

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

**ALANA MARTINS**

**CARACTERIZAÇÃO E MODIFICAÇÃO DO AMIDO DE TARO ROXO (*Colocasia  
esculenta* B. Tini) POR ULTRASSOM E CONGELAMENTO E  
DESCONGELAMENTO**

**PONTA GROSSA  
2020**

**ALANA MARTINS**

**CARACTERIZAÇÃO E MODIFICAÇÃO DO AMIDO DE TARO ROXO (*Colocasia  
esculenta* B. Tini) POR ULTRASSOM E CONGELAMENTO E  
DESCONGELAMENTO**

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. Egon Schnitzler.

**PONTA GROSSA  
2020**

M386 Martins, Alana  
Caracterização e modificação do amido de Taro Roxo (*Colocasia esculenta* B. Tini) por ultrassom e congelamento e descongelamento / Alana Martins.  
Ponta Grossa, 2020.  
106 f.

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

Orientador: Prof. Dr. Egon Schnitzler.

1. Amido. 2. Ultrassom. 3. Congelamento/descongelamento. 4. Cristalinidade. I. Schnitzler, Egon. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ciências e Tecnologia de Alimentos. III.T.

CDD: 664.2

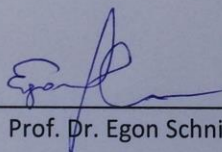
## TERMO DE APROVAÇÃO

ALANA MARTINS

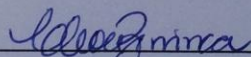
### TARO ROXO (*COLOCASIA ESCULENTA B. TINI*): CARACTERIZAÇÃO E MODIFICAÇÕES FÍSICAS DO AMIDO.

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

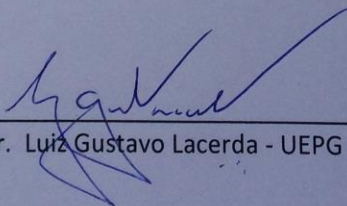
Orientador:



Prof. Dr. Egon Schnitzler - UEPG - PR



Prof.ª. Dr.ª. Cleoci Beninca - IFSC



Prof. Dr. Luiz Gustavo Lacerda - UEPG - PR

Ponta Grossa, 03 de março de 2020.

## **AGRADECIMENTOS**

Não poderia chegar onde estou hoje, sem antes, agradecer por todos aqueles que estiveram comigo em todos os momentos.

A minha família, não tenho palavras por tamanha gratidão de ter vocês ao meu lado. À minha mãe, por todas as vezes que me ouviu, aconselhou e me deu colo, sem esse suporte, nada teria sido possível, é um privilégio ser sua filha.

A meu irmão, que mesmo de outro continente nunca deixou de estar presente, por todas as vezes que me incentivou e acreditou em mim e no meu potencial.

A meu namorado, a vida é muito melhor quando temos alguém pra compartilhar os desafios, conquistas, amor, companheirismo, humor e carinho, obrigado por ser você.

Aos amigos, aos colegas de laboratório, a Denise, a minha co-orientada Tayla Dias por todas as pesquisas e amizade.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Egon Schnitzler, por todo conhecimento compartilhado, ensinamentos, por acreditar que eu seria capaz, obrigada pela oportunidade.

Aos membros da banca examinadora, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cleoci Beninca e Prof. Dr. Luiz Gustavo Lacerda, que tão gentilmente aceitaram participar e colaborar com esta dissertação.

## RESUMO

O amido de taro roxo (*Colocasia esculenta* B. Tini) foi isolado, caracterizado e submetido a modificações físicas pela técnica de ultrassom (amplitudes de 40, 50 e 60 %) e por três ciclos de congelamento e descongelamento com temperatura a -18 °C. Após análise centesimal a raiz apresentou maior teor de umidade (71,66 %) e carboidratos (21,61 %) e o amido nativo menor teor de lipídios (0,13 %) e fibra bruta (0,82 %) e com teor de amilose de 26,45 %. Três eventos principais de perdas de massas foram detectados pela termogravimetria (TG/DTG) para todas as amostras. Amidos modificados com 50% de amplitude apresentaram alta faixa de estabilidade térmica (152,6 - 267,0 °C). A menor temperatura inicial de degradação (398,3 °C) e a maior perda de massa ( $\Delta m = 11,25$  %) foram detectadas no amido nativo. Alterações nos parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  foram observadas entre as amostras nativas e modificadas por ultrassom. Foi observada uma diminuição na temperatura inicial e de pico durante o processo de gelatinização para amostras sonicadas. A cristalinidade relativa foi menor para amidos modificados por ultrassom. Verificou-se um aumento nas viscosidades de pico e final para amostras sonicadas, acompanhadas por uma diminuição na temperatura de pasta. Após ultrassom aglomerações não foram presenciadas nessa faixa de amplitude. Os ciclos de congelamento/descongelamento foram responsáveis por promover diferenças nas temperaturas iniciais ( $T_0$ ), de pico ( $T_p$ ) e de conclusão ( $T_c$ ) no processo de gelatinização entre as amostras congeladas de amido nativo. A aplicação do ultrassom antes do congelamento/descongelamento diminuiu a temperatura inicial ( $T_0$ ) das amostras, entre o amido nativo e amido modificado com 60 % de amplitude; diferença de aproximadamente de 1 °C entre os parâmetros de gelatinização foi constatado. Um aumento na estabilidade térmica foi observado entre amostras modificadas previamente com ultrassom antes dos ciclos de congelamento e degelo, o maior de temperatura final ( $T_f$ ) entre as amostras congeladas foi de 510,9 °C. Os três ciclos ocasionaram leves rupturas e formação de poros para os amidos nativos congelados, com aglomeração e deformações devido à formação de cristais de gelo apenas na amostra modificada por ultrassom ocasionando também uma diminuição significativa da cristalinidade das amostras. A capacidade de adsorção de óleo das amostras de amido aumentou após o congelamento/descongelamento, com maior aumento para os amidos tratados previamente com o ultrassom.

**Palavras-chave:** Ultrassom, Amido, Congelamento/descongelamento, Cristalinidade, Gelatinização, Adsorção de óleo.

## ABSTRACT

The purple taro starch (*Colocasia esculenta* B. Tini) was isolated, characterized and submitted to physical modifications by the ultrasound technique (amplitudes of 40, 50 and 60%) and three freezing and thawing cycles with temperature at -18°C. The root presented higher moisture content (71.66%) and carbohydrates (21.61 %), the native starch showed lower lipid content (0.13%) and crude fiber (0.82%) and amylose content of 26.45% after proximal analysis. Three main events of mass losses were detected by thermogravimetry (TG/DTG) for all samples. A high range of thermal stability (152.6 - 267.0 °C) was achieved for modified starch using 50% amplitude. The lowest initial degradation temperature (398.3 °C) and the highest mass loss ( $\Delta m = 11.25\%$ ) were detected in native starch. Changes in parameters  $L^*$ ,  $a^*$  and  $b^*$  were observed between the native samples and modified by ultrasound. A decrease in the initial and peak temperature was observed during the gelatinization process for sonicated samples. Relative crystallinity was lower for ultrasound modified starches. An increase in the peak and final viscosities was observed for sonicated samples, accompanied by a decrease in the paste temperature. No agglomerations was observed after ultrasound. The freezing and thawing cycles were responsible for promoting differences in the initial ( $T_0$ ), peak ( $T_p$ ) and completion ( $T_c$ ) temperatures in the gelatinization process among frozen samples of native starch. The use of ultrasound before freeze-thaw treatment decreased the initial ( $T_0$ ) temperature of the samples, between the native starch sample and 60% modified starch there was a difference of approximately 1 °C regarding the gelatinization parameters. An increase in thermal stability was observed between previously modified samples with ultrasound before the freezing and thawing cycles, the highest final temperature ( $T_f$ ) among frozen samples was 510.9 °C. The three cycles caused slight ruptures and formation of pores for the frozen native starches, with agglomeration and deformations due to the formation of ice crystals only in the ultrasound modified sample resulting in a significant decrease of the relative crystallinity of the samples. The oil adsorption capacity of the starch samples increased after freezing and thawing, with a further increase for the starches previously treated with ultrasound.

**Keywords:** Ultrasound, Starch, Freeze-thaw, Crystallinity, Gelatinization, Oil absorption.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química da amilose.....	15
Figura 2 - Estrutura química da amilopectina. ....	16
Figura 3 - Classificação das cadeias da amilopectina em tipo A, B e C.....	17
Figura 4 - Planta <i>Colocasia esculenta</i> B. Tini (A); taro inteiro (B). ....	20
Figura 5 - Exemplo do perfil de estabilidade térmica de amido. ....	31
Figura 6 - Demonstração de uma curva DSC hipotética. ....	32
Figura 7 - Microimagens (8000x) de grânulos de amido nativo.....	33
Figura 8 - Demonstração de uma curva RVA.....	35
Figura 9 - Fluxograma da extração do amido de taro roxo.....	36
Figura 10 - Amido nativo de taro roxo decantado após centrifugação. ....	37
Figura 11 - Padrão de difração de raios X de amidos nativos e sonicados.....	51
Figura 12 - Curvas TG/DTG de amido nativo e modificado.....	53
Figura 13 – Curvas DSC do amido de taro roxo nativo e modificados. ....	56
Figura 14 – Microimagens (8kx) do amido nativo (N) e modificados.....	58
Figura 15 - Perfis RVA de amido nativo e amidos modificados por ultrassom. ....	61
Figura 16 - Curvas DSC do amido nativo e modificados por ultrassom. ....	63
Figura 17 - Micro-imagens (5 kx) amido nativo e modificados. ....	66
Figura 18 - Padrões de difratometria para amidos nativo e modificados.....	74



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades adquiridas por alguns amidos após modificações.....	23
Tabela 2 - Parâmetros utilizados na modificação de amido por ultrassom. ....	26
Tabela 3 - Composição centesimal do tubérculo e do amido nativo. ....	47
Tabela 4 - Parâmetros L*, a* e b* do amido nativo e modificado. ....	50
Tabela 5 - Cristalinidade relativa do amido de taro roxo nativo e modificados.....	52
Tabela 6 - Resultados de TG/DTG de amidos nativo e modificado por ultrassom. ...	54
Tabela 7 – Resultados da gelatinização do amido nativo e amidos sonicados. ....	55
Tabela 8 - Dados da viscoamilografia de amido nativo e modificado.....	62
Tabela 9 - Resultados do DSC do amido nativo e modificados.....	64
Tabela 10 – Valores TG/DTG obtidos dos amidos nativo e modificados. ....	71
Tabela 11 - Cristalinidade relativa do amido nativo e modificados.....	75
Tabela 12 - Capacidade de adsorção de óleo do amido nativo e modificado. ....	77

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 .....	37
Equação 2 .....	38
Equação 3 .....	39
Equação 4 .....	39
Equação 5 .....	41
Equação 6 .....	45

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>13</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	13
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>14</b>
3.1 AMIDO.....	14
3.1.1 Amilose e Amilopectina .....	15
3.1.2 Grânulos de amido .....	17
3.2 PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DO AMIDO .....	18
3.3 TARO ROXO.....	19
3.3.1 Amido de taro .....	21
3.4 AMIDOS MODIFICADOS .....	22
3.4.1 Modificação física .....	24
3.4.2 Modificação por Ultrassom .....	24
3.4.3 Congelamento e Descongelação .....	28
3.5 MÉTODOS DE ANÁLISE .....	29
3.5.1 Difratomia de raios X pelo método do pó .....	29
3.5.2 Análise Termogravimétrica (TG) .....	30
3.5.3 Calorimetria exploratória diferencial .....	32
3.5.4 Microscopia eletrônica (MEV-FEG) .....	33
3.5.5 Viscoamilografia .....	34
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	<b>36</b>
4.1 EXTRAÇÃO DO AMIDO.....	36
4.2 CARACTERIZAÇÃO .....	38
4.2.1 Caracterização físico-química .....	38
4.2.2 Teor de Amilose .....	38

4.2.3 Análise Colorimétrica.....	39
4.2.4 Difractometria de raios pelo método do pó.....	39
4.2.5 Análise Termogravimétrica (TG) .....	40
4.2.6 Calorimetria exploratória diferencial .....	40
4.2.7 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo – MEV/FEG .....	41
4.2.8 Viscoamilografia .....	41
4.3 ANÁLISES ESTATÍSTICAS .....	42
<b>5 MODIFICAÇÃO POR ULTRASSOM .....</b>	<b>43</b>
<b>6 DUPLA MODIFICAÇÃO FÍSICA DO AMIDO .....</b>	<b>44</b>
6.1 ULTRASSOM .....	44
6.2 CONGELAMENTO/DESCONGELAMENTO .....	44
6.3 CARACTERIZAÇÃO DOS AMIDOS MODIFICADOS .....	44
6.4 ADSORÇÃO DE ÓLEO .....	45
<b>7 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>46</b>
7.1 RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO.....	46
7.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA.....	46
7.3 TEOR DE AMILOSE .....	49
7.4 ANÁLISE COLORIMÉTRICA .....	50
7.5 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X PELO MÉTODO DO PÓ .....	50
7.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG).....	52
7.7 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL .....	55
7.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA (MEV/FEG).....	57
7.9 VISCOAMILOGRAFIA.....	60
7.10 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL .....	63
7.11 MICROSCOPIA ELETRÔNICA (MEV/FEG).....	65
7.12 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG).....	70
7.13 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X PELO MÉTODO DO PÓ .....	73

7.14 ADSORÇÃO DE ÓLEO.....	76
<b>8 CONCLUSÃO .....</b>	<b>79</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>81</b>
<b>ANEXO A - Artigo publicado .....</b>	<b>99</b>
<b>ANEXO B – Resumo apresentado.....</b>	<b>100</b>
<b>ANEXO C - Artigo publicado .....</b>	<b>101</b>
<b>ANEXO D - Resumo Apresentado.....</b>	<b>102</b>
<b>ANEXO E - Resumo Apresentado .....</b>	<b>103</b>
<b>ANEXO F - Resumo Apresentado .....</b>	<b>104</b>
<b>ANEXO G - Carta de aceite: Capítulo do e-book.....</b>	<b>105</b>
<b>ANEXO H - Carta de aceite: Capítulo do e-book.....</b>	<b>106</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O taro, *Colocasia esculenta*, é um tubérculo que contém em sua composição mais de 70% de material amiláceo, em base seca. Existem hoje, pertencentes à família *Araceae* outras espécies deste tubérculo, uma delas é a *Colocasia esculenta* B. Tini, conhecida popularmente como inhame roxo.

O amido isolado pode ser utilizado como ingrediente funcional em outros alimentos ou adicionado aos produtos com o desígnio de auxiliar no aperfeiçoamento das características físico-químicas, aceitabilidade quanta textura e estabilidade durante os processos industriais alimentícios, cosméticos e/ou farmacêuticos. Para que tal possibilidade ocorra, é fundamental efetuar modificações na sua estrutura, tornando-o aplicável.

As modificações são um meio de elevar seu valor funcional, realizadas de forma individual ou conciliadas. Dentre as existentes podemos citar os tratamentos químicos, biológicos e físicos. A modificação física voltada para a área de alimentos é mais segura, pois é livre de resíduos químicos (KAUR et al., 2012; DU et al., 2017).

Os produtos pré ou congelados como pão de queijo, massas, batata pré-frita, que possuem o amido como ingrediente base, na forma de pasta ou gel, são submetidos a variações de temperaturas. Essas variações expõem esses produtos a repetidos ciclos de congelamento e descongelamento. Esses ciclos é uma modificação física que ocorre na estrutura dos grânulos de amido acarretando um enfraquecimento da rede de glúten, diminuindo a resistência ao processamento e a extensibilidade de massa (WANG et al., 2017; LIU et al., 2019.; BHATTACHARYA et al., 2003; ZHAO et al., 2013; WANG et al., 2017).

Assim, o presente trabalho tem como objetivo caracterizar as propriedades de pasta, termoanalíticas, físico-químicas e morfológicas do amido nativo do taro roxo e do modificado por aplicação de ultrassom e congelamento e descongelamento.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Extrair o amido do taro roxo (*Colocasia esculenta* B. Tini), caracterizar, modificar fisicamente por ultrassom e por congelamento e descongelamento.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Isolar a fração amilácea do taro roxo pelo método aquoso;
- Caracterizar físico-quimicamente o taro roxo e o amido nativo;
- Modificar fisicamente o amido extraído pela técnica do ultrassom;
- Modificar o amido nativo pela técnica de ultrassom e por congelamento e descongelamento;
- Realizar a caracterização dos amidos duplamente modificados;
- Realizar as análises de termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial para obter dados de estabilidade térmica, decomposição térmica e os parâmetros relativos ao processo de gelatinização das amostras nativa e modificadas;
- Analisar a morfologia dos grânulos de amido antes e após modificação, a partir de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo;
- Verificar o perfil de pasta por meio de viscoamilografia (RVA) das amostras de amido nativo e de amido modificado;
- Determinar o perfil cristalográfico das amostras nativa e modificadas por meio de técnicas de difratometria de raios X pelo método do pó;

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 AMIDO

O amido é um polissacarídeo disponível na natureza considerado a principal reserva energética de plantas verdes, pode ser obtido de tecidos vegetais, cereais, tubérculos, frutas e de grãos leguminosos (COPELAND et al., 2009; CHAI et al., 2013; AI et al., 2015). Esse biopolímero natural possui características químicas e físicas singulares que o torna responsável por promover alterações tecnológicas aos alimentos processados, dentre as quais: a variação da textura e na qualidade sensorial (MENDES et al. 2012). Uma vez utilizado como ingrediente funcional adicionado e/ou como ingrediente base, sua funcionalidade e aplicabilidade variam quanto à diferença de um produto para outro, deste modo, primeiramente torna-se necessário um processo de modificação no amido nativo (FREDRIKSSON et al., 1998).

Sua morfologia se dá em grânulos, os quais apresentam tamanhos e formatos variados de acordo com a origem botânica, espécie e estágio de desenvolvimento da planta em estudo (BET; CORDOBA; RIBEIRO; SCHNITZLER, 2016). A identificação de novas fontes biológicas nos permite ampliar sua aplicação industrial devido ao valor nutricional único que cada polímero natural apresenta frente à sua fonte de origem (MADSEN; CHRISTENSEN, 1996; SVEGMARK; HERMANSON, 2003; MATSUGUMA et. al., 2009).

De acordo com a Legislação brasileira por meio da RDC nº 263 de setembro de 2005, amido é *“o produto amiláceo extraído de partes comestíveis de cereais, tubérculos, raízes ou rizomas”*, com teor de umidade máximo permitido de 18,0 % (g/100 g) (ANVISA, 2005). Deste modo, o amido pode atuar como estabilizante, geleificante, espessante, retentor de umidade e agente de viscosidade e volume nos alimentos (AROCAS; SANZ; FISZMAN, 2009).

O amido é constituído por duas macromoléculas: amilose e amilopetina, sendo estes, polímeros de glicose com diferentes conformações produzidas por meio de reações enzimáticas que ocorrem nas células das plantas. Cerca de 98-99 % do peso seco de grânulos nativos são constituídos por estas macromoléculas, lipídios e minerais juntamente com outros componentes compreendem 2 a 1 %



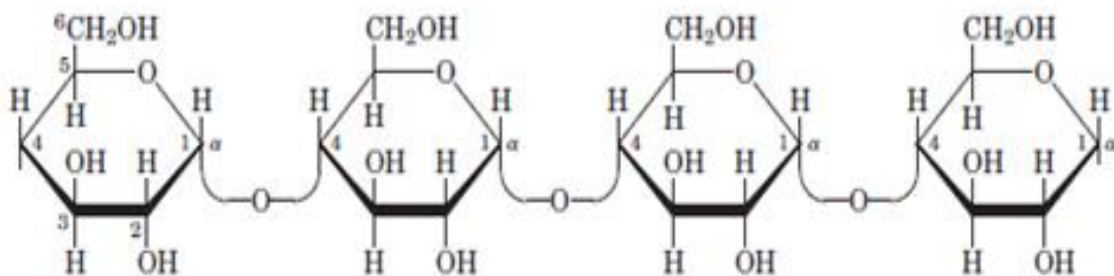
(COPELAND et al., 2009; BET et al., 2016). O amido pode ser classificado como 'ceroso' quando o conteúdo de amilose presente é menor que 15 %, "normal" quando o conteúdo de amilose é de 20 a 30 % e "alto teor de amilose" quando o conteúdo presente for maior que 40 % em sua composição (TESTER et al., 2004).

### 3.1.1 Amilose e Amilopectina

Al e Jane (2015) mencionam que a amilose (Figura 1) é uma molécula linear no formato de hélice com presenças de pequenas ramificações, consiste em ligações glicosídicas do tipo  $\alpha$ -D-glicopirranose ( $\alpha$ -1,4) entre as unidades monoméricas de glicose, sua proporção pode ser de 15-40 % em todo grânulo do amido de acordo com a fonte botânica.

O teor de amilose influencia nas propriedades de pasta, textura e digestibilidade do polímero natural. A forma da estrutura desta molécula, seu peso molecular e como a cadeia de amilose encontra-se distribuída no amido nativo interferem no desempenho de produtos à base de amido (VAN HUNG et al., 2016; BERTOFT et al., 2016).

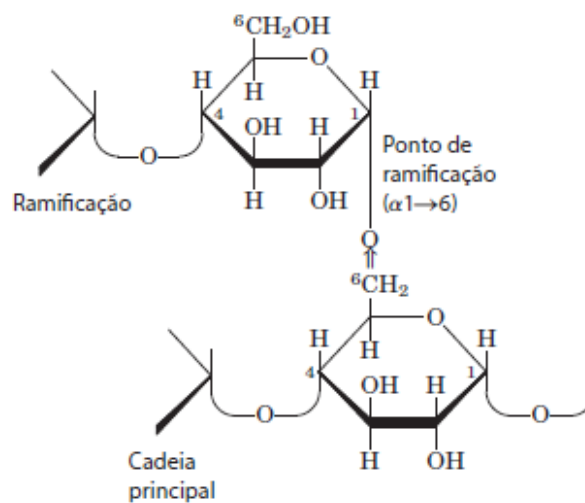
**Figura 1** - Estrutura química da amilose.



**Fonte:** Nelson, Cox (2014).

A amilopectina (Figura 2) é formada por ligações  $\alpha$ -1,4 e  $\alpha$ -1,6, considerada um constituinte macromolecular com maior número de ramificações. Sua estrutura é responsável pelas propriedades cristalina do amido quando relacionada pelo tamanho da cadeia: curtas, médias e longas. O conteúdo de amilopectina presente no grânulo corresponde entre 70-80 % da sua composição (THARANATHAN, 2005).

**Figura 2** - Estrutura química da amilopectina.

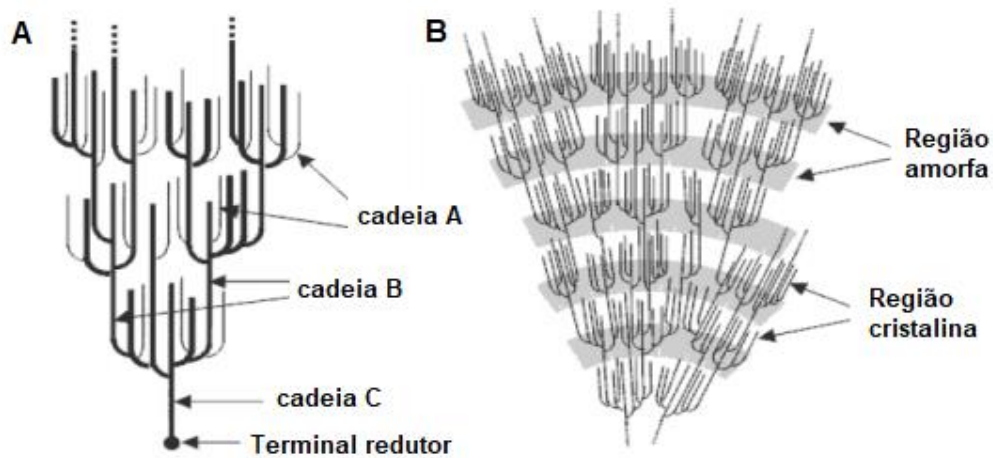


**Fonte: Nelson, Cox (2014).**

As cadeias de amilopectina contendo acima de 10 unidades de glicose organizam-se em duplas hélices, categorizadas nas formas cristalinas tipo A ou B. Peat et al. (1952) apontam que as cadeias do tipo A são cadeias não substituídas, cadeias tipo B são intermediárias e podem sofrer substituição e do tipo C são as principais da molécula contendo o final redutor do polímero (Figura 3). O cristal do tipo A possui moléculas de amilopectina de cadeias curtas. Amidos de origem cereal tendem ao padrão do tipo A, enquanto que, amidos provenientes de tubérculos ricos em amilose, possuem o tipo B, não descartando que ocasionalmente, ambos os tipos possam ocorrer juntos (JANE, 2006; BULEON et al., 1998).

A fração amilácea de legumes, raízes e frutas possuem padrão do tipo C intermediário, definido como a junção das cadeias tipo A e B por meio de um grupo funcional hidroxila  $\text{OH}^-$  (ELIASSON, 2004).

**Figura 3** - Classificação das cadeias da amilopectina em tipo A, B e C.



Fonte: Adaptado de Parker e Ring (2001).

A proporção existente de amilopectina de cadeias média e longa interfere na temperatura de gelatinização e na resistência do amido (LIN et al., 2016). O estudo realizado por Li et al. (2016) analisa o efeito do teor de amilose na textura de arroz cozido. A proporção e o tamanho molecular prejudicam a lixiviação da amilose durante o cozimento, acarretando significativamente a dureza do grão cozido e inchamento dos grânulos. Correlacionaram a viscosidade do arroz cozido com o conteúdo de amilopectina de cadeias curtas, de forma positiva e expressiva.

### 3.1.2 Grânulos de amido

Na sua forma nativa, o material amiláceo encontra-se como grânulos semicristalinos, estes podem ser submetidos a modificações adequadas do tipo química, física ou enzimática com objetivo de aperfeiçoar suas propriedades, possibilitando assim, a versatilidade do amido (TOMASIK; ZARANYIKA, 1995; HOOVER, 2010). Em geral, os grânulos possuem um diâmetro variando de 1 a 100  $\mu\text{m}$  exibindo formatos regulares ou irregulares (XIE et al., 2008; LIU, 2005). As cadeias de amilopectina que compreendem a região cristalina do grânulo de amido são agrupadas em feixes de hélice dupla e modeladas alternadamente às cadeias de amilose que por sua vez, representam as regiões amorfas (BEMILLER et al., 2011).

A região cristalina do grânulo confere maior estabilidade estrutural em relação à presença de água, possibilitando maior resistência do amido a modificações químicas ou enzimáticas (BILIADERIS; TONOGAI, 1991).

Os grânulos são semicristalinos distinguindo-se pelas formas elípticas, tetraédricas, poligonais, esféricas e diferenciadas também pelo tamanho, ambos responsáveis pelas propriedades funcionais (FRANKLIN et al., 2017). A amilose e amilopectina podem ocorrer de forma agrupada, denominado grânulos compostos, ou individuais. A diversidade presente na morfologia influencia na funcionalidade do amido (COPELAND et al., 2009). Os grânulos servem, mesmo que por um breve período de tempo, como armazenadores de carboidratos produzidos pelo processo de fotossíntese (NELSON; COX, 2014).

A diversidade das fontes botânicas influencia na cristalinidade, quantidade, formato, tamanho dos grânulos, na composição do material amiláceo nativo e na presença de outros componentes (MATIGNON; TECANTE, 2017). As propriedades dos grânulos são extremamente apreciadas pela indústria de alimentos, têxteis e cosméticas devido à versatilidade, ausência de propriedade tóxica, alta disponibilidade biológica, fácil manuseio e a ampla distribuição na natureza. Várias modificações são adotadas para melhorar as propriedades termoanalíticas, estruturais e físico-químicas dos grânulos (BAI et al., 2011; GUTIÉRREZ et al., 2014)

### 3.2 PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DO AMIDO

A gelatinização decorre a partir do momento que o material amiláceo em contato com água em excesso é submetido ao aquecimento. Os grânulos absorvem a água, hidratam as regiões amorfas e a estrutura cristalina é rompida expondo os grupos hidroxila (COPELAND et al., 2009). Esse evento promove a ligação das moléculas de água com amilose e amilopectina por meio de pontes de hidrogênio, ocasionando um inchamento dos grânulos e um aumento na solubilidade do amido (SINGH et al. 2003).

É importante ressaltar que o processo de gelatinização em geral, ocorre de forma não uniforme em uma faixa de temperatura característica para cada tipo de amido (ELIASSON, 1996; SINGH et al., 2003). O processo de gelatinização está associado com a proporção de amilose e amilopectina presente no amido, tamanho

e estrutura do grânulo e o grau de cristalinidade. Uma das técnicas utilizadas atualmente para avaliar esse fenômeno é a calorimetria exploratória diferencial (*DSC – Differential Scanning Calorimetry*) (ROCHA et al., 2008).

Posterior gelatinização completa do grânulo, durante o resfriamento, o amido adquire um aspecto mais viscoso formando uma pasta. Essa pasta de amido resfriada é responsável pela formação de um gel, o qual terá características particulares de acordo com o amido extraído (AI; JANE, 2015). No resfriamento, as moléculas de amilose e amilopectina do amido se reorganizam de forma ordenada, esse processo é definido como retrogradação. Segundo Wu e Sarko (1978), Parker, Ring (2001) e Tharanathan (2002), as cadeias de amilose retrogradam mais rapidamente, pois possuem forte tendência a reassociação e formação de estruturas cristalinas mais estáveis após o resfriamento.

Essa propriedade do biopolímero é determinante em ponto de vista industrial e nem sempre é desejável nos alimentos. Por exemplo, a sinérese é o evento em que a forte interação das cadeias do amido promove a expulsão da água do sistema, influenciando no envelhecimento de pães, produtos de panificação e na perda de água de produtos que utilizam o amido como agente espessante. A retrogradação pode ser afetada pelo pH, fonte botânica do amido e presença de outros componentes (lipídios, eletrólitos e açúcares) (BJÖRCK et al., 1994; WANG; COPELAND, 2015).

### 3.3 TARO ROXO

A referência de espécies de tubérculos por meio de nomes populares geralmente atribuídos de acordo com a morfologia, região, país de origem resultam em diversas denominações para uma mesma espécie ou uma denominação ser comum para diversas espécies (PEDRALLI et al., 2002). O nome ‘taro’ é utilizado em várias regiões do mundo para as espécies *Colocasia C. esculenta* (WANG, 1983). De acordo com o “*International Plant Genetic Resources Institute*” (IPGR, 1997; 1999) as espécies cultivadas de *Colocasia* possuem denominação de ‘taro’. Porém no Brasil, em regiões do sul/sudeste o termo “inhame” também é utilizado (SIMKEK, 2015; SUKHIJA et al., 2015), mesmo após em 2001, no “I Simpósio Nacional sobre as Culturas do Inhame e do Cará” em que a nomenclatura ‘taro’ foi padronizada para espécies *Colocasia*.

O taro, tubérculo pertencente à família *Araceae* desenvolve-se em regiões tropicais e subtropicais, com alta produção mundial nas regiões da África (7.466.469,00 toneladas/ano) e Ásia (2.273.616,00 toneladas/ano), conforme dados da Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO).

Existem várias espécies e clones de *Colocasia* cultivadas em todo o mundo, uma delas é a *Colocasia esculenta* B. Tini (Figura 4) que possui um caule de coloração roxa e tubérculos com pequenos riscos horizontais característicos por toda a raiz.

**Figura 4** - Planta *Colocasia esculenta* B. Tini (A); taro inteiro (B).



**Fonte: O autor (2018).**

O taro é estudado e utilizado com grande interesse na obtenção de amido, uma vez que sua composição em base seca pode conter em torno de 70-80 % de material amiláceo. O caule da planta fica acima do solo e o tubérculo permanece abaixo da superfície (DENDY et al., 2001; PAWAR et al., 2018).

### 3.3.1 Amido de taro

O amido de taro apresenta alta viscosidade e poder de inchamento, possui menor tamanho quando comparado a outros tubérculos e raízes, variando entre 1 e 5  $\mu\text{m}$  (TATTIYAKUL; ASAVASAKSAKUL; PRADIPASENA, 2006). Em estudos realizados com o taro, considerando o conteúdo de amilose no tubérculo, Agama-Acevedo et al. (2011) ao trabalharem com *Colocasia esculenta* L. identificaram 2,5 %, em contrapartida Srichuwong et al. (2012), obtiveram 16,3 %. Estima-se que durante o armazenamento a perda de amido possa alcançar uma faixa superior a 30 % do conteúdo existente, assim, extrair este material logo após a colheita pode minimizar essa perda (JIANG et al., 2016).

Sit (2016) utilizou o ultrassom e pré-tratamentos de celulase para avaliar o rendimento e as propriedades do amido de taro. Como resultado, o tratamento por ultrassom e celulase forneceu maior rendimento na extração, melhorando também a estabilidade. Com a aplicação do tratamento enzimático em conjunto houve aumento de viscosidade da pasta.

Thomaz et al. (2019) realizaram dupla modificação por HMT e ultrassom no amido extraído de taro (*Colocasia esculenta* L.). Um aumento na temperatura de pasta e diminuição da viscosidade dos amidos modificados por HMT foi observado. Desta forma o amido pode ser utilizado em produtos congelados, ao mesmo tempo em que os amidos modificados duplamente (HMT e Ultrassom) apresentaram menores entalpias e faixas de temperaturas de gelatinização com maior hidratação e menos inchaço dos grânulos possibilitando assim, a aplicação em filmes biodegradáveis.

### 3.4 AMIDOS MODIFICADOS

A fim de alterar e ampliar a funcionalidade limitante existente no amido nativo como, por exemplo, insolubilidade em água fria, viscosidade baixa, alta tendência a retrogradação, baixa estabilidade, altas temperaturas de gelatinização, melhoramento no perfil de pasta, géis mais translúcidos, opta-se em realizar modificações físicas, químicas ou enzimáticas que resultam em alterações na estrutura granular tornando-o mais estável e maleável quando submetido aos processos industriais e na aplicação em alimentos e/ou embalagens (RINCÓN-AGUIRRE et al., 2018).

Após modificações, as propriedades dos amidos permitem ampliação das aplicações (Tabela 1) tornando o processo viável e eficaz para as indústrias. A fonte amilácea e o método aplicado influenciam as características obtidas após tratamento de forma singular e específica.



Tabela 1 - Propriedades adquiridas por alguns amidos após modificações.

Amido	Modificação		Propriedades	Aplicações	Fonte	
	Física	Enzimática				Química
Amaranto	Tratamento hidrotérmico	-	-	Aumento na estabilidade, diminuição da viscosidade, tendência a retrogradação e aumento na temperatura de colagem.	Ingrediente em produtos enlatados e congelados	Bet al., 2018
Gengibre	Moinho de bolas	-	-	Diminuição da entalpia de gelatinização, aumento no período de estabilidade, redução de tamanho dos grânulos e presença de fissuras e diminuição da cristalinidade relativa.	Adição em alimentos congelados.	Oliveira et al., 2018
Milho ceroso	Tratamento hidrotérmico	-	-	Gel com baixa viscosidade, alterações na estrutura granular, maior solubilidade e aumento de digestibilidade, resistência e estabilidade térmica maior, pastas opacas.	Produção de filmes biodegradáveis, alimentos extrusados.	Park et al., 2018.
Mandioca	-	1,4- $\alpha$ -glucana	-	Redução de 14,5 % no teor de amido de rápida digestão aumento de 57,5% do conteúdo de amido de rápida digestão.	Adição em alimentos a fim de reduzir o índice glicêmico.	Ren et al., 2018.
Amido de milho normal e ceroso	Congelamento e degelo	-	-	Rede de gel dos amidos alterada, peso molecular diminuiu no amido normal e ceroso. Alteração na solubilidade, viscosidade e alteração do padrão de difração.	Aplicação de géis de amido de milho	Jing et al., 2019.
Taro	-	-	acetilação, fosforilação succinilação	Temperatura de gelatinização reduzida, gel com alta viscosidade estável e consistente.	Alimentos congelados, como espessante, goma.	Rincón-Aguirre et al., 2018.

Fonte: O autor (2019).

O material amiláceo resistente, apresenta alto potencial como fonte de fibra alimentar. Se destacarmos a sustentabilidade temos o setor de produção de revestimentos comestíveis e biodegradáveis a base de amido para aplicação em embalagens de alimentos (FUENTES-ZARAGOZA et al., 2010; JIMENEZ et al., 2013).

#### 3.4.1 Modificação física

Qualquer material amiláceo submetido a modificação física pode ser aplicado em vários setores industriais, com alto potencial para o alimentício. Por este motivo, há interesse em estudar diferentes formas de tratamentos físicos no amido a fim de proporcionar melhora na conservação e processamento de produtos, textura e estabilidade. Cabe ressaltar que os tratamentos físicos são direcionados ao amido nativo isolado da sua fonte, logo, produtos alimentares que contenham amido não podem ser utilizados como ingredientes (CHUNG et al., 2010; BeMILLER; HUBER; 2015).

O HMT - *Heat Moisture Treatment* é uma modificação física por meio de tratamento hidrotérmico. Um estudo realizado por BET et al. (2018) expõe as possíveis aplicações para amido de amaranto orgânico em produtos enlatados e congelados. Depois de submetido ao HMT, demonstrou diminuição da viscosidade e tendência a retrogradação, resultando em maior estabilidade.

Estudos com amidos modificados por *annealing* ou recozimento, como o de XU et al. (2018) a respeito do efeito da aplicação contínua e repetidamente nas propriedades estruturais, físico-químicas e digestivas da fração amilácea de batata. O amido recozido repetidamente demonstrou maior estabilidade térmica, viscosidade e grau de cristalinidade relativa comparada ao tratamento por *annealing* contínuo. A redistribuição de água e oscilação da temperatura apresentou estrutura cristalina regular no recozimento contínuo.

#### 3.4.2 Modificação por Ultrassom

O ultrassom é o agrupamento de ondas sonoras mecânicas. As frequências encontram-se acima da faixa de audição humana, 16 kHz. Com o conjunto da

potência e dos limiares de frequências, as ondas dividem-se em: ultrassom (16 – 100 kHz), ultrassom de alta frequência (100 kHz – 1 MHz) e ultrassom diagnóstico (1 – 10 MHz) (CHU et al., 2015; ZHU, 2015).

É uma tecnologia de tratamento físico utilizada pela indústria de alimentos em processos de separação, extração, filtração, modificação e homogeneização. Em alguns processos, o ultrassom entra como substituto de técnicas de corte, desgaseificação e/ou esterilização. É considerada uma tecnologia verde pelo não uso de solventes químicos. Além de proporcionar maior pureza do produto extraído, não necessita de tratamento térmico, reduz a produção de efluentes, consumo de energia e o tempo de processo é menor (CHEMAT et al., 2011; TAO; SUN, 2015; BERNARDO et al., 2016).

Uma amplitude alta o suficiente durante a aplicação do ultrassom resulta na cavitação, um fenômeno que se define como o mecanismo de ação desta tecnologia. Em um meio aquoso, as ondas sonoras sofrem compressão e rarefação, induzidas pelas moléculas presentes no meio com formação de bolhas de gás, que após sucessivos processos de compressão e implosão colapsam gerando pequenas flutuações de pressão. A turbulência criada pela ruptura das bolhas de gás acarreta na acumulação de energia e fortes ondas de cisalhamento (CHAN et al., 2010; YING et al., 2011; ZHU, 2015).

O tratamento pode ser aplicado por meio de sondas, imersão e banhos de ultrassom tanto em meios líquidos ou semissólidos (ADEKUNTE et al., 2010; CHEMAT et al., 2011). As alterações no amido depois de submetido ao ultrassom são dependentes da frequência, amplitude, tempo, concentração do meio, temperatura e fonte do amido. Em vista disso, apesar de visar ótimo rendimento de extração também é capaz de causar algumas alterações na estrutura granular (ZHU, 2015; KARAMAN, 2017). As condições impostas na aplicação das ondas de ultrassom resultam a influência do tratamento no comportamento das propriedades morfológicas, físico-químicas, térmicas e reológicas da fração amilácea nativa. A Tabela 2 retrata os parâmetros utilizados na modificação por ultrassom em estudos realizados com amidos de diferentes fontes.

**Tabela 2** - Parâmetros utilizados na modificação de amido por ultrassom.

Fonte do amido		Parâmetros do Ultrassom				Referência
		Objetivo	Frequência (kHz)	Tempo (min)	Amplitude (%)	
Pinhão	Avaliar a distribuição das cadeias de amilose e amilopectina e as propriedades do amido	20	90	50	-	Pinto et al., 2015.
Banana e Taro	Investigar os efeitos do ultrassom em condições de baixa temperatura (4 °C) nas propriedades dos amidos	25	20 a 50	20	80	Carmona-García et al., 2016.
Milho	Caracterizar as propriedades de digestibilidade dos grânulos de amido de milho submetidos a diferentes tempos de tratamento de US	24	1, 2, 4,8 e 16	80	300	Flores-Silva et al., 2017.
Batata-doce	Investigar o efeito do ultrassom com amplitudes diferentes nas características dos filmes à base de amido de batata-doce	20	5	30 a 70	560	Liu et al., 2018.
Mandioca	Preparação de produtos à base de amido de mandioca	-	5, 10 e 20	40 e 60	750	Monroy et al., 2018.
Obtenção de nanopartículas de amido de mandioca, milho e inhame	Produção de nanopartículas a partir da aplicação do tratamento de ultrassom	20	30	-	-	Minakawa et al., 2019

Fonte: O autor (2019).

No trabalho reportado em Pinto et al. (2015), o amido de pinhão após modificação apresentou mudanças na estrutura cristalina. Quando submetidas ao ultrassom resultaram em alto poder de inchamento, rupturas estruturais dos grânulos, aumento da viscosidade, solubilidade e produção de pastas com baixa elasticidade. CARMONA-GARCÍA et al. (2016) no estudo com material amiláceo de banana e taro, evidenciaram que a influência do ultrassom é relacionada ao tamanho dos grânulos: quanto maior, mais afetado.

O ultrassom utilizado por Flores-Silva et al. (2017), resultou na obtenção de grânulos menores e regulares com fissuras e desintegração, facilitando a atividade enzimática. Houve aumento da cristalinidade e formação de gel fraco, assim como, Liu et al. (2018) ao aplicarem o ultrassom alcançaram altos índices de interação entre amilose e lipídeos, a alta intensidade de difração obtida das amostras tratadas representa o aumento da cristalinidade relativa após modificação. O filme obtido do amido sonicado atingiu maior resistência mecânica com texturas lisas, ordenadas e uniformes melhorando a capacidade de barreira à umidade do ar.

Monroy et al. (2018) conseguiram obter a completa gelatinização do amido de mandioca aos 65 °C com 20 min de tratamento por ultrassom, devido à lesão física que a estrutura do grânulo subsistiu pelas ondas de ultrassom durante o tratamento, favorecendo maior hidratação devido à facilidade da penetração e difusão de água.

Minakawa et al. (2019) produziram nanopartículas de amido usando um método simples de ultrassom, e caracterizaram essas nanopartículas morfológicamente e termicamente a fim de avaliar a influência da fonte botânica e o teor de amilose ao trabalhar com milho, mandioca e inhame. O amido de inhame foi mais suscetível ao ultrassom. Para todas as fontes botânicas as nanopartículas de amido apresentaram menor estabilidade térmica em relação aos amidos nativos. Os autores destacam o potencial de aplicação das nanopartículas obtidas como reforço em compósitos para embalagens de alimentos ou medicamentos.

Os estudos citados anteriormente proporcionam a compreensão de como o amido pode ser afetado pelas ondas de ultrassom. O tempo em que a amostra fica exposta à modificação juntamente com os parâmetros pré-determinados é diretamente responsável pelas alterações na estrutura granular do amido nativo. A vantagem desta metodologia é a liberdade de ajustes na frequência, amplitude, tempo e potência, visando assim, obter resultados satisfatórios. As características do

amido nativo, como já destacado, são referentes à sua fonte de origem, sendo assim, é possível adequar as melhores condições de forma específica para cada biopolímero extraído, uma vez que não se faz necessário um único protocolo de modificação.

### 3.4.3 Congelamento e Descongelação

O amido vem sendo usado como ingrediente para manter ou até mesmo melhorar a consistência e a textura de alimentos pré ou congelados, normalmente na forma de pasta ou géis (HOLMES; SOLENDER, 1981). O consumo por esses produtos incentiva a produção de diferentes variedades de alimentos tais como, batata pré-frita, pão de queijo, macarrão, massas e lasanhas congeladas são alguns dos exemplos que temos acesso no nosso cotidiano (LEE et al., 2002).

É preciso atentar-se a longa cadeia de frio em que esses produtos são submetidos desde a produção, armazenamento, transporte, distribuição e venda ao consumidor final. As variações de temperatura durante esse período expõe o alimento a repetidos ciclos de congelamento e descongelamento. Esse processo de congelar e descongelar pode delongar a vida útil do produto, impedir e/ou inibir o crescimento microbiano ao reduzir a atividade da água presente no alimento e desacelerar as reações enzimáticas (WANG et al., 2017; LIU et al., 2019).

O congelamento/descongelação de amido é uma modificação física que ocorre na estrutura dos grânulos. Durante o processo o volume dos cristais de gelo dentro dos produtos congelados cresce e o tamanho diminui, ocasionando uma superfície seca, sabor e aparência do produto com má qualidade devido o enfraquecimento da rede de glúten pelo rompimento das ligações hidrofóbicas. Repetidos ciclos de congelamento e degelo diminui a resistência ao processamento e a extensibilidade de massa (BHATTACHARYA et al., 2003; ZHAO et al., 2013; WANG et al., 2017).

Outra consequência da modificação é o fenômeno da sinérese, onde ocorre a rápida separação da água da matriz principal do amido durante o descongelamento e o derretimento dos cristais de gelo formados durante o congelamento, ou seja, a concentração de amido é realocada, forçando assim, a migração da água, acarretando em alterações de textura e deterioração da qualidade do produto (ELIASSON et al., 1992; RAHMAN, 1999).

Amidos de grânulos menores em geral são mais facilmente danificados pelo tratamento de congelamento/descongelamento, uma vez que possui maior área de superfície (LIU et al., 2019). O estudo de Tao et al. (2016) sobre a distribuição granulométrica de grânulos de amido de trigo em relação às propriedades de cozimento de massa congelada reportou que: os grânulos do tipo B após submetidos a três ciclos de congelamento/descongelamento apresentou rachaduras na estrutura quando comparado a superfície granular do tipo A. Assim como, em Szymonska et al., (2005) a utilização de vários ciclos de tratamento resultaram em aumento no número de poros na superfície granular do amido de batata, tornando o grânulo mais rugoso e com menor densidade.

Jing et al. (2019) investigaram o mecanismo na formação de géis de amido de milho ceroso e normal induzidos por seis ciclos de congelamento e descongelamento. O peso molecular do amido diminuiu gradualmente após tratamento, demonstrando também que em baixas temperaturas não houve estabilidade dos géis, padrão do tipo A do amido normal e ceroso foram convertidos para o tipo B após modificação e o aumento da cristalinidade relativa foi diretamente proporcional ao aumento do número de ciclos.

Atualmente há uma maior preocupação entre boa alimentação e saúde por parte dos consumidores, o que enfatiza a necessidade de limitar ou até mesmo eliminar o consumo de alimentos contendo grande teor de óleo. Wang et al. (2019) estudaram o impacto da modificação através do congelamento/descongelamento na habilidade do amido de milho, trigo e tapioca em absorver óleo e relataram que congelamento e degelo pode reduzir significativamente a absorção total de óleo do amido, a desintegração da amilose reduziu a capacidade do amido em ligar-se com o óleo devido ao aumento dos grupos hidrofílicos.

### 3.5 MÉTODOS DE ANÁLISE

#### 3.5.1 Difractometria de raios X pelo método do pó

Segundo Skoog et al. (2002), as radiações eletromagnéticas que interagem com um material semicristalino como o amido, por exemplo, são responsáveis pelos fenômenos de refração, reflexão e polarização. Isso ocorre devido ao bombardeamento de elétrons em um ânodo metálico, um feixe é formado dentro de

um tubo de raios X e esse é incidido no material (amostra) em diferentes ângulos. Deste modo, quanto maior a organização estrutural cristalina do material no ponto em que o feixe é incidido, maior será a quantidade de radiação difratada quantificada pelo equipamento durante a análise.

Quando o material em análise é amido, a técnica de difratometria de raios X pelo método do pó demonstra o padrão de difração do material classificando-os em tipo A, tipo B ou tipo C sendo possível determinar o grau de cristalinidade através da relação entre a região amorfa com a região cristalina ou semicristalina (GENKINA et al., 2007; TATTIYAKUL; NAKSIARPORN, 2012).

A ocorrência de alterações nos padrões do amido é devido às cadeias de amilose e amilopectina, seus respectivos tamanhos e ramificações que desregulam a organização das duplas hélices de amilose na estrutura do amido (Al e Jane, 2015). Caracteriza-se padrão do tipo A os amidos que possuem ramificações menores com duplas hélices dispostas em forma monocíclica com picos de difração acentuados em  $15^\circ$ ,  $17^\circ$ ,  $18^\circ$  e  $23^\circ$  em  $2(\theta)$ .

O tipo B com picos em  $5^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $17^\circ$ ,  $18^\circ$  e  $23^\circ$  em  $2(\theta)$  apresenta ramificações maiores, duplas hélices organizadas de forma hexagonal com moléculas de hidratação no centro do cristalito. Os amidos do tipo C são uma mistura dos dois perfis (tipo A e tipo B), com picos em  $3^\circ$ ,  $5,5^\circ$ ;  $15^\circ$ ;  $17^\circ$ ;  $22^\circ$  e  $23^\circ$  em  $2(\theta)$ .

A fonte botânica do amido é uma forma de pré-determinação do tipo de padrão de difração, uma vez que: provenientes de cereais apresentam o tipo A; tubérculos, raízes e cereais de alta amilose tipo B e leguminosas tipo C (MARCON et al., 2009; MIAO et al., 2009; Al; Jane, 2015).

### 3.5.2 Análise Termogravimétrica (TG)

É uma técnica analítica utilizada pelas indústrias de alimentos para estudar a decomposição de diferentes compostos, uma vez que fazem uso de aquecimento durante o processamento dos seus produtos. Ao decorrer da análise a massa da amostra é mensurada como uma função da temperatura do sistema, gerando uma curva termogravimétrica (curva TG). A partir dessa curva, podem-se obter informações relacionadas à estabilidade térmica, composição inicial ou de

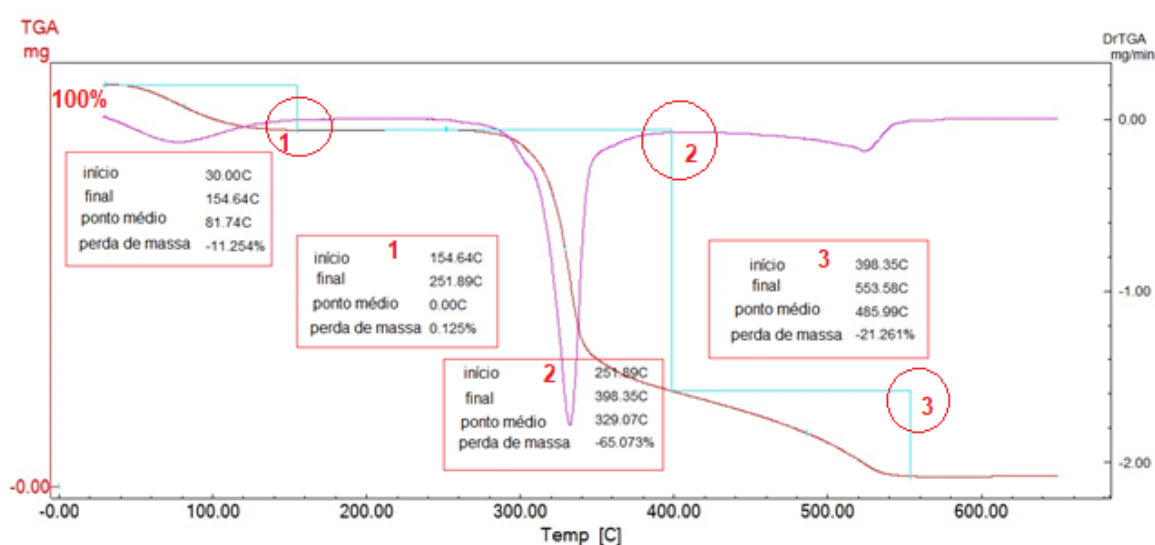


compostos intermediários da amostra (OSSWALD; MENGES, 1996; AGGARWAL; DOLLIMORE, 1998; LIU et al., 2013; IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2014).

A termogravimetria derivada (DTG) é um recurso matemático utilizado em conjunto com a TG obtida por meio da primeira derivada em função do tempo possibilitando melhor visualização das perdas de massas das amostras (IONASHIRO et al., 2012).

Quando aplicada em amidos, a termogravimetria demonstra o perfil de estabilidade térmica do biopolímero por meio da curva (Figura 5) estabelecido durante o aquecimento da amostra em razão da variação de temperatura ou tempo. Deste modo, é possível determinar quais e quantas foram às perdas de massas, variações de temperaturas e massas ocorridas durante o processo (AGGARWAL; DOLLIMORE, 1998).

**Figura 5** - Exemplo do perfil de estabilidade térmica de amido.



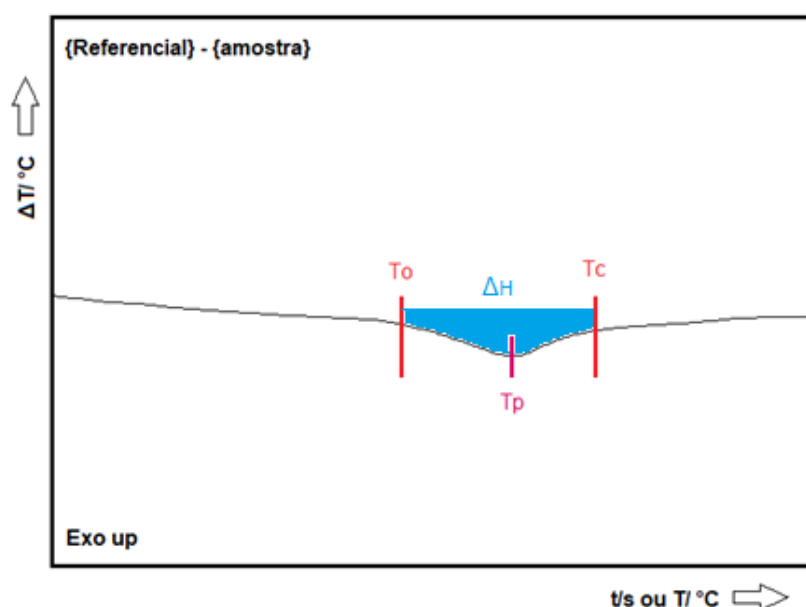
Fonte: O autor (2019).

Fatores intrínsecos da amostra como massa aferida, calor de reação, condutividade térmica e os fatores extrínsecos do equipamento como o tipo de gás e vazão do mesmo, taxa de aquecimento e atmosfera de forno (que poderá ou não reagir com a amostra) podem ocasionar uma variação de massa da amostra (ganho ou perda) interferindo no intervalo de perdas (IONASHIRO et al., 2012; MITIĆ et al., 2017).

### 3.5.3 Calorimetria exploratória diferencial

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica termoanalítica que tem como objetivo analisar os efeitos do calor nas mudanças físicas e químicas por meio da variação de entalpia ( $\Delta H$ ) entre uma amostra e um material de referência, quando submetidos de forma simultânea a uma variação de temperatura (MITIĆ et al., 2017). A referência mais comumente utilizada é um cadinho de alumínio vazio. Uma curva característica é obtida ao final da análise representando em forma de picos, as variações do comportamento da amostra decorrentes da temperatura e tempo (Figura 6) (COLMAN et al., 2014; DELINSKI et al., 2017).

**Figura 6** - Demonstração de uma curva DSC hipotética.



**Fonte:** O autor (2019).

A curva possibilita a verificação da temperatura de início ( $T_o$ ), de pico ( $T_p$ ) e de conclusão e/ou final ( $T_c$ ) do evento, enquanto que a área em relação à linha base é equivalente ao  $\Delta H$  (entalpia absorvida ou liberada) do sistema, indicando se o evento térmico foi endotérmico ou exotérmico (KARIM et al., 2000; WANG et al., 2015).

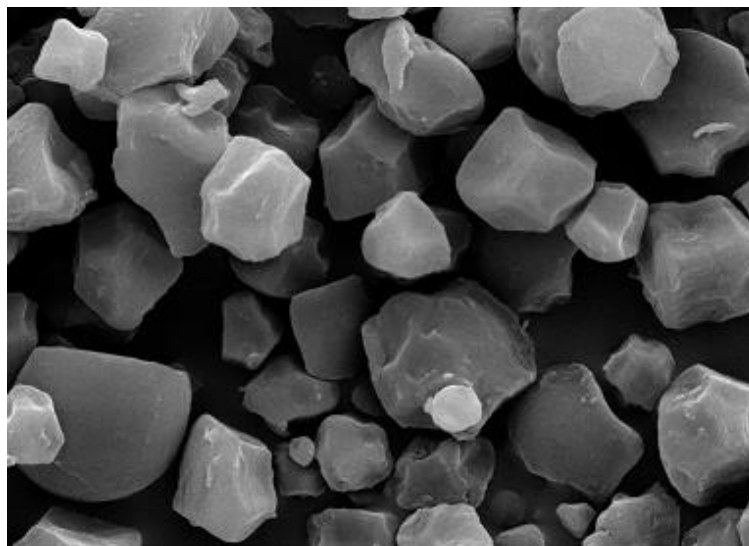
No que diz respeito ao estudo em amidos, a análise DSC tem como objetivo extrair dados quantitativos de fluxo de calor associados ao evento de gelatinização dos grânulos. Isso ocorre pois uma pequena quantidade de amido é misturada com

excesso de água seguido de aquecimento da mistura em condições controladas pelo equipamento. Os valores de ( $T_o$ ), ( $T_p$ ) e ( $T_c$ ) são correlacionados com as propriedades de cristalinidade do grânulo do amido, o padrão de difração, a relação amilose/amilopectina além de variar de forma significativa para os amidos modificados (LIN, WANG, 2012).

#### 3.5.4 Microscopia eletrônica (MEV-FEG)

A microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) é uma técnica para observação e caracterização de materiais orgânicos heterogêneos e inorgânicos onde a morfologia do composto é representada por meio de microimagens (Figura 7). O equipamento utilizado possui canhões de elétrons acoplados responsáveis por promover um feixe eletrônico estável, dentre esses canhões, há os de emissão de campo (FEG) (WANG; COPELAND, 2013; BARRERA et al., 2013).

**Figura 7** - Microimagens (8000x) de grânulos de amido nativo.



**Fonte: O autor (2019).**

As imagens de MEV-FEG possibilitam a aferição do tamanho médio das partículas por meio de softwares do equipamento. No caso de amido, as diferentes fontes botânicas podem ser responsáveis pelos diferentes tamanhos e formatos de grânulos. Em amidos modificados é possível estudar as alterações estruturais do grânulo sofridas pela modificação e comparar ao amido nativo (ZHENG et al., 2015).

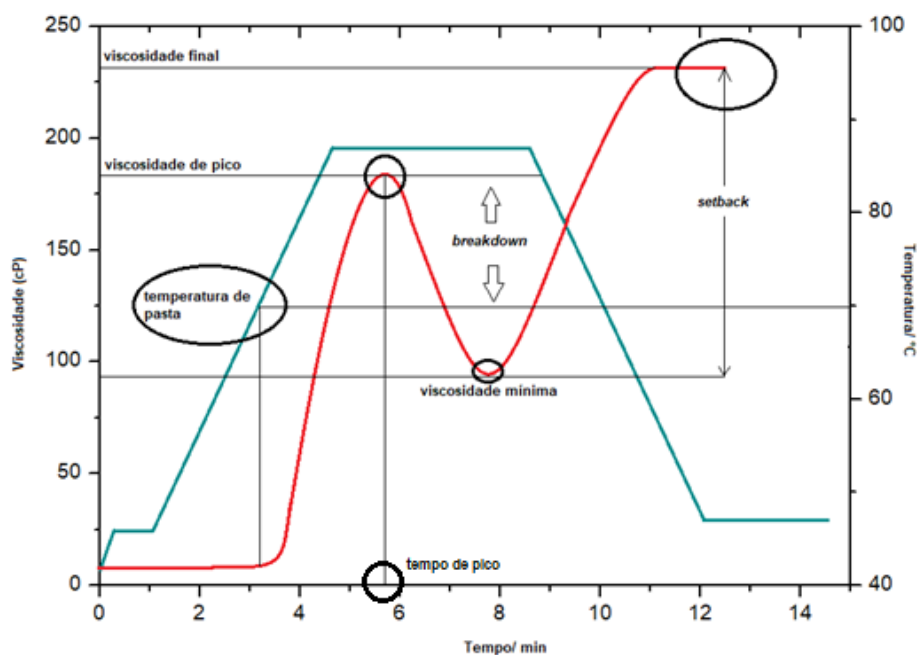
Os estudos realizados por Sujka & Jamroz (2013) utilizando a análise de microscopia eletrônica de varredura (SEM) observaram rachaduras e depressões mais severas na superfície dos grânulos de batata e trigo após modificação por ultrassom, também reportado por Zuo et al. (2012) em amido de batata doce e por Amini et al. (2015) em amido de milho. Thomaz et al. (2019) observaram o formato poliédrico e irregular do grânulo de amido nativo de taro (*Colocasia esculenta* L.) utilizando (SEM), após dupla modificação por HMT e ultrassom um aumento no volume dos grânulos e formação de aglomerados foram identificados nas microimagens. Jing et al. (2019) analisaram a superfície de géis de amido normal e ceroso após repetidos ciclos de congelamento e descongelamento e observaram grandes quantidades de rasas cavidades nas superfícies dos géis.

### 3.5.5 Viscoamilografia

Viscoamilografia por *Rapid Visco Analyser* (RVA) é uma técnica utilizada para avaliar o perfil de pasta de amidos além obter as propriedades viscoelásticas da pasta formada. Durante a análise, o equipamento detecta e registra as mudanças ocorridas na viscosidade do amido, em suspensão em água, durante aquecimento e cisalhamento.

Essas mudanças estão relacionadas com a temperatura e tensão de cisalhamento pré determinadas, ambas, em função do tempo. A formação da pasta ocorre devido à hidratação dos grânulos e o rompimento da estrutura do material amiláceo. Ao final da análise essas mudanças são representadas graficamente conforme demonstrado pela Figura 8 (HOOVER et al., 2010; WANG et al., 2015).

**Figura 8** - Demonstração de uma curva RVA.



Fonte: O autor (2019).

De acordo com a Figura 8:

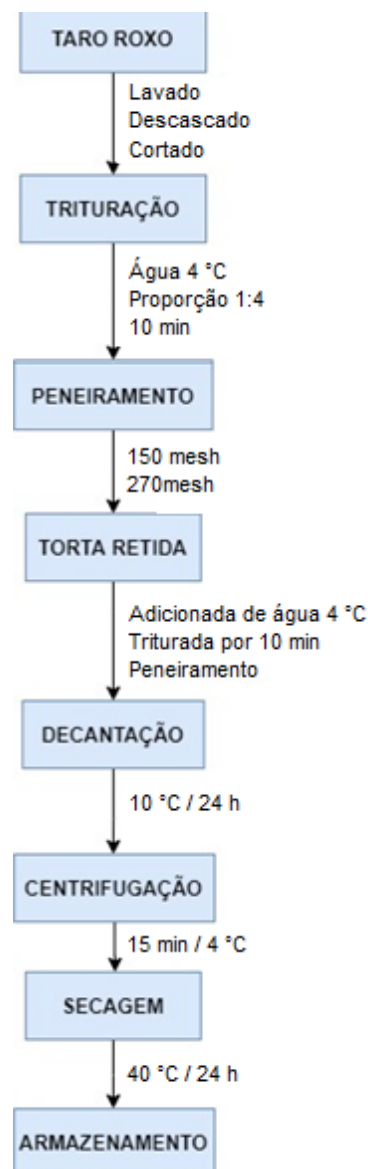
- **Curva vermelha:** viscosidade da amostra em função do tempo;
- **Curva azul:** aquecimento do sistema em função do tempo;
- **Temperatura de pasta (°C):** temperatura na qual a suspensão de amido e água forma uma pasta;
  - **Tempo de pico (min):** tempo que a suspensão levou para obtenção da maior viscosidade de pasta;
  - **Viscosidade de pico (cP):** maior viscosidade de pasta obtida;
  - **Viscosidade mínima – *trough viscosity* (cP):** viscosidade mínima obtida após a formação da pasta;
  - **Setback:** reflete a tendência de retrogradação da amilose na pasta de amido;
  - **Quebra de viscosidade – *breakdown viscosity* (cP):** diferença entre a viscosidade de pico e a viscosidade mínima obtida;
  - **Viscosidade final (cP):** viscosidade obtida após rampa de redução de temperatura.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 EXTRAÇÃO DO AMIDO

Os taros roxos utilizados para extração do amido foram colhidos de horta caseira, localizada na cidade de Ponta Grossa – PR no mês de julho de 2018. O material amiláceo foi extraído em meio aquoso, sem tratamento químico (Figura 9) com adaptação da metodologia descrita por Bet et al. (2016) e Bet et al. (2018), representado no fluxograma na Figura 9.

**Figura 9** - Fluxograma da extração do amido de taro roxo.



Fonte: O autor (2019).

Os taros foram inicialmente lavados em água corrente para remoção de sujidades, em seguida descascados e cortados. Os pedaços foram adicionados à água gelada (~10 °C) em proporção de 1:4 e ambos foram dispostos em triturador (SIEMSEN, BR), modelo LS-08 por 10 minutos até obtenção de uma pasta homogênea. Esta foi transpassada por peneiras de 150 *mesh* e 270 *mesh* (abertura nominal 0,106 mm de e 0,053 mm), respectivamente.

A torta retida foi novamente acrescentada de água 1:4, triturada por 10 minutos e peneirada a fim de obter maior rendimento. O resíduo líquido do peneiramento foi centrifugado (HIMAC, modelo CR-21GII) utilizando o rotor R14 A, a 8000 rpm por 10 minutos à 4 °C. A fração decantada da centrifugação (Figura 10) seguiu para a secagem em forno com circulação de ar forçada a 40 °C / 24 h. O amido seco foi mantido em dessecador sobre cloreto de cálcio anidro até execução das análises e modificação.

**Figura 10** - Amido nativo de taro roxo decantado após centrifugação.



Fonte: O autor (2018).

O rendimento da extração foi determinado pela Equação 1:

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

Onde: R = Rendimento (%);

A = Massa de amido extraído (g);

M = Massa de taro roxo utilizado (g).

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO

### 4.2.1 Caracterização físico-química

A determinação do conteúdo de cinzas, umidade, proteínas, fibras, lipídeos totais para o taro roxo *in natura* e do amido nativo foram realizados conforme os métodos descritos pela AOAC (2005). O teor de carboidratos foi calculado por diferença.

### 4.2.2 Teor de Amilose

A análise foi realizada em duplicata seguindo a metodologia de Schoch (1964). A amostra contendo 1 g de amido nativo foi previamente desengordurada por refluxo de metanol (85 % v / v) no Söxhlet durante 8 h, em seguida foi transferida a estufa a 40 °C / 24 h. Para obtenção da massa de 100 mg em base seca um analisador de umidade Sartorius MA 150 (Sartorius, Goettingen, Alemanha) foi utilizado para corrigir a massa, à 105 °C / 15 min. Considerando a umidade intrínseca das mesmas calculada pela Equação 2:

$$Mf = 100 + U (\%) \quad (2)$$

Onde:  $Mf$  = massa final (mg);

$U$  = umidade do amido utilizado = 8,94 %.

A massa obtida pela equação foi misturada com 1,0 mL de água deionizada e 0,5 mL de KOH 1,0 N em um copo de Berzelius de 250 mL. A solução em duplicata foi mantida em agitação por 30 minutos, em temperatura ambiente a fim de promover a gelatinização química do amido sem oxidação. Utilizou-se o HCl 0,5 N para neutralização qualitativa da solução em presença do alaranjado de metila como indicador com coloração rosa / roxo. Em seguida, 10 mL de solução de KI 0,5 N foram adicionados, completou-se com água até totalizar a massa de 100,9 g. A afinidade da amostra com o iodo foi determinada utilizando um auto-titulador



(Metrohm Swiss Mode, 848 Tritino Plus, Herisau, Suíça) com eletrodo, sendo a diluição 1:10 da solução estoque (2 g I<sub>2</sub>, 83 g KI e 37 g KCl, por litro de solução) o titulante, com razão de titulação de 2 mL (intervalo máximo 23 segundos) e temperatura abaixo de 30 °C.

Ao fim da titulação, obteve-se uma relação de 1:0,2 mL de solução:mg de I<sub>2</sub>. Previamente o método foi calibrado por uma solução denominada EMF (373 mg de KCl, 830 mg KI, em 100 mL de H<sub>2</sub>O deionizada). Os resultados foram transferidos para uma planilha eletrônica relacionando o potencial da amostra com os parâmetros obtidos pela titulação da solução EMF já calibrada, linearizada e plotada.

O teor de iodo livre (FI) foi obtido em função do volume. Ao realizar a subtração pelo volume corrigido, o iodo ligado (BI) foi determinado. A regressão linear foi feita a partir dos pontos da curva BI x FI e o coeficiente linear dividido por 0,2 representa o teor de amilose da amostra, Equação 3:

$$\text{Amilose (\%)} = 100 \% IA_s / 0.2 \quad (3)$$

Onde: IA<sub>s</sub>= valor referente a amilose do amido.

#### 4.2.3 Análise Colorimétrica

Para a análise de cor do amido nativo seguiu-se a metodologia proposta por Falade et al. (2015). Os amidos de taro roxo foram analisados em triplicata por um colorímetro (MiniScan EZ 4500L Reston, EUA) previamente calibrado em fundo preto seguido do fundo branco. Os parâmetros de cores como: eixo L\* refere-se à luminosidade, onde valor 0 = preto e 100 = branco. O valor do eixo a\* caracteriza a região de vermelho-verde, onde (+a\*) = vermelho e (-a\*) = verde e o valor b\* das amostras indica a faixa de cores, onde valores positivos de b\* são amarelos, negativos são azuis e zero é neutro.

#### 4.2.4 Difractometria de raios pelo método do pó

O padrão de difração dos amidos nativos e modificados foi determinado pela adaptação do método descrito em Kuk et al. (2017). Um difratômetro de raios X,

modelo Ultima 4, (Rigaku, Japão) localizado no Complexo de Laboratórios Multiusuário da Universidade Estadual Ponta Grossa (C-Labmu) foi utilizado aplicando uma radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) com variação angular de 5 a 50 ° (2  $\theta$ ), velocidade angular de 2 ° min<sup>-1</sup> (2  $\theta$ ), step de 0,02 ° (2  $\theta$ ), ajuste dos parâmetros em 40 kV e 20 mA. O grau de cristalinidade relativa das amostras foi obtido com o auxílio do software conforme a metodologia de Colman, Demiate e Schnitzler (2014) através da proporção entre a área superior e a difração total (Equação 4).

$$Xc \% = \frac{A_p}{A_p + A_b} \times 100 \quad (4)$$

Onde: Xc = cristalinidade relativa (%);

A<sub>b</sub> = área total integrada da curva;

A<sub>p</sub> = integração da área dos picos.

#### 4.2.5 Análise Termogravimétrica (TG)

Para obtenção das curvas termogravimétricas das frações amiláceas nativas e modificadas seguiu-se a metodologia descrita por BET et al. (2018), utilizando equipamento TGA-50 (Shimadzu, Japão) previamente calibrado com peso padrão e confirmado com oxalato de cálcio mono-hidratado. Aproximadamente 8 mg de cada amostra foram pesadas em triplicata e dispostas em cadinhos de alumínio. A temperatura inicial foi de 30 °C e a final 650 °C, a taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C min<sup>-1</sup>, sob fluxo de ar comprimido de 150 mL min<sup>-1</sup>. As porcentagens referentes à perda de massa das amostras e as curvas DTG foram obtidas por meio do software de análise de dados TA-60 WS.

#### 4.2.6 Calorimetria exploratória diferencial

As curvas de gelatinização das amostras foram determinadas pelo equipamento DSC – Q200 (TA instruments, EUA) previamente calibrado com padrão de Índio (99,99 % grau de pureza - ponto de fusão: 156,6 °C;  $\Delta H$  fusão: 28,56 J / g). Para execução de cada análise aproximadamente 2,7 mg, em base seca, de amido foram adicionada a água deionizada em uma proporção de 4:1 em massa

água:amido (m/m), a mistura foi homogeneizada no cadinho e repousada durante 1 h, em temperatura ambiente, a fim de equilibrar o teor de umidade da amostra. O fluxo de ar comprimido foi de 50 mL min<sup>-1</sup>, temperatura de 20 até 100 °C com razão de aquecimento de 10 °C por minuto. Para determinação das temperaturas e entalpias foi utilizado o programa Universal Analysis-2000 (KUBIAKI et al., 2018).

#### 4.2.7 Microscopia eletrônica (MEV/FEG)

As propriedades morfológicas das amostras de amido nativo e modificados foram determinadas por meio de microimagens geradas a partir de um microscópio eletrônico (MIRA 3, Tescan, República Checa) disponível no Complexo de Laboratórios Multiusuários da Universidade Estadual Ponta Grossa (C-Labmu). As amostras foram dispostas em fitas de carbono e metalizadas com ouro, promovendo assim, a condutividade dos elétrons presentes na amostra. A tensão de aceleração determinada foi de 15 kV e a ampliação de 2000x e 3000x (LAZZAROTTO et al., 2017).

#### 4.2.8 Viscoamilografia

Para obter o perfil de pasta das amostras através de um viscoamilgrafo, modelo RVA-4 (Newport, Austrália). A metodologia proposta por Ito et al. (2018) foi utilizada com algumas adaptações. A umidade presente nas amostras foi determinada por meio de uma balança analisadora de umidade por infravermelho (Sartorius MA 35M-000230V1, AR, Alemanha) com temperatura de 105 °C durante 15 minutos. Suspensões de 8 % (g.g<sup>-1</sup>) em base seca foram misturadas com água deionizada até obter 28 g de massa final.

Para obtenção da massa de amido necessária a ser misturada com a água deionizada, a Equação 5 foi utilizada, uma vez que 2,24 g de amostra em base seca são necessários:

$$\begin{aligned} 100 \text{ g} &\rightarrow (100 \text{ g} - U) & (5) \\ x &\rightarrow 2,24 \text{ g} \\ x &= \frac{224}{100-U} \end{aligned}$$

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

$U$  = umidade do amido nativo.

O sistema de aquecimento e arrefecimento controlado foi realizado sob agitação constante, mantendo 50 °C durante 2 minutos, aquecido de 50 °C a 95 °C a 6 °C min<sup>-1</sup>, mantido a 95 °C por 5 minutos, resfriando a 50 °C a 6 °C min<sup>-1</sup> e mantendo a 50 °C por 2 minutos.

#### 4.3 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

As análises foram realizadas em triplicata e verificadas quanto à diferença entre as médias pela análise de variância (ANOVA). Em seguida, o teste de Tukey foi aplicado para diferenciar as amostras com 95 % de confiança ( $p < 0,05$ ). Foi utilizado o software Action Stat versão 3.3 (Estatcamp, São Paulo, Brasil).

## 5 MODIFICAÇÃO POR ULTRASSOM

Os grânulos foram modificados por aplicação do ultrassom, realizado com o auxílio do equipamento Vibra-Cell 500 W (Sonics & Material Inc, EUA), estabelecendo frequência do processo de 20 kHz. As ondas de ultrassom foram aplicadas em suspensões de amido e água deionizada (10 % m/v), mantidas em banho de gelo a fim de controlar o aquecimento do amido durante o processo.

O tratamento das amostras foi estipulado em 30 min com amplitudes de 40 %, 50 % e 60 % com temperatura do probe de 12 °C (LIU et al., 2018).

## 6 DUPLA MODIFICAÇÃO FÍSICA DO AMIDO

Os amidos de taro roxo foram modificados primeiramente pela técnica do ultrassom e depois foram submetidos ao congelamento/descongelamento.

### 6.1 ULTRASSOM

Os grânulos de amido foram modificados por aplicação do ultrassom, realizado com o auxílio do equipamento Vibra-Cell 500 W (Sonics & Material Inc, EUA), estabelecendo frequência de 20 kHz. As ondas de ultrassom foram aplicadas na suspensão de amido e água deionizada (10% m/v), mantida em banho de gelo a fim de evitar a gelatinização do amido durante o processo. O tratamento da amostra foi estipulado em 30 min com amplitude de 60% (LIU et al., 2018).

### 6.2 CONGELAMENTO/DESCONGELAMENTO

O processo de congelamento e descongelamento das amostras foi adaptado da metodologia de Tao et al. (2016). Cerca de 45 mL de água destilada (17 °C) foram adicionados a 10 g de amidos nativos e modificados por ultrassom a 60%, ficaram em repouso por 3 h em recipiente de plástico, em seguida congelados à -18 °C / 24 h e descongelados à temperatura ambiente (25 °C ± 1 °C) por 6 horas. Os ciclos foram repetidos 3 vezes seguindo os mesmos parâmetros para cada. Ao final de cada ciclo as amostras foram colocadas em um forno de ar forçado, secando por 24 horas a 40 °C.

### 6.3 CARACTERIZAÇÃO DOS AMIDOS MODIFICADOS

Os amidos modificados por ultrassom foram nomeados da seguinte forma: US40 % para o amido modificado com 40 % de amplitude; US50 % para o amido modificado com 50 % de amplitude; US60 % para o amido modificado com 60 % de amplitude.

Para os amidos após o congelamento/descongelamento as amostras foram nomeadas de acordo com os ciclos de congelamento com e sem aplicação de ultrassom, sendo: (A) amido nativo; (B) amido nativo 1º ciclo; (C) amido nativo 2º

ciclo; (D) amido nativo 3º ciclo; (E) amido sonicado; (F) amido sonicado 1º ciclo; (G) amido sonicado no 2º ciclo e (H) amido sonicado no 3º ciclo e armazenados em um dessecador com cloreto de cálcio anidro. Deste modo, as amostras foram analisadas para estudar as possíveis alterações nos amidos resultante dos ciclos de congelamento e descongelamento.

As análises de difratometria de raios X pelo método do pó (XRD), termogravimetria (TG/DTG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV/FEG), viscoamilografia (RVA), análise colorimétrica e o cálculo da cristalinidade relativa (CR %) foram realizadas seguindo os mesmos procedimentos e parâmetros do amido nativo.

#### 6.4 ADSORÇÃO DE ÓLEO

O método de Chang e Zang (2012) foi adaptado para determinar a adsorção total de óleo em amidos de taro nativo e modificado por ultrassom com 60% de amplitude. O amido seco (1,0 g) (peso =  $W_0$ ) foi pesado e misturado com 10,0 mL óleo de canola utilizado em alimentos à temperatura ambiente ( $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e agitado em vórtex por 20 min.

A mistura foi centrifugada por 10 min após repousar por 10 min. Em seguida, as amostras foram filtradas por extração à vácuo até que nenhum óleo / água adicional caísse no papel de filtro. O sedimento foi medido (peso =  $W$ ) e a Equação 6 foi usada para calcular a adsorção total de óleo:

$$\text{Capacidade de adsorção (\%)} = (W - W_0) / W_0 \times 100 \quad (6)$$

Onde:  $W_0$  (g) é o peso do amido seco;

$W$  (g) é o peso do sedimento após a centrifugação.

## 7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 7.1 RENDIMENTO EXTRAÇÃO

A massa total de amido nativo extraído ( $A = 374,6$  g) foi pesada após secagem em estufa ( $40\text{ }^{\circ}\text{C} / 24$  h). Para massa total de matéria – prima utilizada considerou-se o peso do taro roxo descascado ( $M = 2150$  g).

#### Extração

$$R \% = \frac{A}{M} \times 100$$

$$R \% = \frac{374,6}{2150} \times 100$$

$$R = 17,42 \%$$

Onde:  $A = 347,6$  g amido nativo seco;

$M = 2150$  g de taro roxo descascado e cortado.

Observou-se que o rendimento ficou abaixo de 20 %, esse resultado baixo pode ser devido ao não uso de elementos químicos e altas temperaturas durante o processo de extração. Porém, é preciso considerar que a extração foi realizada a partir do tubérculo cru sem pré-operações como secagem do taro e obtenção de farinha, e que o método de extração de amido pode afetar de maneira significativa o rendimento (JOHN et al., 1999; SIT et al., 2014) Aboubakar et al. (2008), quando utilizaram a farinha para extração em solução aquosa obtiveram rendimentos entre 65 – 87 % sem considerar a umidade do taro.

### 7.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

A composição centesimal do tubérculo (*Colocasia esculenta* B. Tini) (em base seca) com umidade de 71,66% e do amido nativo com umidade de 7,73% está representada na Tabela 3.



O conteúdo lipídico deste estudo foi de 0,49 % e assemelha-se ao valor encontrado por Aljuhaimi et al. (2017) para *Colocasia esculenta* L.

**Tabela 3** - Composição centesimal do tubérculo e do amido nativo.

	<b>Taro roxo</b>	<b>Amido nativo</b>
	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>
Lipídios	0,49 ± 0,02	0,15 ± 0,03
Carboidratos	76,25 ± 0,03	95,54 ± 0,02
Proteína	9,81 ± 0,08	1,58 ± 0,04
Cinzas	8,57 ± 0,05	1,84 ± 0,05
Fibra bruta	4,87 ± 0,03	0,89 ± 0,11

Da Costa et al. (2018) obtiveram 86,89 % de carboidratos das raízes de *Colocasia esculenta* L., acima do valor encontrado neste estudo, o que pode estar relacionado à cultivar. Segundo Huang e Tanudjaja (1992) o teor de umidade dos tubérculos de taro varia com o crescimento, o tempo de colheita, variando de 60 a 83 %, considerando esta informação, o teor de umidade encontrado neste estudo (71,66 %) foi maior que o valor obtido por Zhu (2016) para *Colocasia esculenta* (69,1 %).

O teor de fibra bruta observado no estudo de Kaushal et al. (2013) varia de 0,60 a 1,18 %, o taro roxo apresentou 4,87 % em comparação com o Kaushal et al. (2013), sugerindo que o valor e o conteúdo de carboidratos também podem estar relacionados ao estado fisiológico dos tubérculos. O valor total de proteína de 9,81 % está acima da média encontrada por Kaushal et al. (2013).

O tubérculo de taro pode conter uma quantidade consideravelmente alta de cinzas totais, o que significa que pode ser incorporado com um bom conteúdo mineral, geralmente o teor de cinzas do taro varia de 3,54 a 7,78 % (NJINTANG et al., 2003; NJINTANG et al., 2007), o valor obtido para o teor de cinzas do taro roxo foi maior (8,57 %).

Considerando a composição centesimal do amido nativo (Tabela 3), é possível visualizar menores valores nos conteúdos de cinzas, proteínas e fibra bruta em relação ao taro roxo. Deste modo, podemos considerar a extração aquosa eficaz para separar o material amiláceo da raiz de forma mais purificada. No artigo de

revisão sobre a composição, estrutura molecular e propriedades físico-químicas de amidos de raízes e tubérculos, Hoover (2001), o valor encontrado para teor de lipídios no amido de taro (*Colocasia esculenta* L.) foi de 0,39 %, sendo maior ao obtido nesse estudo (0,15%) (Tabela 3).

Em relação ao conteúdo de proteína, Sukhija et al. (2016), ao trabalharem com a espécie *Colocasia esculenta* obtiveram 0,42 % de proteína no amido após extração química, valor quase quatro vezes mais baixo ao encontrado neste estudo (1,58 %). Com isso, podemos relacionar ao fato de que a extração aquosa utilizado neste estudo, de certa forma, proporcionou uma forte ligação do amido com a mucilagem durante o processo de extração, impedimento assim, maior remoção de proteínas.

Estudos com a espécie *Colocasia esculenta* dos autores Pérez et al. (2005), Nwokocha et al. (2009), Mweta et al. (2010) e Zeng et al. (2014), apresentaram valores de 0,31 %, 0,09 %, 0,13-0,16 %, e 0,28 % de conteúdo de cinzas no amido nativo, respectivamente. É importante também considerar as variações genéticas desse tubérculo, assim como o alto teor de proteínas e cinzas do amido extraído pode estar relacionado ao processo ineficiente de purificação do amido (GUNARATNE; HOOVER, 2002; SAIKIA; KONWAR, 2012).

Segundo Moorthy (2002), o teor de fibra bruta presente no amido pode variar dependendo do método de extração e da peneira utilizada para reter o material fibroso, para mandioca e batata doce, por exemplo, o teor de fibras pode aumentar conforme a maturação. O valor de fibra bruta para o amido de taro roxo foi de 0,89 % valor acima do encontrado por Moorthy (2002) de 0,81 %.

O teor de carboidrato para o amido nativo foi de 95,54 % (Tabela 3). Os lipídios correlacionam-se com os carboidratos e o conteúdo de matéria seca. Isso sugere que uma amostra (amido nativo) com teores mais baixos de lipídios (0,15 %) conforme Tabela 3, pode apresentar menores valores de umidade (7,73 %), aumentando o teor de matéria seca e, conseqüentemente, o total de carboidratos. O conteúdo de proteínas, lipídios e umidade podem ser os principais componentes que afetam os carboidratos, e a diminuição dessas moléculas (CHISENGA; WORKNEH; BULTOSA; LAING, 2019).

Os carboidratos formam ligações com as proteínas através da ligação de hidrogênio via grupo hidroxila dos sacarídeos e grupo amina das proteínas (del CARMEN FERNÁNDEZ-ALONSO et al., 2012) resultando em carboidratos

altamente substituídos com carbonila e perda da atividade e disponibilidade das proteínas. Os carboidratos interagem com os lipídios para formar glicolipídios através de ligações glicosídicas (POMERANZ; CHUNG, 1978) reduzindo a quantidade de lipídios disponíveis na molécula.

Os carboidratos ligam as moléculas de água através de ligações de hidrogênio (LI; WANG; MA et al., 2018) limitando a mobilidade da água, justificando dessa forma, a relação inversa entre umidade (7,73 %) e carboidratos (95,54%) para o amido nativo (Tabela 3). Os carboidratos correlacionam-se com a matéria seca implicando que a maior matéria seca está associada ao maior teor de carboidratos.

### 7.3 TEOR DE AMILOSE

O teor de amilose nos amidos nativos depende da fonte botânica, do ambiente e das espécies. A proporção de amilose-amilopectina nos grânulos de amido pode influenciar as funções e propriedades dos amidos, como cristalinidade, temperaturas de gelatinização, portanto. O alto teor de amilose promove a formação de um gel mais forte (ABEGUNDE et al., 2013; PIETRZYK et al., 2018).

O teor de amilose presente no amido nativo de taro roxo foi de  $26,45 \pm 0,03$  %, valor superior ao encontrado por Zhu et al. (2017), Ogunmolasuyi et al. (2016) e Srichuwong et al. (2005).

Jane et al. (1992) e Lu et al. (2008) ressaltam que o teor de amilose é sensível também ao método de quantificação utilizado, Zhu (2016) destaca: deve-se ocorrer a comparação de valores de amilose aparente entre estudos que utilizam a mesma metodologia. Assim a discrepância entre os valores discutidos acima, podem estar relacionados à metodologia realizada por cada autor.

Para fabricação de salgados, onde a textura crocante e resistente é desejável, um amido com alto teor de amilose, acima de 50 %, gelifica e forma filmes com facilidade, podendo ser aplicados em produtos como *nuggets*, promovendo textura crocante e evitando a penetração excessiva de óleo durante a fritura. Este tipo de amido também pode ser utilizado na produção de balas de gomas, contribuindo com 25 % a 50 % do total de amido utilizado nessas formulações (COLLONA; LELOUP; BULÉON, 1992).

## 7.4 ANÁLISE COLORIMÉTRICA

A cor é um critério de avaliação para medir a qualidade do amido. De acordo com Sira et al. (2004), para considerar um amido puro, o valor de  $L^*$  deve ser superior a 90. Os parâmetros colorimétricos de amidos nativos e modificados são mostrados na Tabela 4. O valor de  $L^*$  (luminosidade) dos amidos de taro variou significativamente ( $p < 0,05$ ) de 88,08 a 47,67 mostrando uma diminuição no valor de  $L^*$  para amidos modificados com ultrassom.

Na cavitação promovida pelo tratamento por ultrassom, o colapso das bolhas provoca colisões em alta velocidade entre as partículas e o impacto dos jatos líquidos na superfície dos grânulos de amido, podendo ser responsável pela passagem de pigmentos, impureza ou mesmo compostos antioxidantes por fissuras na estrutura dos grânulos, permitindo a ligação das moléculas de amido e a redução da alvura.

**Tabela 4** - Parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  do amido nativo e modificado.

	$L^*$	$a^*$	$b^*$
<b>Nativo</b>	88,08 ± 0,84 <sup>a</sup>	0,94 ± 0,02 <sup>b</sup>	6,30 ± 0,03 <sup>a</sup>
<b>US40 %</b>	48,22 ± 0,39 <sup>b</sup>	1,06 ± 0,04 <sup>a</sup>	2,84 ± 0,06 <sup>b</sup>
<b>US50 %</b>	46,89 ± 0,66 <sup>b</sup>	1,00 ± 0,02 <sup>ab</sup>	2,77 ± 0,15 <sup>b</sup>
<b>US60 %</b>	47,67 ± 0,17 <sup>b</sup>	0,97 ± 0,03 <sup>b</sup>	2,73 ± 0,07 <sup>b</sup>

Os valores seguidos pela mesma letra na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

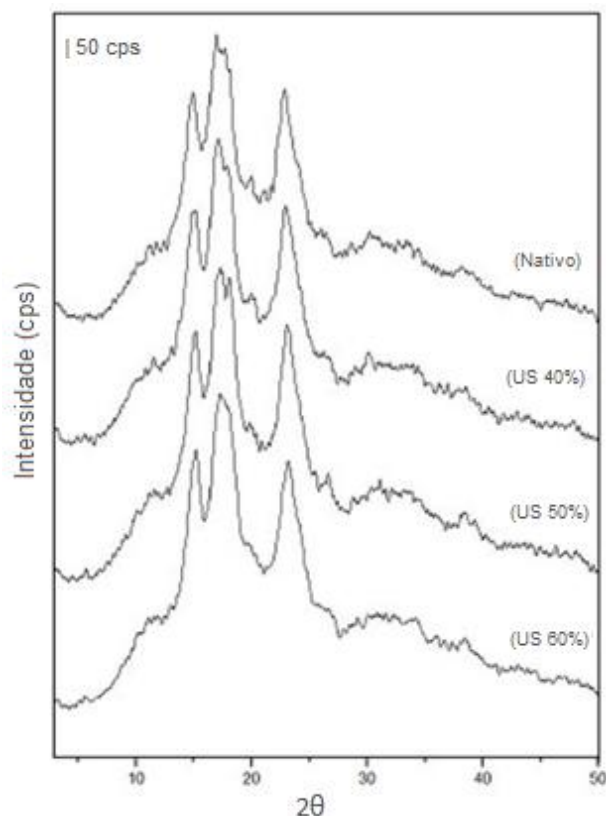
Os resultados também mostraram que os valores  $a^*$  e  $b^*$  das amostras foram significativamente afetados pela modificação do ultrassom, exibindo mais vermelhidão e azulado em relação ao amido nativo. A redução da cor do amido após a modificação por ultrassom também foi relatada em outros estudos (KRISHNAKUMAR et al., 2018; BERNARDO et al., 2018).

## 7.5 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X PELO MÉTODO DO PÓ

O padrão de difração de raios X das amostras de amido de taro nativo roxo (Figura 11) apresentaram picos mais intensos a 15 e 23 ( $2\theta$ ) um leve pico duplo a 17 e 18 ° ( $2\theta$ ) e um pico com menor intensidade a 20 ° ( $2\theta$ ). Esse padrão pode ser

classificado como tipo A de acordo com Lorenz e Kulp (1982) e também relatado em outros estudos de variedades de taro (JANE et al., 1992; HOOVER, 2001; AGAMA-ACEVEDO et al., 2011).

**Figura 11** - Padrão de difração de raios X de amidos nativos e sonicados.



**Fonte: O autor (2019).**

Em geral, os amidos de taro roxo modificados mostraram um padrão de difração semelhante ao amido nativo. No entanto, após modificação com 60 % de amplitude no tratamento por ultrassom, o pico duplo a 17 e 18 ° (2 θ) não é mais visualizado. O grau de cristalinidade relativa (RC) demonstrou uma diminuição em comparação ao amido nativo, de 30,49 % para 27,74 % (Tabela 5). No entanto, o padrão de difração de amido modificado não foi alterado em relação à amostra nativa.

**Tabela 5** - Cristalinidade relativa do amido de taro roxo nativo e modificados.

<b>Cristalinidade Relativa (%)</b>	
<b>Nativo</b>	30,49 ± 0,35 <sup>a</sup>
<b>US40 %</b>	31,01 ± 0,11 <sup>a</sup>
<b>US50 %</b>	26,26 ± 0,46 <sup>c</sup>
<b>US60 %</b>	27,74 ± 0,16 <sup>b</sup>

Os valores seguidos pela mesma letra na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

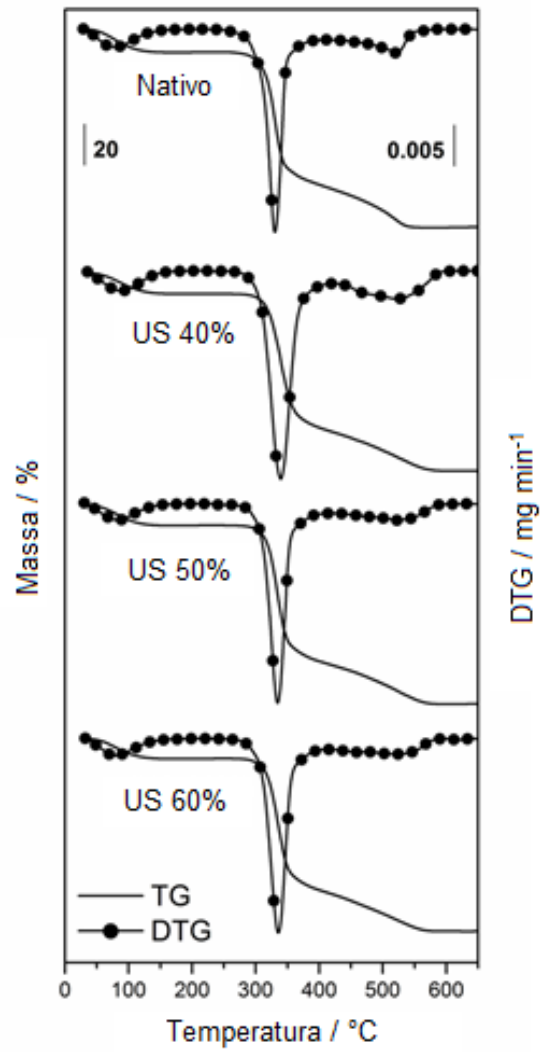
A cristalinidade dos grânulos pode diminuir ou aumentar dependendo das condições durante a aplicação do ultrassom, enquanto o polimorfo de amido pode permanecer inalterado (HUANG et al., 2007; ZHENG et al., 2013). As variações de intensidade dos picos de difração podem estar relacionadas ao fato de que as ondas de ultrassom afetam mais as regiões amorfas do que as regiões de cristalinidade, causando diferenças suscetíveis devido ao rearranjo estrutural de partes amorfas e cristalinas em grânulos de amido (ZHU et al, 2012; ZHU 2015).

## 7.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

O procedimento de submissão de amido em operações que envolvam altas e baixas temperaturas é amplamente utilizado nas indústrias de alimentos e na produção de materiais à base de amido. A degradação térmica e o monitoramento da estabilidade de materiais amiláceos são elementos-chave durante o processamento de alimentos. Assim, torna-se possível estabelecer os meios de degradação e identificar o comportamento das estruturas de amido durante o processamento térmico (LIU et al., 2013).

A termogravimetria tem sido usada para estudar a estabilidade térmica e a decomposição de polímeros e, quando correlacionada com outras análises, pode fornecer informações mais precisas para a compreensão das propriedades térmicas de amidos nativos e modificados (SOLIMANN et al., 2012; LIU et al., 2010). As curvas TG/DTG estão representadas na Figura 12 e os dados obtidos por TG/DTG na Tabela 6.

Figura 12 - Curvas TG/DTG de amido nativo e modificado.



Fonte: O autor (2019).

**Tabela 6** - Resultados de TG/DTG de amidos nativo e modificado por ultrassom.

		Evento				
		1° etapa	Estabilidade	2° etapa	3° etapa	Cinzas (%)
<b>Nativo</b>	Ti-Tf/ °C	30,0 – 154,7	154,7 – 251,9	251,9 – 398,3	398,3 – 553,6	-
	$\Delta T$ / °C	124,7	97,2	146,4	155,3	-
	Tp/ °C	81,7	-	329,1	486,0	-
	$\Delta m$ %	11,25	-	65,07	21,26	2,81
<b>US40 %</b>	Ti-Tf/ °C	30,0 – 160,4	160,4 – 268,6	268,6 – 418,0	418,0 – 598,2	-
	$\Delta T$ / °C	130,4	108,2	149,4	180,2	-
	Tp/ °C	88,5	-	338,7	502,9	-
	$\Delta m$ %	10,43	-	67,51	19,42	2,45
<b>US50 %</b>	Ti-Tf/ °C	30,0 – 152,6	152,6 – 267,0	267,0 – 420,0	420,0 – 588,1	-
	$\Delta T$ / °C	122,6	114,4	153	168,1	-
	Tp/ °C	85,3	-	333,5	502,6	-
	$\Delta m$ %	9,7	-	68,78	19,2	2,51
<b>US60 %</b>	Ti-Tf/ °C	30,0 – 159,6	159,6 – 261,8	261,8 – 413,5	413,5 – 584,4	-
	$\Delta T$ / °C	129,6	102,2	151,6	170,9	-
	Tp/ °C	83,6	-	334,4	493,9	-
	$\Delta m$ %	9,77	-	66,07	18,93	5,38

\* $\Delta m$ , massa perdida (%); Ti, temperatura inicial; Tf, temperatura final;  $\Delta T$ , diferença de temperatura (°C); Tp, temperatura de pico (°C).

A temperatura final da primeira perda de massa dos amidos de taro roxo relacionada à desidratação da amostra (BENINCA et al., 2019) variou entre 152,6 a 160,4 °C. Os amidos de taro roxo obtiveram três eventos principais de perda de massa. A primeira perda ocorreu a 30 – 160,4 °C. O pico de temperatura calculado pela DTG no primeiro evento variou de 81,7 °C a 88,5 °C, seguido por um período de estabilidade variando de 152,6 a 268,6 °C sendo o maior intervalo para a amostra US50 % (152,6 – 267,0 °C) em relação ao amido nativo.

O arranjo de amilose e amilopectina atua diretamente no efeito do ultrassom nas propriedades térmicas do amido, durante a cavitação a pressão aumenta e as ligações covalentes entre as macromoléculas são rompidas, permitindo a formação de novas ligações que podem favorecer o aumento da estabilidade (JAMBRAK et al., 2010).



A decomposição e oxidação da matéria orgânica são representadas em etapas consecutivas na segunda e terceira perda de massa (OLIVEIRA et al., 2014), a menor temperatura na degradação iniciada foi detectada para o amido nativo (251,9 °C) com a maior perda de massa ( $\Delta m = 21,26\%$ ).

O processo de despolimerização de amidos geralmente começa acima de 300 °C e pode ser confirmado através do pico de temperatura ( $T_p$ ) registrado pela DTG durante a segunda perda de massa (OLIVEIRA et al., 2014). A amostra tratada com 40% de amplitude apresentou temperatura inicial ( $T_i$ ) mais baixa (418,0 °C) do que o amido modificado com 50% de amplitude e maior  $T_f = 598,2$  °C entre todas as amostras. As amplitudes utilizadas no ultrassom resultaram em um aumento de 45 °C na temperatura de oxidação da amostra quando comparadas ao amido nativo.

O teor de cinzas das amostras foi de 2,81 % (nativo), 2,45 % (US40 %), 2,51 % (US50 %) e 5,38 % (US60 %), respectivamente, estando relacionado à quantidade de minerais que permanecem após a extração aquosa.

## 7.7 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

O processo de gelatinização dos grânulos de amido geralmente ocorre quando o amido está em presença de quantidade suficiente de água e ambos são submetidos a aquecimento. Os valores obtidos durante o evento de gelatinização são mostrados na Tabela 7 e as curvas representadas na Figura 13.

**Tabela 7** – Resultados da gelatinização do amido nativo e amidos sonicados.

	<b>To (°C)</b>	<b>Tp (°C)</b>	<b>Tc (°C)</b>	<b><math>\Delta T</math> (°C)</b>	<b><math>\Delta H_{gel}</math> (J.g<sup>-1</sup>)</b>
<b>Nativo</b>	63,19 ± 0,35 <sup>a</sup>	70,60 ± 0,39 <sup>a</sup>	76,55 ± 0,39 <sup>b</sup>	13,36 ± 0,24 <sup>b</sup>	6,62 ± 0,33 <sup>a</sup>
<b>US40 %</b>	61,32 ± 0,25 <sup>c</sup>	69,42 ± 0,27 <sup>b</sup>	76,08 ± 0,16 <sup>b</sup>	14,76 ± 0,30 <sup>a</sup>	6,57 ± 0,22 <sup>a</sup>
<b>US50 %</b>	63,43 ± 0,20 <sup>a</sup>	69,60 ± 0,02 <sup>b</sup>	77,24 ± 0,27 <sup>a</sup>	13,94 ± 0,35 <sup>b</sup>	6,48 ± 0,19 <sup>a</sup>
<b>US60 %</b>	62,43 ± 0,16 <sup>b</sup>	69,56 ± 0,12 <sup>b</sup>	74,68 ± 0,14 <sup>c</sup>	12,25 ± 0,29 <sup>c</sup>	6,68 ± 0,22 <sup>a</sup>

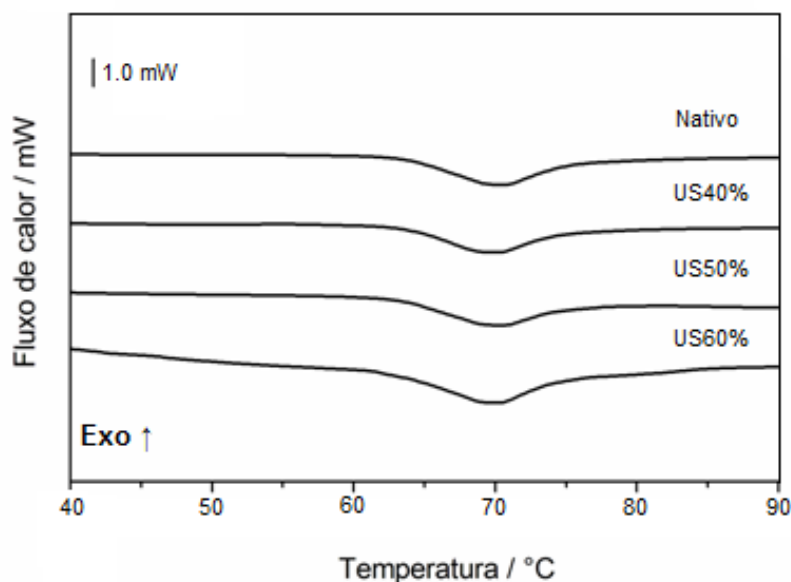
(\*)  $T_o$  temperatura inicial,  $T_p$  pico de temperatura,  $T_c$  temperatura de conclusão,  $\Delta H_{gel}$  entalpia de gelatinização. Os valores seguidos pela mesma letra na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

A amostra tratada com 40 % de amplitude mostrou uma ligeira diminuição na temperatura de início (61,32 °C) em relação ao amido nativo. A menor faixa de temperatura de gelatinização ( $\Delta T = 12,25$  °C) foi encontrada no amido modificado por ultrassom com 60% de amplitude e isso pode estar relacionado à influência do uso de altos valores de amplitude na estrutura dos grânulos de amido em comparação com outros.

Bernardo et al. (2018) relataram o mesmo comportamento quando usaram amplitudes de ultrassom mais altas em amidos de mandioca e inhame, trazendo a teoria de que quando os cristais mais fracos são rompidos, o amido granular mantém o mais forte.

Esse efeito pode ser confirmado pela análise de DRX quando destaca a diminuição do grau de cristalinidade relativa do amido nativo (30,49 %) em relação ao modificado por ultrassom (US60 %) (27,74 %).

**Figura 13** – Curvas DSC do amido de taro roxo nativo e modificados.



Fonte: O autor (2019).

As menores temperaturas de pico ( $T_p$ ) durante o processo de gelatinização foram obtidas pelas amostras sonicadas (Tabela 7). A amostra US60 % também

apresentou o menor  $T_c$  (74,68 °C). Os valores de entalpia ( $\Delta H_{gel}$ ) das amostras não apresentaram diferença significativa ( $p = < 0,05$ ).

O conceito de entalpia de gelatinização ( $\Delta H_{gel}$ ) está relacionado à perda da ordem helicoidal dupla, e não à perda de cristalino no interior dos grânulos (COOKE e GIDLEY, 1992). Thomaz et al. (2019), ao aplicarem dupla modificação (HMT e ultrassom) no taro *Colocasia esculenta* L., obtiveram valores menores de entalpia ( $\Delta H_{gel}$ ) especialmente nas amostras tratadas com amplitude de 25 % com exposição de 60 e 75 min.

Ao determinar parâmetros drásticos na aplicação do ultrassom, danificações nos grânulos de amido podem ocorrer causando alterações na cristalinidade. A entrada de água na estrutura é facilitada pela cavitação, esse processo faz com que a gelatinização do amido ocorra de forma mais acelerada, reduzindo a energia de entalpia do evento. 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).

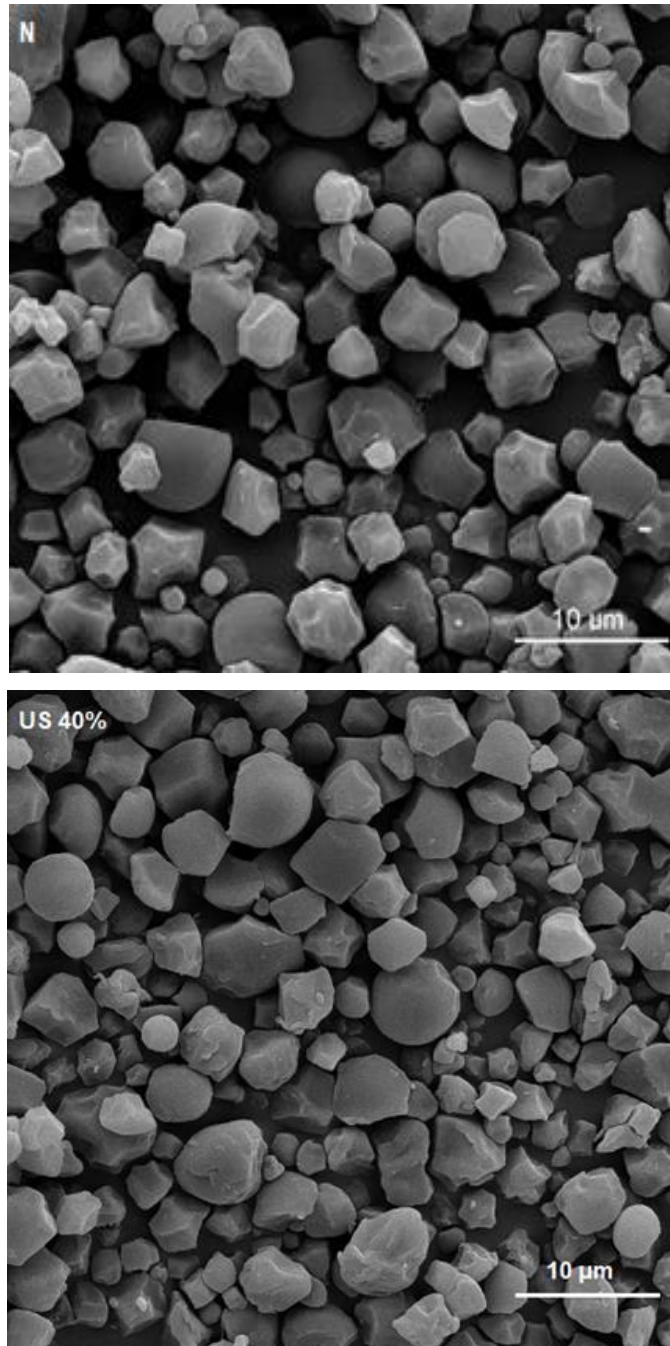
Como não houve alterações significativas nas entalpias ( $\Delta H_{gel}$ ) entre as amostras (Tabela 7), sugere-se que a modificação não foi suficiente para que algumas das hélices duplas presentes nas regiões amorfa e cristalina dos grânulos fossem totalmente rompidas.

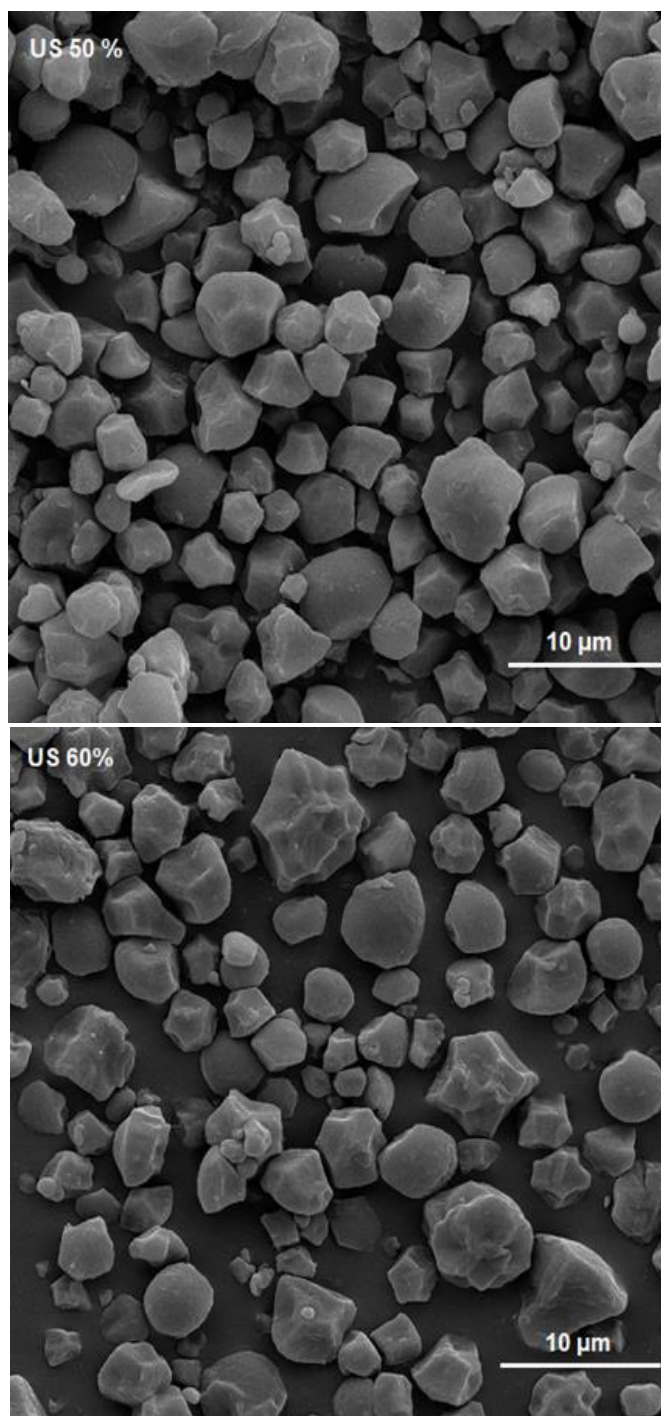
## 7.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA (MEV/FEG)

As microimagens dos amidos são mostradas na Figura 14. Foi observada uma forma poligonal para todas as amostras. O amido nativo (N) possui tamanhos médios de grânulos de 3,66  $\mu\text{m}$ . Conforme Rincón-Aguirre et al. (2018), valores de 0,6 a 6  $\mu\text{m}$  para amidos de taro nativos e medidas de 5  $\mu\text{m}$  ou acima foram relatadas na literatura (PEREZ et al., 2005; ABOUBAKAR et al., 2008).

A modificação pela técnica do ultrassom pode resultar em alterações na morfologia dos grânulos, criando trincas e poros e danificando os grânulos (ZHU et al., 2012; ZUO et al., 2012; SUJIKI et al., 2013; ZHENG et al., 2013).

**Figura 14** – Microimagens (8kx) do amido nativo (N) e modificados.





**Fonte: O autor (2019).**

O efeito da modificação física pelo ultrassom depende de fatores como temperatura (ZUO et al., 2009), tipo e estrutura do amido (CHAN et al., 2010), parâmetros do ultrassom como frequência (ZHENG et al., 2013), tempo de tratamento (ZUO et al., 2012), concentração da pasta de amido.

A cavitação e o colapso das bolhas durante a aplicação do ultrassom resultaram na formação de poros e fissuras com maior intensidade para amido

modificado com 60 % de amplitude (Figura 14 - US60 %), em todas as amostras houve redução do tamanho dos grânulos, mas a menor média foi encontrada na amostra US60 % (1,63  $\mu\text{m}$ ).

De acordo com Jambrak et al. (2010), a aglomeração de granulação pode ocorrer após a modificação do ultrassom. No entanto nenhuma característica semelhante foi observada neste estudo nas amplitudes de 40, 50 e 60 %.

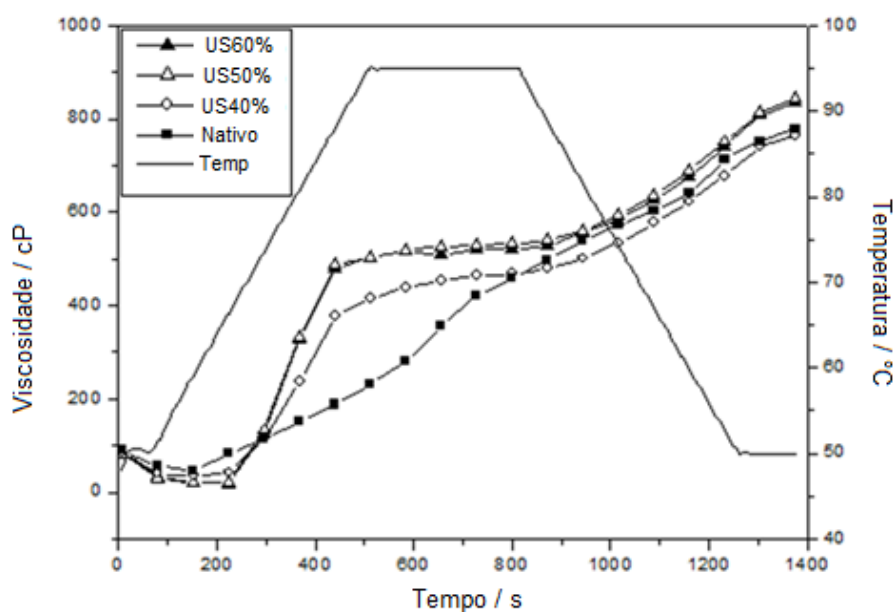
## 7.9 VISCOAMILOGRAFIA

A viscosidade da pasta de amido em suspensão na água é alcançada durante o processo de dilatação e hidratação da granulação através de uma taxa constante de aquecimento que é responsável pelo rompimento irreversível na estrutura da amilose e amilopectina presentes no amido (WANG et al., 2015).

Em geral, para os amidos fisicamente modificados foi alcançado um aumento no pico de viscosidade (PV). As viscosidades finais (VF) das amostras modificadas apresentaram valores maiores que os respectivos picos de viscosidades (PV) (Tabela 8), especialmente a amostra US50 %, com menor temperatura de pasta ( $P_{\text{temp}} = 74,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) (Figura 15). Esse valor corrobora com o resultado da análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC), onde a amostra US50 % foi a que apresentou menor entalpia (Tabela 8).

Isso pode estar relacionado com a alta suscetibilidade da região amorfa do grânulo, ao mesmo tempo em que a região cristalina se mantém durante o aquecimento, isso faz com que ocorra maior retenção de água, acarretando no aumento das viscosidades das amostras tratadas por ultrassom (HUANG, LI, FU, 2007). A menor tendência à retrogradação foi observada para os amidos modificados.

**Figura 15** - Perfis RVA de amido nativo e amidos modificados por ultrassom.



Fonte: O autor (2019).

O tratamento com menor amplitude de vibração (US40 %) apresentou menor quebra (QV) e tendência a retroceder, sugerindo maior resistência ao cisalhamento durante o aquecimento e o resfriamento da pasta comparado ao amido nativo e as outras amostras (US50 % e US60 %).

Geralmente, os amidos de taro isolados de diferentes variedades botânicas têm temperaturas de pasta ( $P_{temp}$ ) em torno de 70 - 75 °C (JANE et al., 1992), sendo esses valores inferiores aos obtidos neste estudo (Tabela 8), para o amido nativo a  $P_{temp} = 83,3$  °C, apenas a amostra US50% apresentou o menor valor de ( $P_{temp}$ ).

Sit et al. (2014) analisando o efeito combinado do ultrassom e do pré-tratamento enzimático no amido de taro (*Colocasia esculenta*), obtiveram temperatura de pasta de 84,9 °C para a amostra tratada com ultrassom por 10 minutos e 85,2 °C para o amido tratado com ultrassom por 20 minutos.

**Tabela 8** - Dados da viscoamilografia de amido nativo e modificado por ultrassom.

	<b>Nativo</b>	<b>US40 %</b>	<b>US50 %</b>	<b>US60 %</b>
<b>P<sub>temp</sub> (°C)</b>	83,3 ± 0,2 <sup>a</sup>	81,1 ± 0,4 <sup>b</sup>	74,8 ± 0,2 <sup>d</sup>	80,1 ± 0,3 <sup>c</sup>
<b>TP (s)</b>	483,0 ± 0,2 <sup>b</sup>	757,1 ± 0,5 <sup>a</sup>	726,2 ± 0,1 <sup>a</sup>	749,0 ± 0,1 <sup>a</sup>
<b>PV (cP)</b>	483,01 ± 1,0 <sup>c</sup>	466,7 ± 1,5 <sup>d</sup>	531,0 ± 1,0 <sup>a</sup>	521,7 ± 1,5 <sup>b</sup>
<b>V<sub>mín</sub> (cP)</b>	456,0 ± 1 <sup>a</sup>	465,3 ± 2,0 <sup>a</sup>	527,6 ± 2,5 <sup>a</sup>	518,2 ± 1,0 <sup>a</sup>
<b>QV (cP)</b>	26,1 ± 1,0 <sup>a</sup>	1,7 ± 0,5 <sup>c</sup>	3,0 ± 1,0 <sup>bc</sup>	5,0 ± 1,1 <sup>b</sup>
<b>VS (cP)</b>	321,3 ± 1,3 <sup>a</sup>	298,6 ± 1,5 <sup>c</sup>	315,7 ± 0,8 <sup>b</sup>	320,7 ± 0,5 <sup>a</sup>
<b>VF (cP)</b>	778,0 ± 2 <sup>c</sup>	766,1 ± 1 <sup>d</sup>	843,6 ± 2,5 <sup>a</sup>	835,6 ± 1,5 <sup>b</sup>

\*P<sub>temp</sub> = temperatura de pasta; TP = tempo de pico; PV = pico de viscosidade; V<sub>mín</sub> = viscosidade mínima; QV = quebra de viscosidade; VS = viscosidade *setback*; VF = viscosidade final. Valores com a mesma letra na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo Teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Sit et al. (2014) analisaram o rendimento e as propriedades funcionais do amido de taro (*C. esculenta* var. *antiquorum*) tratados com ultrassom. Os valores de temperatura de pasta, viscosidade de pico, viscosidade final e *setback* obtidos foram maiores em comparação com os amidos nativos.

Um pico de viscosidade é obtido durante o processo de formação da pasta, isso ocorre quando a maioria dos grânulos está totalmente inchada, porém, existem alguns intactos impossibilitando o total alinhamento molecular do amido no interior do campo de atrito do instrumento de análise (TSAI; LI; LII, 1997; WHISTLER; BEMILLER, 1997). Com o aquecimento à temperatura constante, há o rompimento dos grânulos e a solubilização contínua, resultando então, na quebra de viscosidade, seguida de diminuição, fase denominada como quebra ou *breakdown*.

No resfriamento ocorre a reassociação da amilose e amilopectina registrando outro aumento na viscosidade, denominado como tendência à retrogradação ou *setback*. Geralmente, para amidos facilmente gelificados, o teor de amilose é diretamente proporcional a retrogradação (WHISTLER; BEMILLER, 1997).

As amostras US40 %, US50 % e US60 % apresentaram tempos de pico (TP) mais altos em relação ao amido nativo, mas apenas as amostras US50 % e US60 % apresentaram picos de viscosidade (PV) maiores que o amido nativo, possivelmente afetado pela redução do tamanho dos grânulos após a modificação. A amostra US40% demonstrou o menor pico de viscosidade (PV) e a menor quebra de



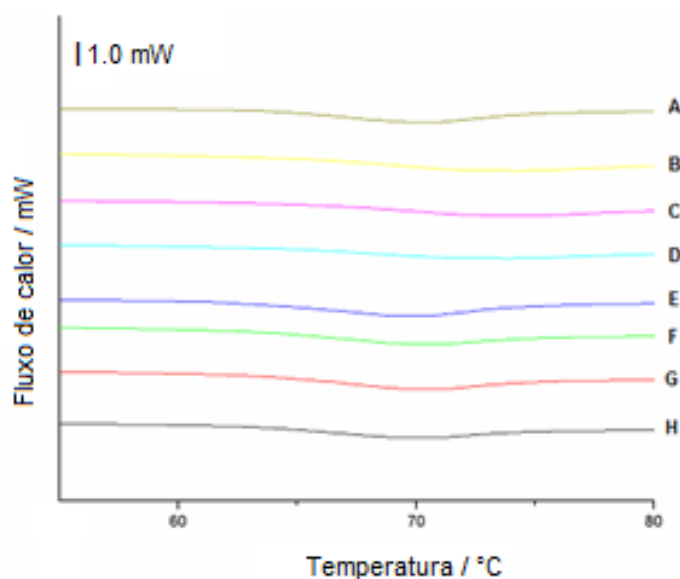
viscosidade (Tabela 8) comparada às outras amostras, indicando menor tendência a retrogradação. A retrogradação é uma característica tecnológica importante e desempenha importante influência na textura das pastas de amido, digestibilidade e aceitabilidade em produtos à base de amidos (ATWELL et al., 1988).

### 7.10 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

Durante o processo de gelatinização, os grânulos de amido expostos à água e ao aquecimento do sistema dilatam com conseqüente inchaço. Este fenômeno ocorre quando o amido é hidrofílico e a membrana circundante torna-se permeável ao aquecimento.

Como resultado, ocorrem mudanças em sua estrutura, quebra de ligações de hidrogênio entre as cadeias amilose e amilopectina que desestabilizam a estrutura cristalina interna dos grânulos quando uma determinada faixa de temperatura é atingida (KAWAI et al., (2012); SCHIRMER et al., (2013); FUNAMI et al., 2005). Na Figura 16 estão as curvas de gelatinização do amido nativo e dos submetidos à modificação por ultrassom e aos ciclos de congelamento e descongelamento: (A) amido nativo, (B) amido nativo 1º ciclo, (C) amido nativo 2º ciclo, (D) amido nativo 3º ciclo, (E) amido sonificado, (F) amido sonificado 1º ciclo, (G) amido sonificado em 2º ciclo e (H) amido sonificado em 3º ciclo.

**Figura 16** - Curvas DSC do amido nativo e modificados por ultrassom.



Fonte: O autor (2019)

Um ligeiro aumento na temperatura de pico (Tp) e temperatura de conclusão (Tc) foi observado para os amidos nativos congelados (B, C, e D) a menor entalpia foi observada para a amostra D, não houve diferença significativa para a temperatura inicial (To) quando comparados à amostra A (amido nativo).

Durante os ciclos de congelamento as temperaturas de gelatinização necessitam alcançar picos maiores que a do amido nativo para que ocorra a dissociação da sua estrutura cristalina (CARMONA-GARCÍA et al., 2019). Os dados de entalpia, temperatura de início, temperatura de pico e temperatura final do evento de gelatinização das amostras estão dispostos na Tabela 10.

De acordo com os autores Szymonska et al. (2005), (2003) e (2000) A diminuição da temperatura de transição contribui para aumentar o número de moléculas hidroxilas (-OH) nos amidos congelados, facilitando a interação com a água e exigindo menos capacidade de gelatinização, isso pode ser demonstrado pelos baixos valores de (To), (Tp) e (Tc) da amostra A comparada as amostras B, C e D após o congelamento/descongelamento. A temperatura de transição pode ser afetada pela força de expansão do grânulo de amido sob a influência de gelo formado a partir da água que ocupa o interior do grânulo. Esses aumentos nos parâmetros (To), (Tp) e (Tc) após congelamento também é reportado em Liu et al. (2019) em amido de milho ceroso.

**Tabela 9** - Resultados do DSC do amido nativo e modificados.

	To/°C	Tp/°C	Tc/°C	$\Delta H_{gel}$ J.g <sup>-1</sup>
<b>A</b>	63,2 ± 0,4 <sup>abc</sup>	70,6 ± 0,4 <sup>b</sup>	76,5 ± 0,4 <sup>b</sup>	6,6 ± 0,3 <sup>ab</sup>
<b>B</b>	63,7 ± 0,5 <sup>ab</sup>	71,8 ± 0,0 <sup>a</sup>	79,2 ± 0,4 <sup>a</sup>	5,7 ± 0,2 <sup>bc</sup>
<b>C</b>	64,2 ± 0,7 <sup>ab</sup>	71,8 ± 0,0 <sup>a</sup>	79,5 ± 0,44 <sup>a</sup>	5,9 ± 0,9 <sup>bc</sup>
<b>D</b>	64,4 ± 0,5 <sup>a</sup>	71,8 ± 0,3 <sup>a</sup>	79,9 ± 0,4 <sup>a</sup>	5,3 ± 0,2 <sup>c</sup>
<b>E</b>	62,4 ± 0,2 <sup>bc</sup>	69,6 ± 0,0 <sup>c</sup>	74,7 ± 0,1 <sup>b</sup>	6,7 ± 0,2 <sup>ab</sup>
<b>F</b>	61,5 ± 0,5 <sup>c</sup>	69,5 ± 0,1 <sup>c</sup>	76,9 ± 0,2 <sup>b</sup>	6,7 ± 0,2 <sup>ab</sup>
<b>G</b>	61,7 ± 0,6 <sup>c</sup>	69,7 ± 0,0 <sup>c</sup>	77,0 ± 0,2 <sup>b</sup>	7,1 ± 0,1 <sup>a</sup>
<b>H</b>	61,4 ± 1,3 <sup>c</sup>	69,3 ± 0,1 <sup>c</sup>	76,6 ± 0,3 <sup>b</sup>	5,7 ± 0,3 <sup>bc</sup>

(\*)  $T_0$  temperatura inicial,  $T_p$  pico de temperatura,  $T_c$  temperatura de conclusão,  $\Delta H_{gel}$  entalpia de gelatinização, Os valores seguidos pela mesma letra na mesma coluna não apresentam diferenças significativas pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

As temperaturas iniciais ( $T_0$ ), de pico ( $T_p$ ) e conclusão ( $T_c$ ) das amostras de amidos modificados (E, F, G e H) não apresentaram diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre si.

No entanto, comparando os valores de entalpia de gelatinização ( $\Delta H$ ) o menor valor foi observado apenas na amostra D ( $\Delta H_{gel} = 5,29 \text{ J. g}^{-1}$ ). A energia necessária para dissociar as hélices duplas presentes na área cristalina dos grânulos de amido durante o processo de gelatinização é representada pelo valor  $\Delta H$  (MONROY et al., 2018) e pode estar relacionada com a camada cristalina do grânulo uma vez que é destruída pelo congelamento (ELIASSON et al., 1992).

Cooke e Gidley (1992) trazem que os valores de entalpia refletem a perda de dupla helicoidal, em vez da perda de cristalinidade. A diminuição no  $\Delta H$  entre as amostras A e E sugere que algumas das duplas hélices presentes nas regiões cristalinas e não cristalinas do grânulo de amido podem ter sofrido rupturas durante o tratamento com ultrassom. Nos amidos com padrão de difração do tipo B, a embalagem das hélices é menos compacta em relação aos amidos com padrão tipo A (GIDLEY, 1987). Conseqüentemente, no tratamento ultrassônico, as duplas cadeias helicoidais do tipo B são mais suscetíveis a rompimentos do que o tipo A (padrão de difração do amido de taro, confirmado pela análise de raios x).

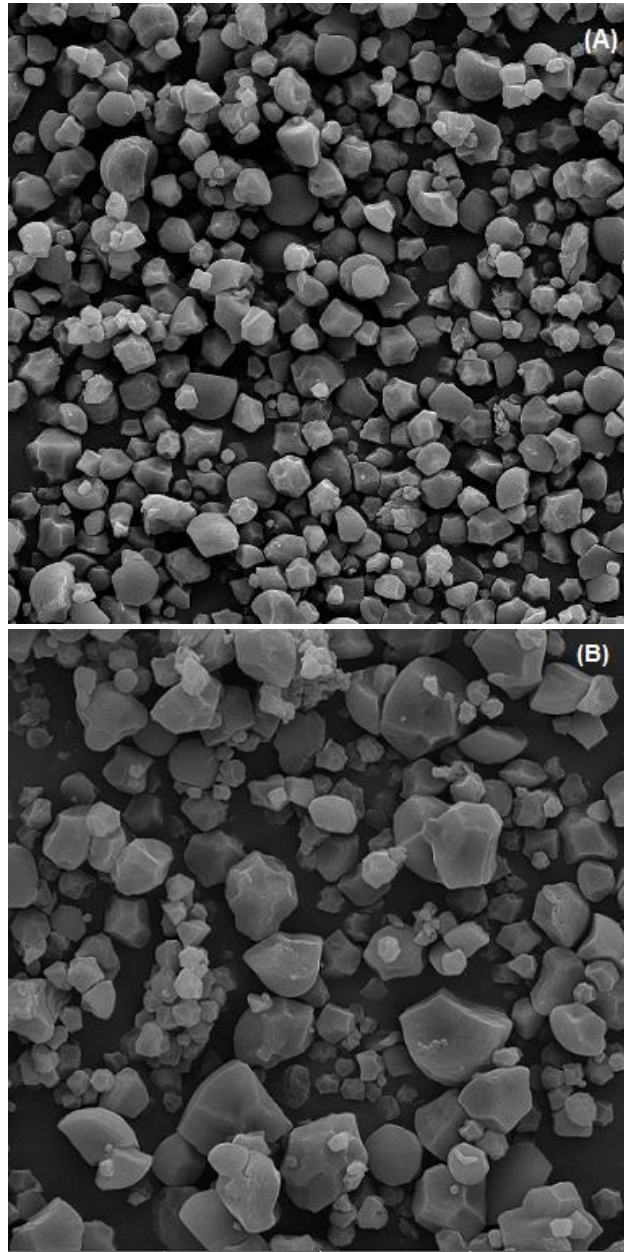
Um estudo com aplicação de ultrassom e a técnica de congelamento e descongelamento em amido de taro (*Colocasia esculenta*) realizado por Sit et al. (2014) resultou em maior estabilidade para amostras pré-tratadas com ultrassom, sugerindo melhor estabilidade de congelamento e descongelamento possibilitando a aplicação deste amido em alimentos destinados à refrigeração.

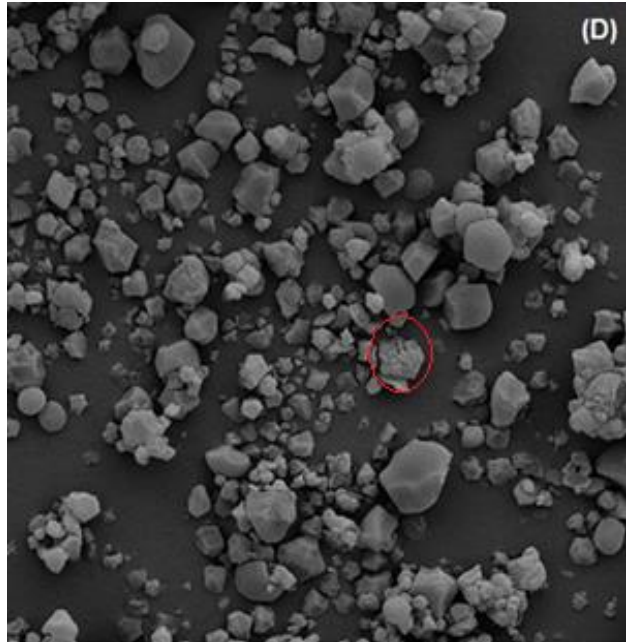
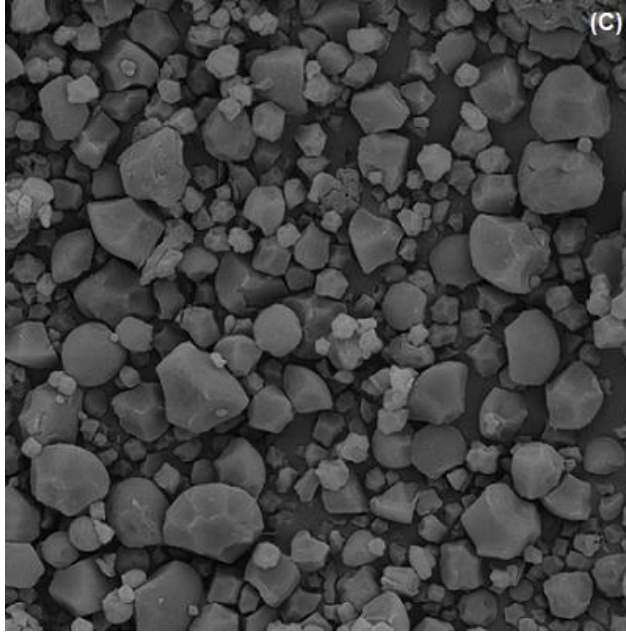
#### 7.11 MICROSCOPIA ELETRÔNICA (MEV/FEG)

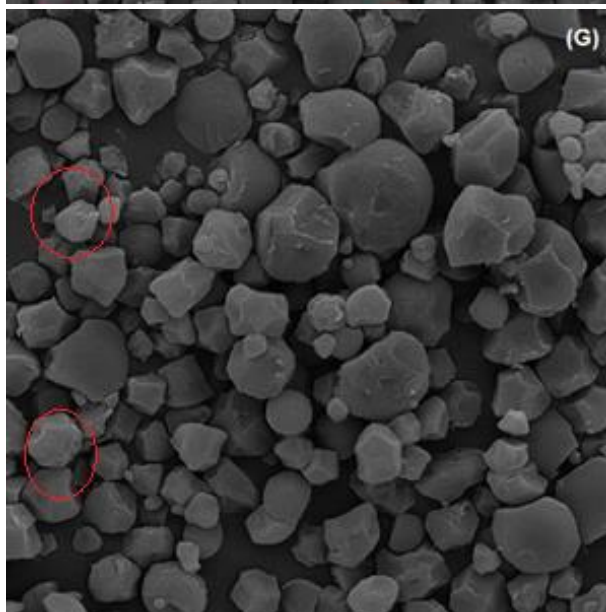
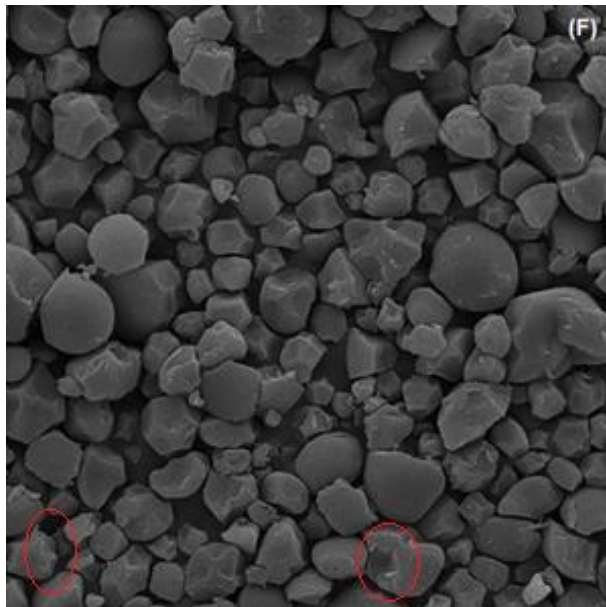
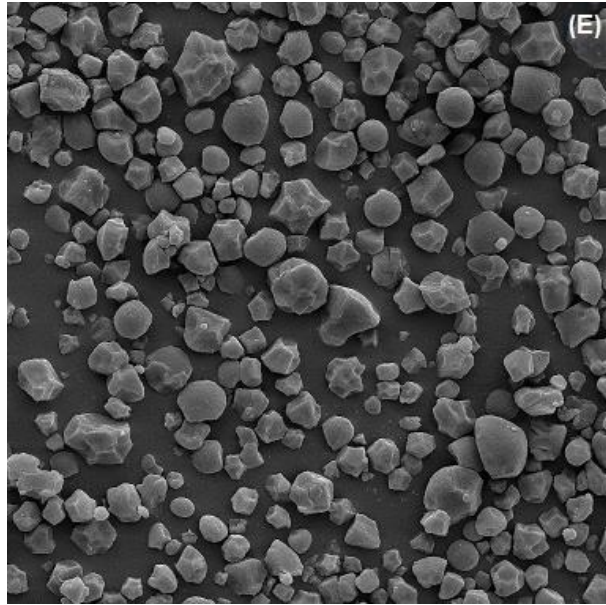
As microimagens das amostras são apresentadas na Figura 17. Uma forma poligonal irregular foi observada para os grânulos. O amido nativo (A) apresentou tamanhos entre 1,66 e 7,01  $\mu\text{m}$ . Rincón-Aguirre et al. (2018) observaram 0,6 a 6  $\mu\text{m}$  para grânulos nativos do taro (*Colocasia esculenta*). Medições de 5,15  $\mu\text{m}$  e 5  $\mu\text{m}$

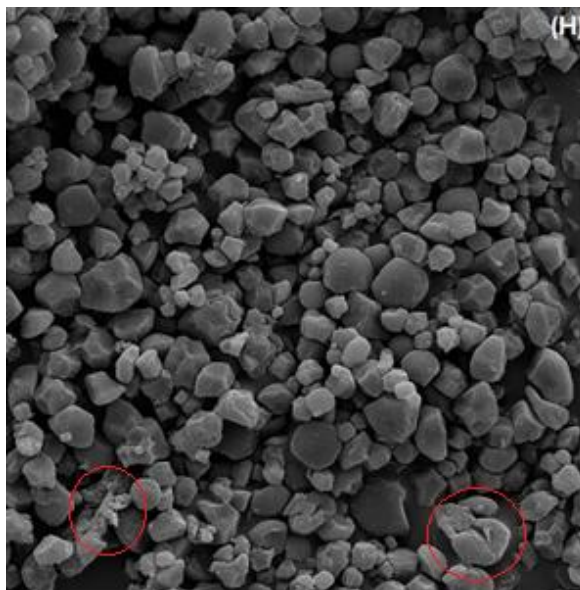
também são relatadas na literatura (BHATTACHARYA et al., 2003; ZHAO et al., 2013).

**Figura 17** - Micro-imagens (5 kx) amido nativo e modificados.









Fonte: O autor (2019).

Após a modificação por aplicação de ultrassom observou-se uma diminuição de até 50% no tamanho dos grânulos amostra E com tamanhos entre 1,57 - 1,63  $\mu\text{m}$  (Figura 17). Devido aos três ciclos de congelamento-descongelamentos realizados, nas amostras A e E observou-se uma leve ruptura na superfície dos grânulos D, F, com uma aglomeração dos grânulos para ambas as amostras.

Segundo Liu et al. (2018) o derretimento dos cristais de gelo nos grânulos de amido pode ser responsável pelo surgimento de poros na superfície dos grãos e pela expansão das moléculas, a água é realocada, resultando em uma aparência mais opaca. Nas amostras D, G e H pode-se observar que os grânulos estão aglomerados, porém, somente para amostras F, G e H há presença de alguns poros enfatizando a deformação de grânulos apenas na figura H. Resultados similares foram encontrados no estudo de Wang et al. (2019) ao congelarem à  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  e descongelar cinco o amido de milho, tapioca e trigo.

A cristalinidade relativa, o tamanho e o número de poros nos grânulos de amido congelados à  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  aumentaram com o aumento do número de ciclos de congelamento e descongelamento, no entanto, Liu et al. (2019) não observaram diferença visual na morfologia dos grânulos de amido de milho ceroso após essa técnica. A não formação de rugas extras e poros em grânulos após congelamento e descongelamento também foi reportado por Krok et al. (2000) no amido de batata.

Essa irregularidade superficial não está presente em todos os grânulos congelados a -18 °C e descongelados a 25 °C, portanto, pode-se acreditar que a temperatura de congelamento influencia na formação de cristais de gelo. Dessa forma uma maior temperatura de congelamento pode causar maior ruptura superficial e deformação dos grânulos.

#### 7.12 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

O aumento do volume de água durante o congelamento pode ser usado para modificação suave do grânulo. O processo de congelamento e degelo é reconhecido como um dos métodos físicos mais importantes para a modificação de amidos. (SZYMONSKA et al., 2000; SZYMONSKA et al., 2003; SZYMONSKA et al., 2005).

Por meio da análise termogravimétrica, três perdas de massa em todas as amostras foram observadas (Tabela 10). Sendo a primeira associada à perda de água, a segunda e terceira perda podem ser agrupadas em um único evento, uma vez que ambas não retornam à linha de base e associam-se à decomposição e oxidação da matéria orgânica da amostra (OLIVEIRA et al., 2014).



**Tabela 10** – Valores TG/DTG obtidos dos amidos nativo e modificados.

		1° Etapa	Estabilidade	2° Etapa	3° Etapa
	Ti-Tf, °C	30,0-154,7	154,7-251,9	251,9-398,3	398,3-553,6
<b>A</b>	Tp, °C	81,7	-	329,1	496,0
	$\Delta m$ , %	11,2	-	65,1	21,3
	Ti-Tf, °C	30,0-133,1	133,1-230,9	230,9-422,9	422,9-586,3
<b>B</b>	Tp, °C	75,3	-	296,6	464,1
	$\Delta m$ , %	11,7	-	68,1	14,1
	Ti-Tf, °C	30,0-134,8	134,8-231,4	231,4-425,2	425,2-569,9
<b>C</b>	Tp, °C	74,9	-	296,6	430,1
	$\Delta m$ , %	12,3	-	71,7	19,8
	Ti-Tf, °C	30,0-146,6	146,6-282,4	282,4-408,6	408,6-601,1
<b>D</b>	Tp, °C	72,4	-	339,3	430,0
	$\Delta m$ , %	10,5	-	67,4	19,7
	Ti-Tf, °C	30,0-159,6	159,6-261,8	261,8-413,5	413,5-584,4
<b>E</b>	Tp, °C	83,3	-	334,4	493,9
	$\Delta m$ , %	9,8	-	66,1	18,9
	Ti-Tf, °C	32,5-117,9	117,9-215,4	251,4-481,7	481,7-595,5
<b>F</b>	Tp, °C	71,1	-	300,2	510,9
	$\Delta m$ , %	12,3	-	80,2	8,4
	Ti-Tf, °C	37,8-127,2	127,2-254,6	254,6-436,7	436,7-584,1
<b>G</b>	Tp, °C	74,5	-	302,3	491,2
	$\Delta m$ , %	12,3	-	72,8	13,9
	Ti-Tf, °C	34,3-146,6	146,6-279,1	279,1-408,6	408,6-594,1
<b>H</b>	Tp, °C	81,4	-	336,2	490,5
	$\Delta m$ , %	10,3	-	67,5	19,7

\* $\Delta m$ , massa perdida (%); Ti, temperatura inicial; Tf, temperatura final;  $\Delta T$ , diferença de temperatura (°C); Tp, temperatura de pico (°C).

De acordo com os resultados obtidos (Tabela 11), considerando apenas as amostras nativas de amido de taro roxo (A, B, C e D) todas iniciaram perdas de

massas relacionadas à evaporação da água (BENINCA et al., 2019) em  $T_i = 30\text{ }^\circ\text{C}$ , a maior faixa de estabilidade térmica ocorreu para a amostra D (146,6 - 282,4  $^\circ\text{C}$ ) após três ciclos de congelamento e descongelamento.

A maior temperatura de início ( $T_i$ ) de despolimerização do amido e degradação da matéria orgânica demonstrada pela segunda etapa de perda de massa foi observada para amostra D ( $T_i = 282,4\text{ }^\circ\text{C}$ ). Na terceira etapa, onde ocorre a oxidação e carbonização orgânica (LACERDA et al., 2015), as amostras modificadas a partir do congelamento e descongelamento (B, C e D) iniciaram em temperaturas superiores a  $400^\circ\text{C}$  apresentando as menores porcentagens de perdas de massas ( $\Delta m = 14,1\%$ ;  $\Delta m = 19,8\%$  e  $\Delta m = 19,7\%$ , respectivamente) em relação ao amido nativo.

Segundo Szymonska e Wodnicka (2005), baixas temperaturas, teor de umidade, tipo do amido, número de ciclos de congelamento/descongelamento e a velocidade de refrigeração são responsáveis pelas alterações sobre a estrutura do amido e as modificações das propriedades físico-químicas.

Ao aplicar somente o ultrassom (amostra E), é possível observar um aumento nas temperaturas iniciais ( $T_i$ ) e finais ( $T_f$ ) de cada evento de perda de massa, assim como, uma maior faixa de estabilidade térmica (159,6 - 261,8  $^\circ\text{C}$ ) comparado ao amido nativo (A). Esse aumento de estabilidade pode ocorrer quando a cavitação durante o ultrassom promove um aumento de pressão interna dos grânulos resultando no rompimento das ligações covalentes entre as macromoléculas tornando possível o surgimento de novas ligações (JAMBRAK et al., 2010).

As amostras modificadas por ultrassom e em seguida submetidas aos ciclos de congelamento e descongelamento (F, G e H), iniciaram perda de massa (1ª etapa, Tabela 11) acima dos  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , a maneira como ocorre o acoplamento de moléculas água no interior da estrutura do grânulo durante o congelamento no amido de taro roxo do tipo A pode ser responsável pela temperatura inicial ( $T_i$ ) ser maior que a amostra E.

Na segunda etapa, a maior temperatura inicial ( $T_i$ ) de despolimerização foi alcançada pela amostra H ( $T_i = 279,1\text{ }^\circ\text{C}$ ) com a maior temperatura de pico ( $T_p$ ) entre as amostras congeladas após ultrassom ( $T_p = 336,2\text{ }^\circ\text{C}$ ) e maior porcentagem de perda de massa  $\Delta m = 80,2\%$ . Em relação ao início da oxidação da matéria orgânica (3ª etapa) as amostras F e G apresentaram maiores valores de

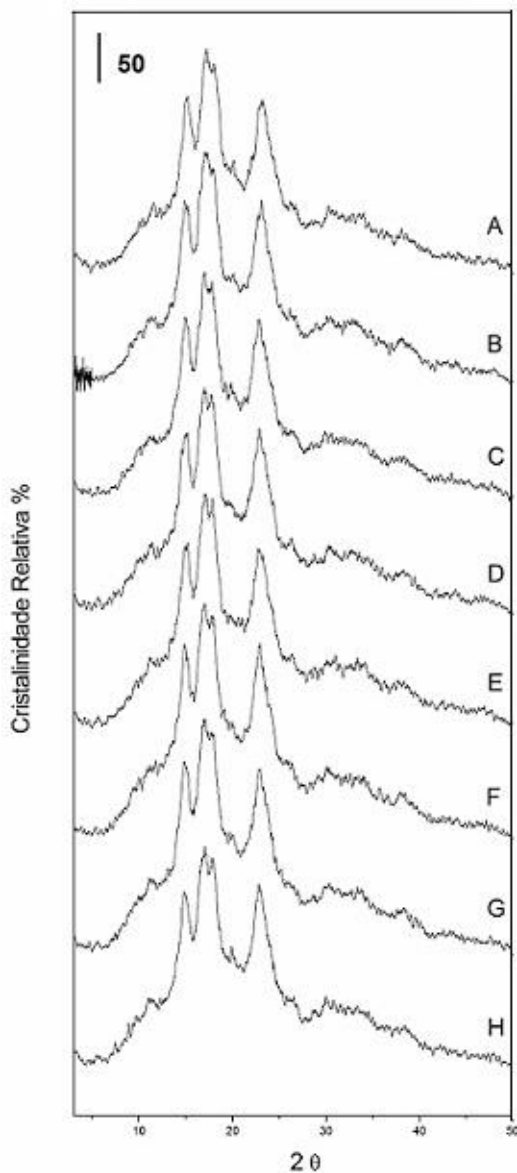
temperaturas iniciais ( $T_i = 481,7 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_i = 436,7 \text{ }^\circ\text{C}$ ), respectivamente. As maiores temperaturas finais da terceira etapa foram alcançadas pelas amostras D ( $T_f = 601,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ) com três ciclos de congelamento e descongelamento e F ( $T_f = 595,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) com um ciclo, que por sua vez, também obteve a menor porcentagem de perda de massa dentre todas as amostras  $\Delta m = 8,4 \%$ . Normalmente, grânulos menores são facilmente destruídos pelo tratamento do ciclo de congelamento-descongelamento devido à sua maior área de superfície. No entanto, a forma como o mecanismo desse processo, realizado em repetições, pode resultar nas alterações das propriedades físico-químicas e estruturais ainda não são claramente compreendidos (SZYMONSKA; WODNICKA, 2005).

### 7.13 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X PELO MÉTODO DO PÓ

Os difratogramas das amostras de amido de taro roxo nativo, modificados por ultrassom e congelamento/descongelamento estão representados na Figura 18 e as respectivas cristalinidades relativas na Tabela 12.

O amido nativo de taro roxo possui padrão do tipo A devido à ausência de pico em  $5^\circ$ , presença de picos mais intensos a  $2\theta$  ( $15^\circ$  e  $23^\circ$ ), um leve pico duplo a  $2\theta$  ( $17^\circ$  e  $18^\circ$ ) e um pico com menor intensidade a  $2\theta$  ( $20^\circ$ ) (LORENZ; KULP 1982).

**Figura 18** - Padrões de difratometria para amidos nativo e modificados.



**Fonte: O autor (2019).**

O pico duplo a  $2\theta$  (17 e 18 °) está presente em todas as amostras, porém com maior intensidade nas amostras E e H. O pico com menor intensidade identificado a  $2\theta$  (20 °) das amostras A, C e H (Figura 18) representa complexos de amilose-lipídios, indicando possibilidade de maior residual de lipídios nessas amostras em relação às outras (JEONG; LIM, 2003). Um ruído foi detectado no início do difratograma da amostra B a  $2\theta$  (3 °) que pode estar relacionado a oscilação do equipamento ou de energia durante a análise.

A cristalinidade do amido pode ser estimada por meio dos picos gerados no difratograma, assim, a área referente aos picos está associada à fração cristalina do grânulo, e a área da base compreende a fração amorfa (COLMAN; DEMIATE; SCHNITZLER, 2014). Algumas alterações em padrões de difratometria após repetidos ciclos de congelamento e descongelamento já foram reportadas em outros estudos (WANG et al, 2008; JING et al, 2019).

**Tabela 11** - Cristalinidade relativa do amido nativo e modificados.

	<b>Cristalinidade Relativa (%)</b>
<b>A</b>	30,49 ± 0,35 <sup>c</sup>
<b>B</b>	48,70 ± 0,55 <sup>b</sup>
<b>C</b>	47,76 ± 0,45 <sup>bc</sup>
<b>D</b>	50,96 ± 0,08 <sup>a</sup>
<b>E</b>	27,74 ± 0,16 <sup>f</sup>
<b>F</b>	43,84 ± 0,31 <sup>d</sup>
<b>G</b>	48,43 ± 0,36 <sup>bc</sup>
<b>H</b>	47,15 ± 0,89 <sup>c</sup>

Os valores seguidos pela mesma letra na mesma coluna não apresentam diferenças significativas pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Estudos com outras fontes de amido como milho, batata e trigo já foram reportados indicando que o tratamento por *freeze-thaw* pode gerar alterações físicas não reversíveis nas regiões cristalinas dos grânulos de amido, devido a isso, ocorre o aumento das proporções relativas das regiões amorfas e diminuição das proporções relativas das regiões cristalinas (SZYMOŃSK et al, 2003; YU et al, 2018; WANG et al, 2019).

As cristalinidades das amostras B, C, D, F, G e H aumentaram ao decorrer do número de congelamento e descongelamento comparados às amostras A e E (Tabela 12), que pode estar associado à orientação das duplas hélices na estrutura do grânulo, uma vez que grânulos do tipo A são consideráveis mais estáveis ao congelamento do que os do tipo B (CHEETHAM; TAO, 1998; KARIM et al, 2008; PÉREZ; BERTOFT, 2010).

A cristalinidade dos grânulos pode diminuir ou aumentar dependendo dos parâmetros determinados durante a aplicação do ultrassom, enquanto o polimorfo de amido pode permanecer inalterado (HUANG et al., 2007; ZHENG et al., 2013).

O padrão do tipo A é caracterizado como uma unidade celular monocíclica altamente condensada e cristalina, onde os resíduos de glicose de duas cadeias no sentido anti-horário abrigam quatro moléculas de água entre as hélices (OATES, 1997; ELIASSON, 2004). Deste modo, pode-se ressaltar que existem vários fatores que podem afetar a estrutura cristalina do amido.

O tratamento de congelamento e descongelamento pode afetar de forma significativa o grau de cristalinidade do amido, Yu et al. (2015) reportaram que a cristalinidade do amido de milho ceroso não diminuiu com o aumento dos tempos de ciclo de 0 para 20 horas a -20 °C, -60 °C e -196 °C e não houve diferença significativa sob diferentes temperaturas de congelamento no mesmo número de ciclos. Como também, um aumento de cristalinidade após congelamento e descongelamento é possível e segundo Liu et al. (2019), um aumento na cristalinidade pode estar relacionado ao aumento do conteúdo solúvel após o descongelamento e a mudança da razão entre as regiões cristalinas e não cristalinas do amido.

#### 7.14 ADSORÇÃO DE ÓLEO

A adsorção de óleo é uma propriedade importante nas formulações dos alimentos, pois as gorduras são responsáveis por aperfeiçoar o sabor e textura dos alimentos. Além disso, uma menor capacidade de absorção de óleo favorece o uso do amido em produtos fritos, proporcionando maior crocância ao alimento (KINSELLA, 1984).

O amido é usado como ingrediente principal em diversos alimentos processados ricos em óleo como macarrão instantâneo, produtos pré-fritos. Quando consumidos em excesso, esses alimentos contendo alto teor de óleo podem causar problemas de saúde. Por isso, torna-se necessária a redução de adsorção de óleo pelo alimento, a fim de reduzir o teor final de óleo presente nos alimentos à base de amido, criando alternativas para produção de alimentos mais saudáveis (SEETAPAN et al., 2015; YANG et al., 2019; VARELA; FISZMAN, 2011).

As capacidades de adsorção de óleo do amido nativo e modificado por ultrassom são apresentadas na Tabela 9. Os resultados proporcionam dados significativos que podem resolver problemas como sinérese e textura arenosa de alimentos à base de amido (HINRICHS; GOTZ; WEISSER, 2003).

**Tabela 12** - Capacidade de adsorção de óleo do amido nativo e modificado.

<b>Capacidade de adsorção</b>	
	<b>%</b>
<b>A</b>	7,43 ± 0,47
<b>B</b>	8,67 ± 0,41
<b>C</b>	10,42 ± 0,47
<b>D</b>	13,25 ± 0,44
<b>E</b>	21,26 ± 0,45
<b>F</b>	23,19 ± 0,61
<b>G</b>	26,94 ± 0,90
<b>H</b>	29,86 ± 0,98

A capacidade de adsorção de óleo do amido nativo de taro roxo foi de 7,43% que pode estar relacionado à região amorfa do grânulo, a cristalinidade do amido nativo é de 30,49% (Tabela 5 – item 6.5) reduzindo o número de espaços disponíveis para a entrada do óleo no grânulo. Singh et al. (2009) obtiveram 48,54% de capacidade de adsorção de óleo com amido de castanha, Wang et al. (2019) trabalhando com amido de milho, trigo e tapioca alcançaram valores de absorção de óleo maiores que 80 e 70% para os três amidos nativos, Shimelis et al. (2006) para amido de feijão obtiveram 3,43%. Após três ciclos de congelamento a capacidade de adsorção do amido nativo aumentou para 13,25%.

Segundo Verma et al. (2018) a adsorção de óleo é um aprisionamento físico que depende do tamanho e do formato dos grânulos de amido. Ao analisar as imagens obtidas pela análise de microscopia (Figura 17) é possível observar pequenas fissuras na superfície dos grânulos de amido nativo após os ciclos de congelamento e degelo o que pode justificar o aumento na absorção de óleo.

A amostra E, tratada somente com ultrassom, demonstrou valor maior (21,26%) em relação ao amido nativo, e após os ciclos de congelamento/descongelamento houve maior capacidade de absorção para a

amostra H (29,86%) (Tabela 9). Autores como Huang et al. (2007), Wu et al. (2011), Sujka e Jamroz (2013) e Jamalabadi et al. (2019) através dos seus estudos com amido de batata, milho, trigo e arroz, demonstraram que o tratamento por ultrassom aumenta a superfície de contato como também a área interna dos grânulos de amido com a formação de poros e pequenos canais, facilitando assim, a entrada de óleo. Acrescentando que a cavitação e os efeitos do ultrassom podem resultar no corte das cadeias lineares e na diminuição de cadeias ramificadas na superfície dos grânulos de amido, aumentando a capacidade de absorção de óleo.

As amostras de amido nativo (B, C e D) e modificado (F, G e H) demonstraram um aumento na capacidade de adsorção de óleo após três ciclos de congelamento/descongelamento. Segundo Charoenrein e Preechathamwong (2012), Reid; Kerr; Hsu, (1994) e Reid (1999) os cristais de gelo ocupam maior espaço que a água líquida, exercendo maior pressão no interior dos grânulos de amido. Desta forma, a pressão resulta em stress físico na estrutura granular rompida permitindo mais facilmente a penetração do óleo.

Na literatura é possível encontrar vários estudos onde se tem como objetivo reduzir a capacidade e adsorção de óleo dos amidos, melhorando as condições tecnológicas dos alimentos à base de amido. Uso de aditivos como a metilcelulose e hidroxipropilmetilcelulose, pode reduzir o teor de óleo dos alimentos fritos como também a modificação química do amido (PRIMOMARTÍN et al., 2010; GAMONPILAS et al., 2013). De acordo com os resultados obtidos, o ultrassom e o congelamento/descongelamento proporcionam um aumento na capacidade de adsorção de óleo, não sendo uma modificação viável para reduzir a capacidade de adsorção de óleo no amido.



## 8 CONCLUSÃO

O uso do método de ultrassom promoveu alterações significativas nas propriedades do amido de taro roxo. Ocorreram mudanças na coloração dos amidos modificados por ultrassom comparados ao amido nativo, especialmente nos valores  $a^*$  e  $b^*$ . Os intervalos de estabilidade térmica das amostras modificadas aumentaram, assim como as temperaturas de degradação e oxidação do amido. Após modificação os valores de temperatura de pasta, viscosidade de pico, viscosidade final e viscosidade *setback* foram maiores em comparação com o amido nativo.

Uma diminuição foi observada nos picos e nas faixas de temperaturas de gelatinização e também no grau de cristalinidade relativa após modificação com um aumento no pico e nas viscosidades finais. A amplitude em torno de 50 - 60% mostraram-se suficiente para reduzir o tamanho dos grânulos, formar poros e fissuras na estrutura do grânulo e diminuir a cristalinidade relativa. Deste modo, uma possível aplicação para este amido seria como ingrediente em alimentos de panificação.

O congelamento/descongelamento dos amidos à  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  resultou em diferenças nas temperaturas inicial ( $T_0$ ), de pico ( $T_p$ ) e final e/ou conclusão ( $T_c$ ) do processo de gelatinização entre as amostras de amido nativo. A aplicação do ultrassom antes do congelamento/descongelamento gerou alterações significativas apenas para a temperatura inicial ( $T_0$ ). A modificação em três ciclos foi responsável por promover aumentos na estabilidade térmica do amido nativo, com temperaturas iniciais de degradação acima dos  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

O ultrassom antes do congelamento/descongelamento favoreceu o aumento das temperaturas iniciais da 2ª e 3ª etapa da análise térmica. Sendo o início de perda de água das amostras acima de  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Os três ciclos de congelamento e descongelamento onde as amostras foram submetidas ocasionaram leves rupturas e formação de poros para os amidos nativos congelados. A adsorção de óleo dos amidos aumentou de acordo com o número de ciclos, sendo maior para amostras tratadas previamente com ultrassom, sugerindo assim, uma possível aplicação do amido em alimentos como hambúrgueres.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando que o amido de taro roxo possui um alto teor de amilose e pouca tendência a retrogradação, e a temperatura de congelamento foi de apenas -18 °C acredita-se que esse amido possa ser aplicado também como ingrediente ou até mesmo servir de base para alimentos que necessitem de refrigeração. O uso do ultrassom favoreceu a capacidade adsorção de óleo nos grânulos de amido comparado ao *freeze-thaw*, isso sugere que o amido de taro roxo pode ser usado em alimentos pré-fritos como batata, hambúrguer, etc.

É importante destacar que o ultrassom é uma técnica considerada segura para modificação de amidos que possuem destino a indústria alimentícia, uma vez que se elimina o uso de componentes químicos. Dito isso, foi possível demonstrar que o uso desta técnica foi responsável por promover alterações na estabilidade térmica tanto em altas temperaturas quanto em temperaturas abaixo de 0 °C, na estrutura e na pasta do amido de taro roxo.

Os resultados obtidos neste trabalho foram satisfatórios para o entendimento científico do comportamento do biopolímero perante modificações e tecnológico ao retratar situações aos quais os alimentos industrializados são submetidos, tais quais: panificação e formações de géis (estabilidade térmica alta), congelamento e descongelamento (produtos congelados e produtos resfriados), adsorção de óleo (para produtos pré-fritos).

Por ser uma espécie ainda desconhecida de fonte de amido, há inúmeras possibilidades de estudos futuros para esse material, tanto científico (modificações químicas, enzimáticas) quanto tecnológicos (desenvolvimento de produto, aplicação do amido como ingrediente) que poderão servir de apoio para novas pesquisas e desenvolvimento científico principalmente na área de alimentos.

## REFERÊNCIAS

- ABEGUNDE, O. K.; MU, T. H.; CHEN, J. W.; DENG, F. M. Physicochemical characterization of sweet potato starches popularly used in Chinese starch industry. **Food Hydrocolloids**, v. 33, p. 169-177, 2013.
- 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.
- ADEKUNTE, A. O.; TIWARI, B. K.; CULLEN, P. J.; SCANNELL, A. G. M.; O'DONNELL, C.P. Effect of sonication on colour, ascorbic acid and yeast inactivation in tomato juice. **Food Chemistry**, v.122, p. 500-507, 2010.
- AGAMA-ACEVEDO, E.; GARCIA-SUAREZ, F. J.; GUTIERREZ-MERAZ, F.; SANCHEZ-RIVERA, M. M.; MARTIN, E. S.; BELLO-PÉREZ, L. A. Isolation and partial characterization of Mexican taro (*Colocasia esculenta* L.) starch. **Starch/Stärke**, v.63, p. 139-146, 2011.
- AGGARWAL, P.; DOLLIMORE, D. A thermal analysis investigation of partially hydrolyzed starch. **Termochimica Acta**, v. 319, n. 1, p. 17-25, 1998.
- AI, Y.; JANE. J. L. Gelatinization and rheological properties of starch. **Starch/Stärke**, v.67, p. 213-224, 2015.
- ALJUHAIMI, F.; ŞİMŞEK, S.; ÖZCAN, M. M. Comparison of chemical properties of taro (*Colocasia esculenta* L.) and tigernut (*Cyperus esculentus*) tuber and oils. **Journal of Food Processing and Preservation**. v. 42, p. 13534, 2017.
- AMINI, A. M.; RAZAVI, S. M. A. Ultrasound-assisted acid-thinning of corn starch: Morphological, physicochemical, and rheological properties. **Starch/Stärke**. v. 67, p. 640–653, 2015.
- AROCAS, A.; SANZ, T.; FISZMAN, S. M. Clean label starches as thickeners in white sauces. Shearing, heating and freezing/thaw stability. **Food Hydrocolloids**. v. 23, p. 2031-2037, 2009.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS INTERNATIONAL - **AOAC**. **Official methods of analysis Chemists**. 18. ed. Washington, 2005.
- BAI, Y.; SHI, Y. C.; HERRERA, A.; PRAKASH, O. Study of octenyl succinic anhydride-modified waxy maize starch by nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 407–413, 2011.

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.

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

BeMILLER, J. N.; HUBER, K. C. Physical Modification of Food Starch Functionalities. **Annual Review of Food Science and Technology**, v. 6, p. 19-69, 2015.

BENINCA, C.; BARBOZA, R. A.; OLIVEIRA, C. S.; BET, C. D.; BISINELLA, R. Z. B.; SCHNITZLER, E. Corn and Pinhão Starches Modified with Sodium Tripolyphosphate: Thermal, Pasting, Structural and Morphological Properties. **Starch/Stärke**, v. 71:1800290, 2019.

BERNARDO, C. O.; ASCHERI, J. L. R.; CHÁVEZ, D. W. H.; CARVALHO, C. W. P. Ultrasound Assisted Extraction of Yam (*Dioscorea bulbifera*) Starch: Effect on Morphology and Functional Properties. **Starch/Stärke**, v. 70, p. 1700185. 2018.

BERNARDO, C. O.; ASCHERI, L. R.; CARVALHO, C. W. P. Efeito do ultrassom na extração e modificação de amidos. **Ciência Rural**, v. 46, p. 739-746, 2016.

BERTOFT, E.; ANNOR, G. A.; SHEN, X. Y.; RUMPAGAPORN, P.; SEETHARAMAN, K.; HAMAKER, B. R. Small differences in amylopectin fine structure may explain large functional differences of starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 140, p. 113–121, 2016.

BET, C. D.; CORDOBAL, 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.

BET, C. D.; OLIVEIRA, C. S.; COLMAN, T. A. D.; MARINHO, M. T.; LACERDA, L. G.; RAMOS A. P.; SCHNITZLER, E. Organic amaranth starch: a study of its technological properties after heat moisture treatment. **Food Chemistry**. v. 42, p. 264-435, 2018.

BHATTACHARYA, M.; LANGSTAFF, T. M.; BERZONSKY, W. A. Effect of frozen storage and freeze-thaw cycles on the rheological and baking properties of frozen doughs. **Food Research International**, v. 36, p. 365–372, 2003.

BILIADERIS, C. G.; TONOGAI, J. R. Influence of lipids on the thermal and mechanical properties of concentrated starch gels. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 39, p. 833-840, 1991.

BJÖRCK, I.; GRANFELDT Y.; LILJEBERG H.; TOVAR J.; ASP N. G. Food properties affecting the digestion and absorption of carbohydrates. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 59, p. 699-705, 1994.

BRASIL. Resolução, n. 263 de setembro 2005. Regulamento Técnico para Produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/legislacao-por-categoria-de-produto>> Acesso em: 6 de maio de 2018.

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

CARMONA-GARCÍA, R.; BELLO-PÉREZ, L. A.; AGUIRRE-CRUZ, A.; APARICIO-SAGUILÁN, A.; HERNÁNDEZ-TORRES, J.; ALVAREZ-RAMIREZ, 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.

CHAI, Y.; WANG, M.; ZHANG, G. Interaction between amylose and Tea Polyphenols modulates the Postprandial Glycemic Response to High amylose maize starch. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61. p. 8608-8615, 2013.

CHAN, H.-T.; BHAT, R.; KARIM, A. A. Effects of sodium dodecyl sulphate and sonication treatment on physicochemical properties of starch. **Food Chemistry**, v. 120, p. 703–709, 2010.

CHAROENREIN, S.; PREECHATHAMMAWONG, N. Effect of waxy rice flour and cassava starch on freeze-thaw stability of rice starch gels. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, p. 1032–1037, 2012.

CHEN, G.; ZHANG, B. Hydrolysis of granular corn starch with controlled pore size. **Journal of Cereal Science**. v. 56, p. 316-320, 2012.

CHEMAT, F.; ZILL-E-HUMA.; KHANA, M. K. Applications of ultrasound in food technology: processing, preservation and extraction. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, p. 813-835, 2011.

CHISENGA, S. M.; WORKNEH, T. S.; BULTOSA, G.; LAING, M. Proximate composition, cyanide contents, and particle size distribution of cassava flour from cassava varieties in Zambia. **AIMS Agriculture and Food**, v. 4, p. 869-891, 2019.

CHUNG, H. J.; LEE, S. Y.; KIM, J. H.; LEE, J. W.; BYUN, M. W.; LIM, S. T. Pasting characteristics and in vitro digestibility of gamma-irradiated RS4 waxy maize starches. **Journal of Cereal Science**, v. 52, p. 53-58, 2010.

CHU, H.; WEI, H.; ZHU, J. Ultrasound enhanced radical graft polymerization of starch and butyl acrylate. **Chemical Engineering and processing: Process intensification**, v. 90, p. 1-5, 2015.

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

COLLONA, P.; LELOUP, V.; BULÉON, A. Limiting factors of starch hydrolysis. *European Journal of Clinical Nutrition*, v. 46, p. 17-32, 1992.

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

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

COOKE, D.; GIDLEY, M. J. Loss of crystalline and molecular order during starch gelatinisation: Origin of the enthalpic transition. **Carbohydrate Research**, v. 227, p. 103-112, 1992.

COSTA, M. R. da.; ALENCAR, E. R.; LEANDRO E. S.; MENDONÇA, M. A.; FERREIRA, W. F. S. Characterization of the kefir beverage produced from yam (*Colocasia esculenta* L.), sesame seed (*Sesamum indicum* L.) and bean (*Phaseolus vulgaris* L.) extracts. **Journal of Food Science and Technology**, v. 55, p. 4851-4858, 2018.

DELINSKI, B. C.; WAIGA, L. H.; OLIVEIRA, C. S.; LACERDA, L. G.; SCHNITZLER, E. Morphological and Thermoanalytical study of Modified Avocado Seeds Starch with Lactic Acid. **Chemistry Journal of Moldova**, v. 12, p. 13-18, 2017.

DENDY, D. A. V.; DOBRASZCZYK, B. J. **Cereals and Cereal Products: Chemistry and Technology**, Aspen Publishers, Libraries, Australia, Gaithersburg, MD, USA p. 263-275, 2001.

del CARMEN FERNANDEZ-ALONSO, M.; DIAZ, D.; ALVARO BERBIS, M.; MARCELO, F.; CANADA, J.; JIMENEZ-BARBERO, J. Protein-Carbohydrate Interactions Studied by NMR: From Molecular Recognition to Drug Design. **Current Protein and Peptide Science**, v. 13, p. 816-830, 2012.

ELIASSON, A. C.; KIM, H. R. Changes in rheological properties of hydroxypropyl potato starch pastes during freeze-thaw treatments. I. A rheological approach for

evaluating of freeze-thaw stability. **Journal of Texture Studies**. v. 23, p. 279–293, 1992.

ELIASSON, A. C. Structure, function and applications. **Starch in food**. New York: Boca Raton, CRC, p. 605, 2004.

ELIASSON, A. C. **Carbohydrates in food**. New York: Marcel Dekker, 664p, 1996.

FAOSTAT, **Food and Agriculture Organization of the United Nations**. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>. Acesso em: julho, 2018.

FALADE, K. O.; OMIWALE, O. O. Effect of Pretreatments on Color, Functional and Pasting Properties of White (*Dioscorea rotundata*) and Yellow Yam (*Dioscorea cayenensis*) Varieties. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 39, p. 1542–1554, 2015.

FLORES-SILVA, P. C.; ALVAREZ-RAMIREZ, J.; BELLO-PEREZ, L. A. Effect of Dual Modification Order with Ultrasound and Hydrothermal Treatments on Starch Digestibility. **Starch/Stärke**, v. 70, p:1700284, 2018.

FLORES-SILVA, P. C.; ROLDAN-CRUZ, C. A.; 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. 69, p. 1-9, 2017.

FUENTES-ZARAGOZA, E.; RIQUELME-NAVARRETE, M. J.; SÁNCHEZ-ZAPATA, E.; PÉREZ-ÁLVAREZ, J. A. Resistant starch as functional ingredient: A review. **Food Research International**, v. 43, p. 931–942, 2010.

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

FRANKLIN, E. E. M.; PUSHPADASS, A. H.; KUMAR, B.; KULKARNI, S.; MUTHURAYAPPA, M.; KANDASAMY, R.; VENKATACHALAM, P.; VELLINGIRI, P. Physicochemical, thermal, pasting and microstructural characterization of commercial *Curcuma angustifolia* starch. **Food Hydrocolloids**, v. 67, p. 27-36, 2017.

FREDRIKSSON, H.; SILVERIO, J.; ANDEMON, R.; ELIASSON, A. C.; e AMAN, P. The influence of amylose and amylopectin characteristics on gelatinization and retrogradation properties of different starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 35, p. 119-134, 1998.

GAMONPILAS, C.; PONGJARUVAT, W.; METHACANON, P.; SEETAPAN, N.; FUONGFUCHAT, A.; KLAIKHERD, A. Effects of cross-linked tapioca starches on

batter viscosity and oil absorption in deep-fried breaded chicken strips. **Journal of Food Engineering**, v. 114, p. 262–268, 2013.

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

GIDLEY, M. J. Factors affecting the crystalline type (A-C) of native starches and model compounds. A rationalization of observed effects in terms of polymorphic structure. **Carbohydrate Research**, v. 161, p. 301-304, 1987.

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.

GUTIÉRREZ, T. J.; PÉREZ, E.; GUZMÁN, R.; TAPIA, S. M.; FAMÁ, L. Physicochemical and Functional Properties of Native and Modified by Crosslinking, Dark-Cush-Cush Yam (*Dioscorea Trifida*) and Cassava (*Manihot Esculenta*) Starch. **Journal of Polymer and Biopolymer Physics Chemistry**, v. 2, p. 1-5, 2014.

HINRICHS, R.; GOTZ, J.; WEISSER, H. Water-holding capacity and structure of hydrocolloid-gels, WPC-gels and yogurts characterized by means NMR. **Food Chemistry**, v. 82, p. 155-160, 2003.

HOLMES, Z. A.; SOLENDER, A. Macrostructure of selected raw starches and selected heated starch dispersion. **Journal of American Dietetic Association**. v. 78. p. 153-160, 1981.

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. 835-847, 2010.

HOOVER, R.; HUGHES, T.; CHUNG, H. J.; LIU, Q. Composition, molecular structure, properties, and modification of pulse starches: A review **Food Research International**, v. 43, p. 399–413, 2010.

HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, p. 253-267, 2001.

HUANG, A. S.; TANUDJAJA, L. S. Application of anion exchange high-performance liquid chromatography in determining oxalates in taro (*Colocasia esculenta* (L.) Schott) corms. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 40, p. 2123-2126, 1992.



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**. 2ª ed. São Paulo, Brasil: Ésp. p. 6-7, 13-51, 66-159, 2012.

IPGRI – **International International Plant Genetic Resources Institute**. Descriptors from yam (*Dioscorea* spp.) Roma (Itália). 61 p. 1997.

IPGRI – **International International Plant Genetic Resources Institute**. Descriptors from yam (*Dioscorea* spp.) Roma (Itália). 56 p. 1999.

ITO, V. C.; BET, C. D.; WOJEICCHOWSKI, J. P.; DEMIATE, I. M.; SPOTO, M. H. F.; Schnitzler, E.; LACERDA, L. G. Effects of gamma radiation on the thermoanalytical, structural and pasting properties of black rice (*Oryza sativa* L.) flour. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 133, p. 529-537, 2018.

JAMALABADI, M.; SAREMNEZHAD, S.; BAHRAMI, A.; JAFARI, S. M. The influence of bath and probe sonication on the physicochemical and microstructural properties of wheat starch. **Food Science & Nutrition**. doi:10.1002/fsn3.1111, 2019.

JAMBRAK, A. R.; HERCEG, Z.; SUBARÍĆ, D.; BABÍĆ, J.; BRNČIĆ, M.; BRNČIĆ, S. R.; BOSILJKOV, T.; CVEK, D.; TRIPALO, B.; GELO, J. 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.

JANE, J. L. Current understanding on starch granule structures. **Journal of Applied Glycoscience**. v. 53, p. 205–213, 2006.

JEONG, H. Y.; LIM, S. T. Crystallinity and pasting properties of freeze-thawed high amylose maize starch. **Starch/Stärke**, v. 55, p. 511–517, 2003.

JIANG, S.; DAI, L.; QIN, Y.; XIONG, L.; SUN, Q. Preparation and Characterization of Octenyl Succinic Anhydride Modified Taro Starch Nanoparticles. **PLOS ONE**, v. 11. p. 2-11, 2016.

JING, L.; LIU, Y.; GAO, J.; XU, M.; GOU, M.; JIANG, H.; LI, W. Effect of repeated freezing-thawing on structural, physicochemical and digestible properties of normal and waxy starch gels. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 54, p. 2668-2678, 2019.

JING, L.; Liu, Y.; GAO, J.; XU, M.; GOU, M.; JIANG, H.; ZHANG, G.; LI, W. Effect of repeated freezing-thawing on structural, physicochemical and digestible properties of normal and waxy starch gels. **International Journal of Food Science and Technology**, <https://doi.org/10.1111/ijfs.14177> , 2019.

JIMENEZ, A.; FABRA, M. J.; TALENS, P.; CHIRALT, A. Physical properties and antioxidant capacity of starch-sodium caseinate films containing lipids. **Journal of Food Engineering**, v. 116, p. 695–702, 2013.

JOHN, J. K.; RANI, V. S.; RAJA, K. C. M.; MOORTHY, S. N. Physicochemical and enzyme susceptibility characteristics of starch extracted from chemically pretreated *Xanthosoma sagittifolium* roots. **Starch/Stärke**, v. 51, p. 86-89, 1999.

KAUSHAI, P.; KUMAR, V.; SHARMA, H. K. Utilization of taro (*Colocasia esculenta*): a review. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, p. 27-40, 2013.

KARAMAN, M.; TUNCEL, B. N.; TUNCEL, Y. N. The effect of ultrasound assisted extraction on yield and properties of some pulse starches. **Starch/Stärke**, v. 69, p.1-9, 2017.

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

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

KINSELLA, J. E. Milk protein physicochemical and functional properties. **Critical Food Science and Nutrition**, v. 21, p. 197-203, 1984.

KRISHNAKUMAR, T.; SAJEEV, M. S. Effect of Ultrasound Treatment on Physicochemical and Functional Properties of Cassava Starch. **International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences**, v. 10, p. 3122-3135, 2018.

KROK, F.; J. Szymońska, J; Tomasik, P.; Szymoński, M. Non-contact afm investigation of influence of freezing process on the surface structure of potato starch granule. **Applied Surface Science**, v. 157, p. 382–386, 2000.

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

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

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

LAZZAROTTO, S. R. S.; BET, C. D.; HORNUNG, P. S. B.; LAZZAROTTO, M.; SCHNITZLER, E. Induced effects by oxidation with potassium permanganate on the thermal, morphological, colorimetric and pasting properties of corn starch. **Ukrainian Food Journal**, v. 6, p. 197-210, 2017.

LEE, M. H.; BAEK, M. H.; CHA, D. S.; PARK, H. J.; LIM, S. T. Freeze–thaw stabilization of sweet potato starch gel by polysaccharide gums. **Food Hydrocolloids**, v.16, p. 345–352, 2002.

LI, H.; PRAKASH, S.; NICHOLSON, M. T.; FITZGERALD, A. M.; GILBERT, G. R. The importance of amylose and amylopectin fine structure for textural properties of cooked rice grains. **Food Chemistry**, v. 196, p. 702-711, 2016.

LI, L.; WANG, N.; MA, S.; YABG, S.; CHEN, X.; KE, Y.; WANG, X. Relationship of Moisture Status and Quality Characteristics of Fresh Wet Noodles Prepared from Different Grade Wheat Flours from Flour Milling Streams. **Journal of Chemistry**, v. 2018, p. 1-8, 2018.

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, 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.

LIU, Y.; GAO, J.; WU, H.; GOU, M.; JING, L.; ZHAO, K.; LI, W. Molecular, crystal and physicochemical properties of granular waxy corn starch after repeated freeze-thaw cycles at different freezing temperatures. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 133, p. 346–353, 2019.

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

LIU, P.; WANG, R.; KANG, X.; CUI, B.; YU, B. Effects of ultrasonic treatment on amylose-lipid complex formation and properties of sweet potato starch-based films. **Ultrasonics – Sonochemistry**, v. 44, p. 215-222, 2018.

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

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.

LU, T. J.; LIN, J. H.; CHEN, J. C.; CHANG, Y. H. Characteristics of taro (*Colocasia esculenta*) starches planted in different seasons and their relations to the molecular structure of starch. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 2208-2215, 2008.

MADSEN, M. H., CHRISTENSEN, D. H. Changes in viscosity properties of potato starch during growth. **Starch/Stärke**, v. 48, p. 245–249, 1996.

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/Särke**, v. 61, p. 716-726, 2009.

MATIGNON, A.; TECANTE, A. Starch retrogradation: From starch components to cereal products. **Food Hydrocolloids**, v. 68, p. 43-52, 2017.

MATSUGUMA, S. L.; LACERDA, L. G.; SCHNITZLER, E.; FILHO, C. S. S. M.; FRANCO, L. M. C.; DEMIATE, I. M. Characterization of native and oxidized starches of two varieties of peruvian carrot (*Arracacia xanthorrhiza*, B.) from two production areas of Paraná state, Brazil. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 52, p. 701-713, 2009.

MENDES, L. M.; BORA, P. S.; RIBEIRO, A. P. L. Propriedades morfológicas e funcionais e outras características da pasta do amido nativo e oxidado da amêndoa do caroço de manga (*Mangifera indica* L.), variedade Tommy Atkins. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**. v. 71, p. 76-84, 2012.

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.

MINAKAWA, A. F. K.; FARIA-TISCHER, P. C. S.; MALI, S. Simple ultrasound method to obtain starch micro- and nanoparticles from cassava, corn and yam starches. **Food Chemistry**, v. 283, p.11-18, 2019.

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.

MONROY, Y.; RIVERO, S.; GARCÍA, A. M. Microstructural and Techno functional properties of cassava starch modified by ultrasound. **Ultrasonics – Sonochemistry**, v. 42, p. 795-804, 2018.

MOORTHY, S. N. Physicochemical and Functional Properties of Tropical Tuber Starches: A Review. **Starch/Stärke**, v. 54, p. 559–592, 2002.

MWETA, D. E.; LABUSCHAGNE, M. T.; BONNET, S.; SWARTS, J.; SAKA, J. D. K. Isolation and physicochemical characterisation of starch from cocoyam (*Colocasia esculenta*) grown in Malawi. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 90, 1886-1896, 2010.

NELSON, L. D.; COX, M. M. **Princípios de Bioquímica de Lehninger**. Carboidratos e Glicobiologia – Polissacarídeos. 6ª ed., Nova York., cap 7., p. 243-274, 2014.

NJINTANG, N.Y.; MBOFUNG, C. M. F. Development of taro (*Colocasia esculenta* L. schoff) flour as ingredient in food processing: Effect of gelatinization and drying temperature on the dehydration kinetics and color of flour. **Journal of Food Engineering**, v. 58, p. 259-265, 2003.

NJINTANG, N.Y.; MBOFUNG, C. M. F.; KESTELOOT, R. Multivariate analysis of the effect of drying method and particle size of flour on the instrumental texture characteristics of paste made from two varieties of taro flour. **Journal of Food Engineering**, v. 81, p. 250-260, 2007.

NWOKOCHA, L. M.; AVIARA, N. A.; SENAN, C.; WILLIAMS, P. A. A comparative study of some properties of cassava (*Manihot esculenta*, Crantz) and cocoyam (*Colocasia esculenta*, Linn) starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, p. 362-367, 2009.

OATES, C.G. Towards and understanding of starch granule structure and hydrolysis. **Trends in Food Science & Technology**, v. 8, p. 375-382, 1997.

OGUNMOLASUYI, A. M.; EGWIM, E. C.; ADEWOYIN, M. A.; AWOYINKA, O. A comparative study of functional and structural properties of starch extracted from

*Dioscorea rotundata* and *Colocasia esculenta*. **Starch/Stärke**, v. 68, p. 771-777, 2016.

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

OLIVEIRA, C. S.; ANDRADE, M. M. P.; COLMAN, T. A. D.; COSTA, F. J. O. G.; SCHNITZLER, E. Thermal, structural and rheological behaviour of native and modified waxy corn starch with hydrochloric acid at different temperatures. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 15, p. 13-18, 2014.

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

PAWAR, H. A.; CHOUDHARY, P. D.; KAMAT, S. R. An overview of traditionally used herb, *Colocasia esculenta*, as a phytomedicine. **Chemistry Journals**, v. 18, p. 161-181, 2018.

PARK, E. Y.; MA, J.; KIM, J.; LIM, D. H.; KIM, S. Y.; KWON, D.; KIM, J. Effect of dual modification of HMT and crosslinking on physicochemical properties and digestibility of waxy maize starch. **Food Hydrocolloids**, v. 75, p. 33-40, 2018.

PARKER, R.; RING, S. G. Aspects of the physical chemistry of starch. **Journal of Cereal Science**, v. 34, p. 1-17, 2001.

PEAT, S.; THOMAS, G. J.; WHELAN, W. J. The enzyme synthesis and degradation of starch. Part XVII. Z-Enzyme. **Journal of the Chemical Society** (Resumed). p. 722-733, 1952.

PEDRALLI, G.; CARMO, C. A. S.; PUIATTI, M. Uso de nomes populares para as espécies de Araceae e Dioscoreaceae no Brasil. **Horticultura Brasileira**. v. 20, p. 530-532, 2002.

PEREZ, E.; SCHULTZ, F. S.; DELAHAYE, E. P. Characterization of some properties of starches isolated from *Xanthosoma sagittifolium* (tannia) and *Colocasia esculenta* (taro). **Carbohydrate Polymers**, v. 60, p. 139-145, 2005.

PÉREZ, S.; BERTOFT, E. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. **Starch/Stärke**, v. 62, p. 389–420, 2010.

PIETRZYK, S.; FORTUNA, T.; ŁABANOWSKA, M.; KURDZIEL, M.; KRÓLIKOWSKA, K.; JUSZCZAK, L. Effect of oxidation level of high-amylose corn

starch on its acetylation, molecular structure and functional properties. **Starch/Stärke**, v. 71, p.1800097, 2018.

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

POMERANZ, Y.; CHUNG, O. Interaction of lipids with proteins and carbohydrates in breadmaking. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 55, p. 285-289, 1978.

PRIMO-MARTÍN, C.; SANZ, T.; STERINGA, D. W.; SALVADOR, A.; FISZMAN, S. M.; VAN, V. T. Performance of cellulose derivatives in deep-fried battered snacks: Oil barrier and crispy properties. **Food Hydrocolloids**, v. 24, p. 702–708, 2010.

RAHMAN, M. S. Food preservation by freezing. **Handbook of preservation**. New York: Marcel Dekker. p. 259-284, 1999.

REN, J.; LI, C.; GU, Z.; CHENG, L.; HONG, Y.; LI, Z. Digestion rate of tapioca starch was lowed through molecular rearrangement catalyzed by 1,4- $\alpha$ -glucan branching enzyme. **Food Hydrocolloids**, v. 84, p. 117-124, 2018.

REID, D. S.; KERR, W.; HSU, J. The glass transition in the freezing process. **Journal of Food Engineering**, v. 22, p. 483–494, 1994.

REID, D. S. Dehydration and freezing stress. In Y. H.; Roos, J. B.; Leslie.; P. J. Lillford (Eds.), **Water management in the design and distribution of quality foods**, p. 87–105, 1999.

RINCÓN-AGUIRRE, A.; PÉREZ, L. A B.; MENDOZA, S.; REAL, del A.; GARCIA, M. E. R. Physicochemical Studies of Taro Starch Chemically Modified by Acetylation, Phosphorylation, and Succinylation. **Starch/Stärke**, v. 70, p. 1-9, 2018.

ROCHA, T. S.; DEMIATE, I. M.; FRANCO, C. M. L. Características estruturais e físico-químicas de amidos de mandiocinha-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, p. 620-628, 2008.

SAIKIA, J. P.; KONWAR, B. K.. Physicochemical properties of starch from aroids of north east India. **International Journal of Food Properties**, v. 15, p. 1247-1261, 2012.

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

SCHOCH, T. J. Iodimetric determination of amylose. Potentiometric titration: Standard method. Visto em: WHISTLER, R. L. **Methods in carbohydrate chemistry**, v. IV, p.157-160, Academic Press, New York and London, 1964.

SEETAPAN, N.; LIMPARYOON, N.; GAMONPILAS, C.; METHACANON, P.; FUONGFUCHAT, A. Effect of cryogenic freezing on textural properties and microstructure of rice flour/ tapioca starch blend gel. **Journal of Food Engineering**, v. 151, p. 51-59, 2015.

SHIMELIS, E.; MEAZA, M; RAKSHIT, S. Physico-chemical Properties, Pasting Behavior and Functional Characteristics of Flours and Starches from Improved Bean (*Phaseolus vulgaris* L.) Varieties Grown in East Africa. **Agricultural Engineering International**, v. 8, p. 05-15, 2006.

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. 61, p. 168-257, 2015.

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

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

SIRA, E. E. P.; AMAIZ, M. L. A laboratory scale method for isolation of starch from pigmented sorghum. **Journal of Food Engineering**, v. 64, p. 515-519, 2004.

SIT, N. Effect of Ultrasound and Cellulase Pre-Treatment on Extractability and Properties of Taro Starch. **Journal of Root Crops**, v. 42, p. 128-133, 2016.

SIT, N.; DEKA, S. C.; MISRA, S. Combined effect of ultrasound and enzymatic pretreatment on yield and functional properties of taro (*Colocasia esculenta*). **Starch/Stärke**, v. 66, p. 959-967, 2014.

SIT, N.; MISRA, S.; DEKA, S. C. Yield and Functional Properties of Taro Starch as Affected by Ultrasound. **Food and Bioprocess Technology**, v. 7, p. 1950-1958, 2014.

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



SOLIMAN, A. A. A.; EI-SHINNAWY, N. A.; MOBARAK, F. Thermal behaviour of starch and oxidized starch. **Thermochimica Acta**, v. 296, p. 149-153, 1997.

SRICHUWONG, S.; ISONO, N.; JIANG, H.; MISHIMA, T.; HISAMATSU, M. Freezeethaw stability of starches from different botanical sources: correlation with structural features. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 1275-1279, 2012.

SRICHUWONGA, S.; SUNARTIB, T.C.; MISHIMAC, T.; ISONOA, N.; HISAMATSUA, M. Starches from different botanical sources I: Contribution of amylopectin fine structure to thermal properties and enzyme digestibility. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, p. 529-538, 2005.

SUJKA, M.; JAMROZ, J. Ultrasound-treated starch: SEM and TEM imaging, and functional behaviour. **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. 160-68, 2016.

SVEGMARK, K.; HELMERSSON, K.; NILSSON, G.; NILSSON, P. O.; ANDERSSON, R.; SVENSSON, E. Comparison of potato amylopectin starches and potato starches-influence of year and variety. **Carbohydrate Polymers**, v. 47, p. 331-340, 2003.

SZYMONSKA, J.; WODNICKA, K. Effects of multiple freezing and thawing on the surface and functional properties of granular potato starch. **Food Hydrocolloids**, v. 19, p. 753-760, 2005.

SZYMONSKA, J.; KROK, F.; KOMOROW-CZEPIRSKA, E.; RBILAS, K. Modification of granular potato starch by multiple deep freezing and thawing. **Carbohydrate Polymers**, v. 52, p. 1-10, 2003.

SZYMONSKA, J.; KROK, F.; TOMASIK, P. Deep-freezing of potato starch, **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 27, p. 307-314, 2000.

TAO, Y.; SUN, D. Enhancement of food processes by ultrasound: a review. **Food Science and Nutrition**, v. 55, p. 570-594, 2015.

TAO, H.; WANG, P.; WU, F.; JIN, Z.; XU, X. Particle size distribution of wheat starch granules in relation to baking properties of frozen dough. **Carbohydrate Polymers**, v.137, p.147-153, 2016.

TATTIYAKUL, J.; ASAVASAKSAKUL, S.; PRADIPASENA, P. Chemical and physical properties of flour extracted from taro *Colocasia esculenta* (L.) Schott grown in different regions of Thailand, **Science Asia**, v. 32, p. 279-284, 2006.

TATTIYAKUL, J.; NAKSRIARPORN, T. X-ray Diffraction Pattern and Functional Properties of *Discorea hispida* Dennst Starch Hydrothermally Modified at Different Temperatures. **Food Bioprocess Technology**, v. 5, p. 964-971, 2012.

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

THARANATHAN, R. N. Starch-value addition by modification. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. v. 45, p. 371–384, 2005.

THARANATHAN, R. N. Food-derived carbohydrates – Structural complexity and functional diversity. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 22, p. 65-84, 2002.

THOMAZ, L.; ITO, V. C.; MALUCELLI, L. C.; FILHO, M. A. S. C.; BET, C. D.; MARINHO, M. T.; SCNHITZLER, E.; LACERDA, L. G. Effects of dual modification on thermal, structural and pasting properties of taro (*Colocasia esculenta* L.) starch. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. p. 1-10, 2019.

TOMASIK, P.; ZARANYIKA, M. F. Nonconventional methods of modification of starch. *Adv. Carbohydrate Chemistry. Biochemistry*, v. 51, p. 243–320, 1995.

TSAI, M. L.; LI, C. F.; LII, C. Y. Effects of granular structures on the pasting behaviors of starches. **Cereal Chemistry**, v. 74, p. 750-757, 1997.

VAN HUNG, P.; CHAU, H. T.; PHI, N. T. In vitro digestibility and in vivo glucoseresponse of native and physically modified rice starches varying amylosecontents. **Food Chemistry**, v. 191, p. 74–80, 2016.

VARELA, P., FISZMAN, S. M. Hydrocolloids in fried foods: A review. **Food Hydrocolloids**. v. 25, p. 1801-1812, 2011.

VERMA, R.; JAN, S.; RANI, S.; JAN, K.; SWER, T. L.; PRAKASH, K. S.; BASHIR, K. Physicochemical and functional properties of gamma irradiated buckwheat and potato starch. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 144, p. 37–42, 2018.

XIE, F.; YU, L.; CHEN, L.; LI, L. A new study of starch gelatinization under shear stress using dynamic mechanical analysis. **Carbohydrate Polymers**. v. 72, p. 229-234, 2008.

XU, M.; SALEH, A. S. M.; GONG, B.; LI, B.; JING, L.; GOU, M.; JIANG, H.; LI, W. The effect of repeated versus continuous annealing on structural, physicochemical, and digestive properties of potato starch. **Food Research International**, v. 111, p. 324-333, 2018.

YANG, Y.; WANG, L.; LI, Y.; QIAN, H.; ZHANG, H.; WU, G.; QI, X. Investigation the molecular degradation, starch-lipid complexes of wheat starch in instant noodles during deep-frying treatment. **Food Chemistry**, v. 283, p. 287-293, 2019.

YING, Z.; HAN, X.; LI, J. Ultrasound-assisted extraction of polysaccharides from mulberry leaves. **Food Chemistry**, v. 127, p. 1273–1279, 2011.

YU, L.; ZHAO, A.; YANG, M.; WANG, C.; WANG, M.; BAI, X. Effects of the combination of freeze-thawing and enzymatic hydrolysis on the microstructure and physicochemical properties of porous corn starch. **Food Hydrocolloids**, v. 83, p. 465–472, 2018.

YU, S. F.; ZHANG, Y. C.; LI, H. Y.; WANG, Y.; GONG, C. Y.; LIU, X. L.; ZHENG, X. Q.; NARASIMHA, K. K. Effect of freeze-thawing treatment on the microstructure and thermal properties of non-waxy corn starch granule, **Starch/Stärke**, v. 67, p. 989–1001, 2015.

WANG, P.; YANG, R.; GU, Z.; XU, X.; JIN, Z. Comparative study of deterioration procedure in chemical-leavened steamed bread dough under frozen storage and freeze/thaw condition, **Food Chemistry**, v. 229, p. 464–471, 2017.

WANG, S.; COPELAND, L. Molecular disassembly of starch granules during gelatinization and its effect on starch digestibility: a review. **Food & Function**, v. 4, p.1564-1580, 2013.

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

WANG, M.; BAI, X.; JIANG, Y.; LANG, S.; YU, L. Preparation and characterization of low oil absorption starch via freeze-thawing. **Carbohydrate Polymers**, v. 211, p. 266–271, 2019.

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, J. K. Taro: a review of *Colocasia Esculenta* and its potentials. **Honolulu: University of Hawaii Press**. 400p. 1983.

WANG, L.; YIN, Z.; WU, J.; SUN, Z.; XIE, B. A study on freeze-thaw characteristics and microstructure of Chinese water chestnut starch gels. **Journal of Food Engineering**, v. 88, p. 186–192, 2008.

WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N. Starch. **Carbohydrate chemistry for food scientists**, p. 117-151, 1997.

WU, H. C. H.; SARKO, A. The double-helical molecular structure of crystalline Amylose. **Carbohydrate Research**, v. 61, p. 27-40, 1978.

WU, Y.; DU, X.; GE, H.; LV, Z. Preparation of microporous starch by glucoamylase and ultrasound. **Starch/Stärke**, v. 63, p. 217–225, 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.

ZHAO, L.; LI, L.; LIU, G. Q.; CHEN, L.; LIU, X.; ZHU, J.; LI, B. Effect of freeze-thaw cycles on the molecular weight and size distribution of gluten. **Food Research Internacional**, v. 53, p. 409–416, 2013.

ZHENG, J.; LI, Q.; HU, A.; YANG, L.; LU, J.; ZHANG, X.; LIN, Q. Dual frequency ultrasound effect on structure and properties of sweet potato starch. **Starch/Stärke**, v. 65, p. 217-221, 2013.

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 Food Science & Technology**, v. 43, p. 1–17, 2015.

ZHU, X.; CUI, W.; ZHANG, E.; SHENG, J.; YU, X., XIONG, F. Morphological and physicochemical properties of starches isolated from three taro bulbs. **Starch/Stärke**, v. 70, p.1700168, 2017.

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

ZUO, Y. Y. J.; HEBRAUD, 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.

ZUO, J. Y.; KNOERZER, K.; MAWSON, R.; KENTISH, S.; ASHOKKUMAR, M. The pasting properties of sonicated waxy rice starch suspensions. . **Ultrasonics – Sonochemistry**, v. 16, p. 462-468, 2009.

## ANEXO A - Artigo publicado



Article

## Partial Replacement of Maltodextrin by Sweet Potato Flour (*Ipomoea Batatas* L. Lamarck) in the Development of a Shake Beverage

Gisele Kirchbaner Contini <sup>1,\*</sup> , Fabielli Priscila de Oliveira <sup>1</sup>, Alana Martins <sup>2</sup>  
and Katielle Rosalva Voncik Córdova <sup>1</sup> 

<sup>1</sup> Department of Food Engineering, State University of Central-West, R. Simeão Varela de Sá, 03 Vila Carli, Guarapuava-PR 85040-080, Brazil; fabielloliveira@hotmail.com (F.P.d.O.); kvcordova@hotmail.com (K.R.V.C.)

<sup>2</sup> Department of Food Engineering, State University of Ponta Grossa, Av. Bonifácio Viléla, Centro, Ponta Grossa 84010-330, Brazil; ala.nnamartiins@gmail.com

\* Correspondence: giselekirchbaner@hotmail.com; Tel.: +55-041-99188-6606

Received: 19 December 2018; Accepted: 12 February 2019; Published: 1 March 2019



**Abstract:** Sweet potato flour contains low-glycemic complex carbohydrates and, when it is ingested, prevents insulin spikes and prolongs the feeling of satiety. The aim of this study was to elaborate and to verify the acceptability of the shake with the total or partial substitution of maltodextrin for sweet potato flour. To elaborate the shake beverage, we used a 2<sup>2</sup> factorial design, with three central points, thus generating seven formulations. For the taste, color, texture, appearance, acceptance and attitude of purchase properties, sensory tests were conducted using a nine-point hedonic scale and panelists ( $n = 50$ ). The highest acceptability formulations, formulations 3 (10% sweet potato flour; 25% maltodextrin) and 7 (0% sweet potato flour; 25% maltodextrin), were submitted to pH, moisture, ash, protein, lipid, crude fiber and total carbohydrate analyses. The statistical difference between the formulations from the T test ( $p < 0.05$ ) was verified for the moisture, ash and lipid parameters. Formulation 3 presented higher values of moisture ( $93.26 \pm 0.57$ ) and lipids ( $1.91 \pm 0.01$ ), and formulation 7 had higher values of ash ( $0.39 \pm 0.01$ ). The results of the sensorial and physicochemical analyses of the shake indicate that sweet potato flour shows potential for the elaboration of this drink.

**Keywords:** carbohydrates; sensory evaluation; shake beverage; factorial design approach; hedonic scale; low-glycemic

---

## ANEXO B – Resumo apresentado

Poster Presentations – Bio sciences, including food, soil, textile, wood

---

### **Ultrasonic modification of purple cará starch (*Colocasia esculenta* B. Tini): morphological, pasting and thermal properties**

*Alana Martins<sup>1</sup>, Cleoci Beninca<sup>1,2</sup>, Camila Delinski Bet<sup>1</sup>, Radla Zabian Bassetto Bisinella<sup>1</sup>,  
Cristina Soltovski de Oliveira<sup>1</sup>, Egon Schnitzler<sup>1\*</sup>*

<sup>1</sup>State University of Ponta Grossa (UEPG), Ponta Grossa, Brazil

<sup>2</sup>Federal Institute of Education, Science and Technology of Santa Catarina (IFSC), Canoinhas, Brazil

\*E-mail: egons@uepg.br

**Keywords:** ultrasonic, purple starch, thermogravimetry, pasting properties, physical modifications.

Physical modifications are performed to change and increase the limiting functionality present in native starches [1-2]. Among them, it has been emphasized the ultrasonic treatment, which has been used due to minimization or even elimination of chemical substances, does not require heat treatment, reduces the effluent production, energy consumption and process time is lower [3-4]. Therefore, this study investigated the effect of ultrasonic treatment on the structural and physicochemical characteristics of purple cará starch. The native starch was extracted by the aqueous milling of the flour (4:1, water: flour, w/w). Then, the suspension was sieved and centrifuged for 15 minutes at 4 °C, after this, was dried in an oven (40 °C, 24h), and kept in a desiccator over anhydrous calcium chloride, for analysis. For modification, native starch suspensions (10% w/v) were prepared and placed in an ice bath, subjected to probe ultrasound (20 kHz) at vibration amplitudes of 40–60%, for 30 min. Ultrasound-treated starches were dried and kept in the same conditions as native starch. Field emission scanning electron microscopy (FEG), pasting properties (RVA), and thermal analysis (Thermogravimetry – TG and Differential Scanning Calorimetry – DSC), was applied to investigate the effect of ultrasonic treatment on the starches. The average obtained for the diameters observed by FEG of the native purple cará starch was 1,96 µm. After modification, a decrease of up to 63.25% in the diameter of the granules was observed. In the thermal decomposition, the dehydration of the samples occurred below 161 °C, with the maximum loss rate occurring between 122–130 °C. An increase in thermal stability was achieved after treatment of the starch (up to 268 °C). Ultrasound did not change the gelatinization transition and enthalpy temperatures of the samples, and no significant difference was observed. An increase in peak and final viscosities, and a reduction in breakage and pulp temperature were observed for the sonicated starches. Thus, the ultrasonic treatment allowed the reduction of the granule diameters, with an increase in its thermal stability, preserving the gelatinization parameters of the starch.

#### **Acknowledgments**

The authors thank Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES) for the financial support and also for the help provided by C-LABMU (UEPG) in the analysis.

## ANEXO C - Artigo publicado

*Ultrasonic modification of purple taro starch (Colocasia esculenta B. Tini): structural, psychochemical and thermal properties*

**Alana Martins, Cleoci Beninca, Camila Delinski Bet, Radla Zabian Bassetto Bisinella, Cristina S. de Oliveira, Polyanna Silveira Hornung, et al**

**Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**  
An International Forum for Thermal Studies

ISSN 1388-6150

J Therm Anal Calorim  
DOI 10.1007/s10973-020-09298-3



## ANEXO D – Resumo apresentado

## IX Simpósio de Análise Térmica

Goiânia, 11 a 13 de agosto de 2019

**EFFECT OF FREEZE-THAW IN GELATINISATION PROCESS AND MICROSTRUCTURE OF SONICATED AND NATIVE PURPLE TARO (*COLOCASIA ESCULENTA* B. TINI) STARCHES****A. Martins<sup>1</sup>, T. D. L. Dias<sup>1</sup>, R. A. Barboza<sup>1</sup>, C. Beninca<sup>1,2</sup>, G. K. Contini<sup>1</sup>, E. Schnitzler<sup>1\*</sup>**<sup>1</sup>State University of Ponta Grossa (UEPG), Av. Carlos Cavalcanti, 4748 - Uvaranas, 84030-900, Ponta Grossa, PR, Brazil.<sup>2</sup>Federal Institute of Education, Science and Technology of Santa Catarina (IFSC), Av. Expedicionários, 2150 - Campo da Água Verde, 89460-000, Canoinhas, SC, Brazil.

\*Corresponding author, +55 42 32203268, +55 42 999916617

Email address: egons@uepg.br

**Abstract**

The 'cold chain' in which foods are submitted may cause changes in their thermal stabilities due to ice crystal formations in the starch structure. The combination of sonication before the freeze-thaw may be helpful to prevent excessive thermal degradation of the granules once the process may reduce the gelatinisation temperatures by breaking the starch chains. A share of the starch extracted was modified by ultrasound (60%; 20 kHz). Then, both native and modified starches were frozen at -18 °C / 24 h and thawed at 25 °C performed in three cycles. The differential scanning calorimetry (DSC) showed lower values of initial (To), peak (Tp) and conclusion (Tc) temperatures after the freezing-thawing to sonicated starches. The initial temperature of gelatinisation was lower than native taro starch. There was a decrease up to 50% in modified samples and the temperature of -18 °C caused fissures and agglomerations of the granules both observed by electron microscopy of scanning (MEV-FEG).

**Keywords:** Ultrasound, freezing, microscopy, DSC.



## ANEXO E – Resumo apresentado

## IX Simpósio de Análise Térmica

Goiânia, 11 a 13 de agosto de 2019

## PROPRIEDADES TÉRMICAS, ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS DO AMIDO DE ARARUTA MODIFICADO POR ULTRASSOM

BARBOZA, R.A.<sup>1</sup>, BENINCA<sup>1,2</sup>, C., MARTINS, A<sup>1</sup>., SCHNITZLER, E<sup>1\*</sup>.<sup>1</sup>Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), Av. Carlos Cavalcanti, 4748 - Uvaranas, 84030-900, Ponta Grossa, PR, Brasil.<sup>2</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina (IFSC), Av. Expedicionários, 2150 - Campo da Água Verde, 89460-000, Canoinhas, SC, Brasil.

\*Autor correspondente, +55 42 32203268, +55 42 999916617

Email: egons@uepg.br

**Palavras-chave:** Amido de araruta, Ultrassom, Análise térmica, Cristalinidade.

**RESUMO**

O amido é amplamente utilizado em diversos setores da indústria, sendo extraído principalmente do milho, entretanto, outras fontes alternativas têm se mostrado interessantes para aplicações industriais, entre elas a araruta. O amido deste rizoma tem sido estudado, especialmente quando modificado por algum tipo de tratamento. A utilização do ultrassom pode promover melhorias nas propriedades tecnológicas do amido. O objetivo deste trabalho foi avaliar as propriedades térmicas, estruturais e morfológicas do amido de araruta modificado por ultrassom. De acordo com os resultados de DSC e difratometria de raios X foi possível verificar redução nas temperaturas de gelatinização do amido e pequenas variações nas entalpias envolvidas neste processo térmico. A aplicação de ondas ultrassônicas resultou no aumento da cristalinidade relativa, sem, entretanto, alterar significativamente a estrutura morfológica dos grânulos de amidos.

## ANEXO F – Resumo apresentado

## IX Simpósio de Análise Térmica

Goiânia, 11 a 13 de agosto de 2019

**ACID HYDROLYSIS IN TARO (*Colocasia Esculenta* L. Schott) STARCH:  
INFLUENCE ON CRYSTALLINITY AND GELATINISATION PROCESS****T. D. L. Dias<sup>1</sup>, A. Martins<sup>1</sup>, C. Beninca<sup>1,2</sup>, E. Schnitzler<sup>1\*</sup>**<sup>1</sup>*State University of Ponta Grossa (UEPG), Av. Carlos Cavalcanti, 4748 - Uvaranas, 84030-900, Ponta Grossa, PR, Brazil.*<sup>2</sup>*Federal Institute of Education, Science and Technology of Santa Catarina (IFSC), Av. Expedicionários, 2150 - Campo da Água Verde, 89460-000, Canoinhas, SC, Brazil.**\*Corresponding author, +55 42 32203268, +55 42 999916617**Email address: egons@uepg.br***Abstract**

The Taro is an edible tuber and also has more than 70% of starch (dry basis) in its composition. In addition, the starch granules extracted from this source are small, standing out from others roots and tubers, extending its industrial application. In this way, the starch extracted by aqueous process was modified by hydrochloridric acid (HCl – 0.1 mol L<sup>-1</sup> and 0.5 mol L<sup>-1</sup>). After, the differential scanning calorimetry (DSC) and the X-ray powder diffractometry (XRD) was performed. The initial temperature of gelatinization was lower than native taro starch. The relative crystallinity (CR) was lower to sample C (23.59 %) regarding the native sample showing an A-type starch.

**Keywords:** Modification, DSC, diffractometry.

**ANEXO G - Carta de aceite: Capítulo do e-book**


Ponta Grossa, 13 de novembro de 2019.

DECLARAÇÃO DE ACEITE

Após avaliação cega pelos pares, membros do Conselho Editorial desta editora, tenho a honra de informar que o artigo intitulado "CARACTERIZAÇÃO DE PHYSALIS PERUVIANA SUBMETIDA AO PROCESSO DE ARMAZENAMENTO CONGELADO" de autoria de "GISELE KIRCHBANER CONTINI, KATIELLE ROSALVA VONCIK CÓRDOVA, ROSELINI TRAPP KRUGER, ALANA MARTINS, JULIANO TADEU VILELA DE RESENDE", foi aprovado e encontra-se no prelo para publicação no livro eletrônico "Prática e Pesquisa em Ciência e Tecnologia de Alimentos" a ser divulgado em janeiro de 2020.

Agradeço a escolha pela Atena Editora como meio de transmitir ao público científico e acadêmico o trabalho e parabenizo os autores pelo aceite de publicação.

Reitero protestos de mais elevada estima e consideração.

  
Prof.ª Dr.ª Antonella Carvalho de Oliveira  
Editora Chefe  
ATENA EDITORA  
PREFIXO EDITORIAL ISBN 93243  
PREFIXO DOI 10.22533

**ANEXO H - Carta de aceite: Capítulo do e-book**


Ponta Grossa, 13 de novembro de 2019.

DECLARAÇÃO DE ACEITE

Após avaliação cega pelos pares, membros do Conselho Editorial desta editora, tenho a honra de informar que o artigo intitulado "CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA E CONTROLE DE QUALIDADE DA FARINHA INTEGRAL DE CENTEIO E DA FARINHA DE TRIGO" de autoria de "GISELE KIRCHBANER CONTINI, RAFAELA GOMES DA SILVA, VALESCA KOTOVICZ, ALANA MARTINS, ANA CLAUDIA BEDIN, IVO MOTTIN DEMIATE", foi aprovado e encontra-se no prelo para publicação no livro eletrônico "Prática e Pesquisa em Ciência e Tecnologia de Alimentos" a ser divulgado em janeiro de 2020.

Agradeço a escolha pela Atena Editora como meio de transmitir ao público científico e acadêmico o trabalho e parabenizo os autores pelo aceite de publicação.

Reitero protestos de mais elevada estima e consideração.

  
Prof.ª Dr.ª Antonella Carvalho de Oliveira  
Editora Chefe  
ATENA EDITORA  
PREFIXO EDITORIAL ISBN 93243  
PREFIXO DOI 10.22533