HERCEG, Z.; SUBARIC, D.; BABIC, J., BRNCIC, M., BRNCIC, S. R. Ultrasound effect on physical properties of corn starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, p. 91-100, 2010.

JANE, J.; SHEN, L.; CHEN, J.; LIM, S.; KASEMSUWAN, T.; NIP, W. K. Physical and chemical studies of taro starches and flours. **Cereal Chemistry**, v. 69, p. 528–535, 1992.

JAYAKODY, L.; HOOVER, R. Effect of annealing on the molecular structure and physicochemical properties of starches from different botanical origins – A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, p. 691–703, 2008.

JIRANUNTAKUL, W.; PUTTANLEK, C.; RUNGSARDTHONG, V.; PUNCHA-ARNON, S.; UTTAPAP, D. Microstructural and physicochemical properties of heat-moisture treated waxy and normal starches. **Journal of Food Engineering**, v. 104, p. 246–258, 2011.

KAEWATIP, K.; THONGMEE, J. Preparation of thermoplastic starch/treated bagasse fiber composites. **Starch/Stärke**, v. 66, p. 724–728, 2014.

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

KAUR, M.; KAUSHAL, P.; SANDHU, K. S. Studies on physicochemical and pasting properties of Taro (*Colocasia esculenta L.*) flour in comparison with a cereal, tuber and legume flour. **Journal of Food Science Technology**, v. 50, p. 94–100, 2013.

KINJO, S.; FUKUBA, H. Amylose content, gelatinisation and viscosity of wet taro root starch. **Journal of the Japanese Society of Starch Science**, v. 25, p. 193–197, 1978.

LACERDA, L. G.; FILHO, M. A. S. C.; BAUAB, T.; DEMIATE, I. M.; COLMAN, T. A. D.; ANDRADE, M. M. P.; SCNITZLER, 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.

LEE, C. J.; KIM, Y.; CHOI, S. J.; MOON, T. W. Slowly digestible starch from heat-moisture treated waxy potato starch: Preparation, structural characteristics, and glucose response in mice. **Food Chemistry**, v. 133, p. 1222–1229, 2012.

LIN, L.; CAI, C.; GILBERT, R. G.; LI, E.; WANG, J.; WEI, C. Relationships between amylopectin molecular structures and functional properties of different-sized fractions of normal and high-amylose maize starches. **Food Hydrocolloids**, v. 52, p. 359-368, 2016.

LIN, S. Y.; WANG, S. L. Advances in simultaneous DSC–FTIR microspectroscopy for rapid solid-state chemical stability studies: Some dipeptide drugs as examples. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 64, p. 461-478, 2012.

LIU, Q. Starch modifications and applications: Chemistry, physical properties, and applications. **Food Carbohydrates**, v. 8, p. 357-406, 2005.

LIU, X., YU, L., XIE, F., LI, M. Kinetics and mechanism of thermal decomposition of cornstarches with different amylose/amylopectin ratios. **Starch/Stärke**, v. 62, p. 139–146, 2010.

LIU, X.; WANG, Y.; YU, L.; TONG, Z.; CHEN, L.; LIU, H.; LI, X. Thermal degradation and stability of starch under different processing conditions. **Starch/Stärke**, v. 65, p. 48–60, 2013.

LORENZ, K.; KULP, K. Cereal- and root starch modification by heat-moisture treatment. I. Physico-chemical properties. **Starch/Stärke**, v. 34, p. 50–54, 1982.

LUO, Z.; FU, X.; HE, X.; LUO, F.; GAO, Q.; YU, S. Effect of ultrasonic treatment on the physicochemical properties of maize starches differing in amylose content. **Starch/Stärke**, v. 60, p. 646-653, 2008.

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.

MIAO, M.; JIANG, B.; ZHANG, T. Effect of pullulanase debranching and recrystallization on structure and digestibility of waxy maize starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, p. 214–221, 2009.

MIAO, M.; XIONG, S.; JIANG, B.; JIANG, H.; CUI, S. W.; ZHANG, T. Improved the slow digestion property of maize starch using partially α -amylolysis. **Food Chemistry**, v. 152, p. 128-132, 2014.

MITIĆ, Z.; STOLIĆ, A.; STOJANOVIĆ, S.; NAJMAN, S.; IGNJATOVIĆ, N.; NIKOLIĆ, G.; TRAJANOVIĆ, M. Instrumental methods and techniques for structural and physicochemical characterization of biomaterials and bone tissue: A review. **Materials Science and Engineering**, v. 79, p. 930–949, 2017.

MOHAMMADI, M.; OGHABI, F. Development of low-fat and low-calorie beef sausage using modified starch as fat replacement agent. **Journal of the science of food and agriculture**, v. 92, p. 1291-1296, 2012.

MOLAVI, H.; RAZAVI, S. M. A.; FARHOOSH, R. Impact of hydrothermal modifications on the physicochemical, morphology, crystallinity, pasting and thermal properties of acorn. **Food Chemistry**, v. 245, p. 385–393, 2018.

MORENO, O.; DÍAZ, R.; ATARÉS, L.; CHIRALT, A. Influence of the processing method and antimicrobial agents on properties of starch-gelatin biodegradable films. **Polymer International**, v. 65, p. 905-914, 2016.

MUCCILLO, R. C. S. T. **Caracterização e avaliação de amido nativo e modificado de pinhão mediante provas funcionais e térmicas**. 2009, 102p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

OSSWALD, T. A.; MENGES, G. **Material Science of Polymers for Engineers**. Minich Viena New York: Carl Hanser Verlag, 1996. ISBN 1-56990-192-9.

PATIST, A.; BATES, D. Ultrasonic innovations in the food industry: From the laboratory to commercial production. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 9, p. 147-154, 2008.

PEPE, L. S.; MORAES, J.; ALBANO, K. M.; TELIS, V. R. N.; FRANCO, C.M. L. Effect of heat-moisture treatment on the structural, physicochemical, and rheological characteristics of arrowroot starch. **Food Science and Technology International**, v. 22, p. 256–265, 2015.

PIELICHOWAKI, K.; NJUGUNA, J. Thermal Degradation of Polymeric Materials. **Rapra Technology Limited**, Shropshire, Reino Unido, 2005.

PINTO, V.Z.; VANIER, N. L.; DEON, V.G.; MOOMAND, K.; HALAL, S.L.M.E.; ZAVAREZE, E.R. Effects of single and dual physical modifications on pinhão starch. **Food Chemistry**, v. 187, p. 98–105, 2015.

POLESI, L. F.; SARMENTO, S. B. S.; MORAES, J.; FRANCO, C. M. L.; BRAZZACA, S. G. C. Physicochemical and structural characteristics of rice starch modified by irradiation. **Food Chemistry**, v. 191, p. 59–66, 2016.

PRATIWI, M.; FARIDAH, D. N.; LIOE, H. N. Structural changes to starch after acid hydrolysis, debranching, autoclaving-cooling cycles, and heat moisture treatment (HMT): A review. **Starch/Stärke**, v. 70, p. 1-13, 2018.

PRESTES, R. C.; CARNEIRO, E. B. B.; DEMIATE, I. M. Hydrolyzed collagen, modified starch and guar gum addition in turkey ham. **Ciência Rural**, v. 42, p. 1307-1313, 2012.

PURCELL, S.; WANG, Y. J.; SEO, H. S. Application of Oxidized Starch in Bake-Only Chicken Nuggets. **Journal of Food Science**, v. 79, p. 810-815, 2014.

SAGNELLI, D.; KIRKENSGAARD, J. J. K.; GIOSAFATTO, C. V. L.; OGRODOWICZ, N.; KRUCZAŁA, K.; MIKKELSEN, M. S.; MAIGRET, J. E.; LOURDIN, D.; MORTENSEN, K.; BLENNOW, A. All-natural bio-plastics using starch-betaglucan composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 172, p. 237–245, 2017.

SAIBENE, D.; SEETHARAMAN, K. Use of iodine as a tool to understand wheat starch pasting properties. **Starch/Stärke**, v. 60, p. 1–7, 2008.

SANTOS, A. P. **Extração e caracterização do amido do fruto-dolobo (*Solanum lycocarpum* st. hil) e elaboração de filmes biodegradáveis.** 2009, 84p. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares) - Universidade Estadual de Goiás (UEG), Goiás, 2009.

SANTOS, M. D.; SARAIVA, J. A.; GOMES, M. T. S. R. Pasting of maize and rice starch after high pressure processing: Studies based on an acoustic wave sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 209, p. 323-327, 2015.

SHU, X.; SUN, J. WU, D. Effects of grain development on formation of resistant starch in rice. **Food Chemistry**, v. 164, p. 89–97, 2014.

SILVA, G. O.; TAKIZAWA, F. F.; PEDROSO, R. A.; FRANCO, C. M. L.; LEONEL, M.; SARMENTO, S. B. S.; DEMIATE, I. M. Características físico-químicas de amidos modificados de grau alimentício comercializados no Brasil. **Food Science and Technology**, v. 26, p. 188-19, 2006.

SILVA, P. C. F.; CRUZ, C. A. R.; ESQUIVEL, G. C.; CARTER, E. J. V.; PEREZ, L. A. B.; RAMIREZ, J. A. In vitro digestibility of ultrasound-treated corn starch. **Starch/Stärke**, v. 69, p. 1-9, 2017.

SILVA, P. L.; GOMES, A. M. M.; RICARDO, N. M. P. S.; SILVA, C. E. M. **Caracterização físico-química e reológica dos amidos de inhame (*Dioscorea sp*), araruta (*Maranta arundinacea*), cará (*Dioscorea alata*), jalapa (*Operculina macrocarpa* L. Urban) e feijão verde (*Phaseolus vulgaris sp.*). ABQ RN (2007).**

SILVA, T. P. L. **Efeitos de tratamentos hidrotérmicos nas propriedades viscográficas e amidos resistentes em féculas de mandioca.** 2008. 94f. Dissertação (mestrado em Ciências Agrônômicas) – Universidade Estadual Paulista (UNESP), Botucatu. 2008.

SIMSEK, S.; EL, S. N. Production of resistant starch from taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) corm and determination of its effects on health by in vitro methods. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, p. 1204–1209, 2012.

SIMSEK, S.; EL, S. N. In vitro starch digestibility, estimated glycemic index and antioxidant potential of taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) corm. **Food Chemistry**, v. 168, p. 257–261, 2015.

SINGH, H.; CHANG, Y. H.; LIN, J. H.; SINGH, N.; SINGH, N. Influence of heat–moisture treatment and annealing on functional properties of sorghum starch. **Food Research International**, v. 44, p. 2949–2954, 2011.

SIT, N.; DEKA, S. C.; MISRA, S. Optimization of starch isolation from taro using combination of enzymes and comparison of properties of starches isolated by enzymatic and conventional methods. **Journal of Food Science Technology**, v. 52, p. 4324–4332, 2015.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental.** 5.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.

SOUZA, D.; SBARDELOTTO, A. F.; ZIEGLER, D. R.; MARCZAK, D. F.; TESSARO, I. C. Characterization of rice starch and protein obtained by a fast alkaline extraction method. **Food Chemistry**, v. 191, p. 36–44, 2016.

SUJKA, M.; JAMROZ, J. Ultrasound-treated starch: SEM and TEM imaging, and functional behavior. **Food Hydrocolloids**, v. 31, p. 413–419, 2013.

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

SUN, Q.; HAN, Z.; XIONG, L. Physicochemical differences between sorghum starch and sorghum flour modified by heat-moisture treatment. **Food Chemistry**, v. 145, p. 756–764, 2014.

SYAHARIZA, Z. A.; SAR, S.; HASJIM, J.; TIZZOTTI, M. J.; GILBERT, R. G. The importance of amylose and amylopectin fine structures for starch digestibility in cooked rice grains. **Food Chemistry**, v. 136, p. 742–749, 2013.

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

VERMEYLEN, R.; GODERIS, B.; DELCOUR, J. A. An X-ray study of hydrothermally treated potato starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 64, p. 364–375, 2006.

XIAO, Y.; LIU, H.; WEI, T.; SHEN, J.; WANG, M. Differences in physicochemical properties and in vitro digestibility between tartary buckwheat flour and starch modified by heat-moisture treatment. **LWT - Food Science and Technology**, v. 86, p. 285-292, 2017.

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

ZENG, F. K.; LIU, H.; LIU, G. Physicochemical properties of starch extracted from *Colocasia esculenta* L. Schott (Bun-long taro) grown in Hunan, China. **Starch/Stärke**, v. 66, p. 142–148, 2014.

ZHENG, K.; JIANG, Q.; WEI, L.; ZHANG, X.; MA, J.; CHEN, G.; WEI, Y.; JENNIFER, M. F.; LU, Z.; ZHENG, Y. Characterization of starch morphology, composition, physicochemical properties and gene expressions in oat. **Journal of Integrative Agriculture**, v. 14, p. 20–28, 2015.

ZHU, F. Impact of ultrasound on structure, physicochemical properties, modifications, and applications of starch. **Trends in Food Science & Technology**, v. 43, p. 1-17, 2015.

ZHU, J.; LI, L.; CHEN, L. LI, W. Study on supramolecular structural changes of ultrasonic treated potato starch granules. **Food Hydrocolloids**, v. 29, p. 116-122, 2012.

ZOU, W.; YU, L.; LIU, X.; CHEN, L. ZHANG, X.; QIAO, D.; ZHANG, R. Effects of amylose/amylopectin ratio on starch-based superabsorbent polymers. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 1583– 1588, 2012.

ZUO, Y. Y. J.; HÉBRAUD, P.; HEMAR, Y.; ASHOKKUMAR, M. Quantification of high-power ultrasound induced damage on potato starch granules using light microscopy. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 19, p. 421-426, 2012.

WANG, H.; ZHANG, B.; CHEN, L.; LI, X. Understanding the structure and digestibility of heat-moisture treated starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 88, p. 1–8, 2016.

WANG, S; COPELAND, L. Molecular disassembly of starch granules during gelatinization and its effect on starch digestibility: a review. **Food &Function**, v. 4, p. 1564-1569, 2013.

WANG, S.; SHARP, P.; COPELAND, L. Structural and functional properties of starches from field peas. **Food Chemistry**, v. 126, p. 1546–1552, 2011.

WANG, S.; LI, C.; COPELAND, L.; NIU, Q.; WANG, S. Starch Retrogradation: A Comprehensive Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 14, p. 568-585, 2015.

WANG S. J., WANG J.; ZHANG W.; LI, C.; YU J.; WANG, S. Molecular order and functional properties of starches from three waxy wheat varieties grown in China. **Food Chemistry**, v. 181, p. 43–50, 2015.

WANG, X.; YUAN, Y.; YUE, T. The application of starch-based ingredients in flavor encapsulation. **Starch/Stärke**, v. 67, p. 225-236, 2015.

WILLIAMS, R. D.; OLMSTED, W. H. A biochemical method for determining indigestible residue (crude fiber) in feces: lignin, cellulose, and non-water-soluble hemicelluloses. **Journal of Biological Chemistry**, v. 108, p. 653-666, 1935.

YE, F.; MIAO, M.; JIANG, B.; CAMPANELLA, O.; JIN, Z.; ZHANG, T. Characterizations of oil-in-water emulsion stabilized by different hydrophobic maize starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 166, p. 195-201, 2017.

XIAO, Y.; LIU, H.; WEI, T.; SHEN, J.; WANG, M. Differences in physicochemical properties and in vitro digestibility between tartary buckwheat flour and starch

modified by heat-moisture treatment. **LWT - Food Science and Technology**, v. 86, p. 285-292, 2017.