

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

RENATA LEIA DEMARIO VIEIRA

**AMIDO DE TRIGO MOURISCO (*Fagopyrum esculentum*): CARACTERIZAÇÃO E
EFEITOS DAS MODIFICAÇÕES FÍSICAS NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS,
ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS**

PONTA GROSSA

2020

RENATA LEIA DEMARIO VIEIRA

**AMIDO DE TRIGO MOURISCO (*Fagopyrum esculentum*): CARACTERIZAÇÃO E
EFEITOS DAS MODIFICAÇÕES FÍSICAS NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS,
ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS**

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em
Ciência e Tecnologia de Alimentos, do Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos
da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Gilbert Bannach

PONTA GROSSA

2020

V658 Vieira, Renata Leia Demario
Amido de trigo mourisco (*Fagopyrum esculentum*) caracterização e efeitos das modificações físicas nas propriedades térmicas, estruturais e morfológicas / Renata Leia Demario Vieira. Ponta Grossa, 2020.
101 f.

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

Orientador: Prof. Dr. Gilbert Bannach.

1. Pseudocereal. 2. Análise Térmica. 3. Moinho de bolas. 4. Ultrassom. 5. Cinética não isoterma de amido. I. Bannach, Gilbert. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ciências e Tecnologia de Alimentos. III.T.

CDD: 664.2

TERMO DE APROVAÇÃO

RENATA LEIA DEMARIO VIEIRA

“Amido de trigo mourisco (*Fagopyrum esculentum*): Caracterização e efeitos das modificações físicas nas propriedades térmicas, estruturais e morfológicas”.

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



Prof. Dr. Gilbert Bannach – UNESP – SP



Prof^a. Dr^a. Cleoci Beninca – IFSC – Canoinhas - SC



Prof^a. Dr^a. Kélin Schwarz – UFMT - MT



Prof. Dr. Egon Schnitzler – UEPG - PR



Prof. Dr. Luiz Gustavo Lacerda – UEPG - PR

Ponta Grossa, 30 de julho de 2020.

Dedico à família, que Deus me concedeu:
Jean, Isabela e Gabriel, e aos meus pais Vilma
e Ricardo.

AGRADECIMENTOS

Em especial, a Deus, por me fazer forte, perseverante e pela proteção, permitindo o crescimento e aprendizado de vida nesta caminhada.

Ao meu marido, Jean, pelo incentivo, paciência e apoio em todos os momentos, fundamentais para a concretização deste projeto. Obrigada pela confiança e pelo seu amor.

Aos meus amados filhos, Isabela e Gabriel, que muitas vezes foram privados da minha companhia devido aos meus compromissos e dedicação com a pesquisa. Gratidão pela compreensão e amor durante esse processo.

A minha mãe, Vilma, pelo apoio recebido em todos os momentos dessa jornada. Obrigada por estar ao meu lado e permitir que eu pudesse finalizar mais essa etapa da minha vida profissional e por dedicar sua vida nesses quatro anos para nos ajudar. A você minha eterna gratidão.

Ao meu pai, Ricardo, pelo apoio, oração e torcida em todos os momentos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Gilbert Bannach, por sua valiosa orientação e pela oportunidade de crescimento. Agradeço pela sua disponibilidade e apoio.

Ao professor Dr. Egon Schnitzler, por me acolher no seu grupo de pesquisa, pelos conhecimentos e pelo exemplo de humildade e paciência com que trata seus alunos. Obrigada pela confiança.

Aos membros da banca, pelas contribuições que foram fundamentais para a melhoria desse trabalho.

A Cristina S. de Oliveira, por todo o apoio, ajuda, partilha de conhecimento e pela ótima acolhida. Obrigada por tantas vezes parar suas atividades e me ajudar. Valeu, Cris!

A Caroline Gaglieri, pela ajuda nas análises cinéticas e pela paciência e didática em ensinar.

A professora e amiga Dra. Kélin Schwarz, pelo incentivo e apoio no início dessa caminhada.

Aos amigos Sandra e Erivelto, pela acolhida em sua casa no início do doutorado.

Aos coordenadores e professores do Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, pelos ensinamentos que foram fundamentais para minha formação.

Aos colegas do laboratório que colaboraram com esse estudo: Camila, Cris, Kika e Radla.

À Universidade Estadual do Centro-Oeste, pelo meu afastamento integral concedido.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa (Programa de Pós-graduação, Departamento de Engenharia de Alimentos e Labmu), pela infraestrutura disponibilizada para a realização deste trabalho.

À Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho/Bauru, pela infraestrutura disponibilizada para a realização das análises cinéticas e do processo de moagem.

A toda minha família, pela torcida e incentivo.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização desta pesquisa.

Muito obrigada!

RESUMO

O trigo mourisco comum (*Fagopyrum esculentum*) é um pseudocereal e, nutricionalmente destaca-se pela elevada qualidade da proteína e por conter vitaminas e minerais em maior quantidade, quando comparado aos cereais. Sua semente apresenta alto teor de amido, sendo uma fonte alternativa para suprir a demanda global desse polímero. O objetivo desse trabalho foi avaliar os efeitos das modificações físicas nas propriedades térmicas, estruturais e morfológicas do amido da semente de trigo mourisco na forma nativa, modificada por moagem; tratamento ultrassônico e dupla modificação; extraído por método aquoso. Inicialmente, o amido nativo foi submetido ao tratamento com moinho de bolas e foi observado pela termogravimetria (TG-DTG) que o amido moído apresentou perfil semelhante de decomposição, desidratação e oxidação da amostra nativa. Com a calorimetria exploratória diferencial (DSC) observou-se que o amido moído foi pré-gelatinizado. O padrão de difração não foi alterado, sua cristalinidade relativa diminuiu significativamente, e não ocorreu nenhuma alteração nos grupos funcionais presentes no amido, de acordo com a difratometria de raios X pelo método do pó (DRX) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), respectivamente. A morfologia dos grânulos observada por microscópio eletrônico de varredura (MEV-FEG) apresentou rugosidade na superfície e diminuição do diâmetro médio do amido moído. Na sequência, o amido nativo foi submetido ao tratamento ultrassônico em diferentes tempos. Por meio das análises TG, pôde-se observar um aumento significativo no período de estabilidade térmica, principalmente após maior tempo de sonicação. As amostras sonicadas apresentaram diminuição nas temperaturas e entalpia de gelatinização em comparação ao amido nativo; enquanto o padrão cristalino tipo A e os grupos funcionais do amido permaneceram inalterados, como observado pela análise DRX e FTIR, respectivamente. Observou-se uma mudança substancial na morfologia das amostras, com formação de poros, depressões e rachaduras, intensificadas com o aumento do tempo de tratamento. Para a dupla modificação, as amostras sonicadas foram submetidas ao processo de moagem e foi possível observar aumento expressivo da estabilidade térmica. O amido foi pré-gelatinizado e a cristalinidade relativa reduziu significativamente em comparação ao amido nativo e sonicado. As alterações na superfície dos grânulos, como rachaduras, depressões e poros foram intensificadas. De uma forma geral, as alterações de todas as propriedades foram mais intensas para os amidos duplamente modificados. Os resultados cinéticos forneceram o tripleto cinético para cada etapa da perda de massa observada no amido nativo e moído; a distribuição do tamanho das partículas afetou o mecanismo de desidratação sem afetar a energia de ativação e a semelhança de modelos cinéticos e energia de ativação obtida na segunda etapa de decomposição confirmou que o processo físico utilizado não afetou a estrutura química do amido; na oxidação do amido nativo, foi exigida alta energia de ativação para obter núcleos de degradação seguidos de sua ramificação; enquanto no amido moído, houve a formação de núcleos de decomposição na segunda etapa capazes de acelerar o processo de oxidação com menos energia de ativação, indicando que as partículas estão mais expostas à degradação térmica devido à diminuição do tamanho das partículas.

Palavras-chave: Amido não convencional. Pseudocereal. Moinho de bolas. Ultrassom. Análise térmica. Cinética não isotermal de amido.

ABSTRACT

Buckwheat (*Fagopyrum esculentum*) is a pseudo cereal and it nutritionally stands out for its high quality of protein and for containing more vitamins and minerals when compared to other cereals. Its seed presents a high content of starch, being an alternative source to supply the global demand for this polymer. The aim of this work was to evaluate the thermal, structural and morphological properties of the common buckwheat seed starch in its native form, modified by milling; ultrasonic treatment and double modification; extracted by the aqueous method. Initially, the native starch was subjected to the treatment with a ball mill and it was observed by the thermogravimetry (TG-DTG) that the ground starch has presented a similar profile of decomposition, dehydration and oxidation of the native sample. By the differential scanning calorimetry (DSC) it was observed that the ground starch was pre-gelatinized. The diffraction pattern wasn't changed, its relative crystallinity decreased significantly, and there was no change in the functional groups present in the starch, according to X-ray powder diffraction (XRD) and Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR), respectively. The granule morphology observed by field emission gun-scanning electron microscopy (FEG-SEM) showed roughness on the surface and decreased mean diameter of the ground starch. Subsequently, the native starch was subjected to an ultrasound treatment at different times. Through TG analyzes, a significant increase in the period of thermal stability could be observed, especially after a longer sonication period. The sonicated samples have showed a decrease in the temperatures and enthalpy gelatinization compared to native starch; while the type A crystalline pattern and the starch functional groups remained unchanged, as observed by the DRX and FTIR analysis, respectively. A substantial change in the morphology of the samples was observed, with formation of pores, depressions and cracks, and they were intensified with the increase of the treatment time. For the double modification, the sonicated samples were submitted to the milling process and it was possible to observe a significant increase in thermal stability. The starch was pre-gelatinized and the relative crystallinity decreased significantly compared to native and sonicated starch. Changes in the surface of the granules, such as cracks, depressions and pores, have been intensified. On the whole, changes in all properties were more intense for the doubly modified starches. The kinetic results provided the kinetic triplet for each stage of mass loss observed in native and ground starch; the particle size distribution has affected the dehydration mechanism, thus, without affecting the activation energy and the similarity of kinetic models and activation energy obtained in the second decomposition step that has confirmed that the physical process used hasn't affected the chemical structure of the starch; in the oxidation of native starch, high activation energy was required to obtain degradation core followed by its branching; while in the ground starch, there was the formation of decomposition cores in the second stage capable of accelerating the oxidation process with less activation energy, indicating that the particles are more exposed to thermal degradation due to decreased particle size.

Keywords: Non-conventional starch. Pseudo cereals. Ball mill. Ultrasound. Thermal analysis. Non-isothermal kinetics starch.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Imagens de trigo mourisco (<i>Fagopyrum esculentum</i>)	20
Figura 2 - MEV/FEG microimagem de corte transversal de semente de trigo mourisco	21
Figura 3 - Estrutura do grânulo de amido de milho.....	26
Figura 4 - Fluxograma da extração aquosa do amido de trigo mourisco	52
Figura 5 - Curvas TG/DTG do amido de trigo mourisco nativo e modificado	61
Figura 6 - Curvas DSC do amido de trigo mourisco nativo e modificado	64
Figura 7 - Difractogramas do amido de trigo mourisco nativo e modificado	67
Figura 8 - Espectros de FTIR do amido de trigo mourisco nativo e modificado	70
Figura 9 - Microimagens MEV/FEG do amido de trigo mourisco nativo e modificado.....	71
Figura 10 - Curvas TG em diferentes razões de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C)	74
Figura 11 - Dependência entre E_{α} versus α obtida por análises de dados TG não isotérmicas	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição proximal ($\text{g } 100\text{g}^{-1}$) dos grãos de trigo mourisco comum	23
Tabela 2 - Composição proximal ($\text{g } 100\text{g}^{-1}$) da farinha de trigo mourisco comum	23
Tabela 3 - Resultados de DSC do amido de trigo mourisco comum em diferentes condições de análise	43
Tabela 4 - Equações cinéticas baseadas em modelos teóricos usadas para análises isotérmicas e não isotérmicas.....	49
Tabela 5 - Condições experimentais e codificação das amostras	54
Tabela 6 - Composição proximal do amido de trigo mourisco nativo	59
Tabela 7 - Resultados TG/DTG do amido de trigo mourisco nativo e modificado.....	62
Tabela 8 - Resultados de DSC do amido de trigo mourisco nativo e modificado.....	66
Tabela 9 - Cristalinidade relativa das amostras de trigo mourisco nativo e modificado.....	68
Tabela 10 - Diâmetro médio (μm) do amido nativo e modificado.....	72
Tabela 11 - Valores de Energia de ativação (E_a), logaritmo do Fator pré-exponencial ($\log A_{-a}$), coeficiente de correlação (R^2), e F experimental* obtidos para cada tipo de reação usando método computacional	76
Tabela 12 - Taxa de degradação máxima (TDM) e Temperatura máxima de degradação (T_{TDM}) obtidos para o amido nativo e moído.....	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$A\alpha$	Fator pré-exponencial
α	Extensão da reação
AOAC	do inglês <i>Association of Official Analytical Chemists</i> : Associação dos Químicos Analíticos Oficiais
β_t	Razão de aquecimento
ΔH	Entalpia de gelatinização
Δm	Perda de massa
ΔT	Intervalo de temperatura
DRX	Difração de Raios X
DSC	do inglês <i>Differential Scanning Calorimetry</i> : Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	do inglês <i>Derivate Thermogravimetry</i> : Termogravimetria Derivada
E_a	Energia de ativação
FAO	do inglês <i>Food and Agriculture Organization</i> : Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura
FEG	do inglês <i>Field Emission Gun</i> : Canhão de Emissão de Campo
FTIR	do inglês <i>Fourier Transform Infrared</i> : Espectroscopia no infravermelho por transformada de <i>Fourier</i>
ICTAC	do inglês <i>International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry</i> : Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
T_C	Temperatura de conclusão
T_0	Temperatura de início
T_p	Temperatura de pico
TG	do inglês <i>Thermogravimetry</i> : Termogravimetria
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa
UNESP	Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
US	Ultrassom
UT	Tratamento ultrassônico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	ESTRUTURA GERAL DO TRABALHO	16
2	OBJETIVOS.....	17
2.1	OBJETIVO GERAL	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
3	REVISÃO DA LITERATURA	18
3.1	TRIGO MOURISCO	18
3.1.1	Aspectos Botânicos e Históricos do Trigo Mourisco.....	18
3.1.2	Estrutura e Morfologia dos Grãos de Trigo Mourisco.....	20
3.1.3	Composição Química e Propriedades Nutricionais do Trigo Mourisco	21
3.2	AMIDO.....	25
3.2.1	Estrutura Química do Amido	26
3.2.2	Semicristalinidade e Morfologia dos Grânulos de Amido.....	28
3.2.3	Modificações Físicas dos Amidos.....	29
3.2.3.1	Modificação física do amido em moinho de bolas.....	30
3.2.3.2	Modificação física do amido por irradiação ultrassônica.....	32
3.3	AMIDO DE TRIGO MOURISCO	35
3.3.1	Extração do Amido de Trigo Mourisco	36
3.3.2	Composição Proximal do Amido de Trigo Mourisco	38
3.3.3	Propriedades Térmicas do Amido de Trigo Mourisco.....	40
3.3.3.1	Termogravimetria	40
3.3.3.2	Calorimetria exploratória diferencial	42
3.3.4	Propriedades Estruturais do Amido de Trigo Mourisco	43
3.3.4.1	Difratometria de raios X pelo método do pó.....	44
3.3.4.2	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.....	45
3.3.5	Propriedades Morfológicas do Amido de Trigo Mourisco	46
3.3.6	Cinética da Degradação Térmica Aplicada ao Amido de Trigo Mourisco com Procedimentos Não Isotermiais.....	47
4	MATERIAL E MÉTODOS	51
4.1	MATERIAL	51
4.2	EXTRAÇÃO AQUOSA DO AMIDO DE TRIGO MOURISCO	51
4.3	CÁLCULO DO RENDIMENTO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO AMIDO	52
4.4	COMPOSIÇÃO PROXIMAL DO AMIDO DE TRIGO MOURISCO.....	52

4.5	TEOR DE AMILOSE	53
4.6	MODIFICAÇÃO FÍSICA.....	53
4.6.1	Moagem em Moinho de Bolas	53
4.6.2	Tratamento Ultrassônico (UT)	54
4.6.3	Dupla Modificação.....	54
4.7	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG).....	55
4.8	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	55
4.9	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X PELO MÉTODO DO PÓ (DRX).....	55
4.10	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	56
4.11	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM EMISSÃO DE CAMPO (MEV/FEG).....	56
4.12	ESTUDO CINÉTICO NÃO ISOTERMAL DO AMIDO DE TRIGO MOURISCO NATIVO E MODIFICADO PELO MOINHO DE BOLAS	56
4.13	ANÁLISE ESTATÍSTICA	57
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO DE TRIGO MOURISCO NATIVO	58
5.1.1	Extração Aquosa e Rendimento do Amido	58
5.1.2	Composição Proximal e Teor de Amilose do Amido de Trigo Mourisco Comum	59
5.2	ANÁLISES TÉRMICAS	60
5.2.1	Termogravimetria (TG/DTG)	60
5.2.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	64
5.3	ANÁLISES ESTRUTURAIS	67
5.3.1	Difratometria de Raios X pelo Método do Pó (DRX)	67
5.3.2	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	69
5.4	ANÁLISE MORFOLÓGICA	71
5.4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)	71
5.5	ESTUDO CINÉTICO DO AMIDO NATIVO E MOÍDO.....	73
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	79
6.1	PERSPECTIVAS FUTURAS	80
	REFERÊNCIAS.....	81
	APÊNDICE A – HISTOGRAMAS DE DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO AMIDO NATIVO E MODIFICADO	96
	APÊNDICE B – DADOS EXPERIMENTAIS E TEÓRICOS DA PERDA DE	

MASSA PARA O AMIDO NATIVO E MOÍDO	98
ANEXO A - ARTIGO PUBLICADO NA REVISTA <i>JOURNAL OF</i> <i>THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY</i>	100

1 INTRODUÇÃO

O trigo mourisco é um pseudocereal que pertence ao gênero *Fagopyrum* da família *Polygonaceae*. As principais espécies utilizadas são o trigo mourisco comum (*Fagopyrum esculentum*) e o tartárico (*Fagopyrum tataricum*). O comum é cultivado e utilizado na Ásia, Europa e América, enquanto o tartárico é principalmente cultivado e consumido na Ásia.

Pesquisas evidenciam que os grãos e a farinha de trigo mourisco têm componentes benéficos para a saúde humana (MIR; RIAR; SINGH, 2018). Nutricionalmente, destaca-se pela elevada qualidade da proteína e por conter vitaminas e minerais em maior quantidade, quando comparado com outros cereais (MOTTA *et al.*, 2016; ŠKROBOT *et al.*, 2019). Além disso, contêm compostos fenólicos com efeitos terapêuticos ao corpo humano (ZHANG *et al.*, 2017) e não contêm glúten (GIMÉNEZ-BASTICIDA; PISKULA; ZIELINSKI, 2015). As sementes de trigo mourisco (*Fagopyrum esculentum*) apresentam alto teor de amido, facilmente extraído do endosperma por processo aquoso, considerado ambientalmente correto.

O amido é a principal fonte de reserva de carboidratos nas plantas e a principal fonte de energia na dieta humana. Os amidos nativos contêm características limitadas, devido a sua incapacidade de suportar algumas condições de processamento, como baixa estabilidade térmica, alta viscosidade e tendência à retrogradação. Dada a sua importância para a indústria, a modificação do amido de trigo mourisco por métodos físicos permite alterar as suas propriedades, potencializando suas características funcionais e/ou desenvolvendo propriedades específicas, como solubilidade, textura, adesão e tolerância às temperaturas de aquecimento usadas em processos industriais.

Os métodos físicos de modificação têm recebido destaque e são valorizados pelo mercado, pois com o aumento do custo da energia e da preocupação com o meio ambiente, as tecnologias sustentáveis, com bom rendimento, qualidade e economia são priorizadas para a modificação do amido. Nesse aspecto, a utilização de metodologias físicas se mostra viável, pois as indústrias que utilizam amido como ingrediente em suas formulações estão em busca de novas tecnologias, além de amidos de fontes não convencionais, os quais têm encorajado novas pesquisas, principalmente com a finalidade de substituir as modificações químicas aplicadas aos amidos.

Nesse contexto, a extração em meio aquoso e as modificações físicas, moagem e irradiação ultrassônica, utilizadas no presente estudo se mostram pertinentes para a utilização pela indústria alimentícia, preocupando-se com questões ambientais, seja para atender à

legislação ou para obter um diferencial de mercado, oferecendo alimentos seguros, e também impactando nos fatores econômicos e financeiros.

O cultivo e o consumo de pseudocereais encontram-se atualmente em expansão como alternativas aos cereais isentos de glúten, como o arroz e o milho. Além disso, com a melhoria da qualidade de vida das pessoas e o crescente número de alimentos processados com amido, aspectos nutricionais, segurança e benefícios à saúde são valorizados na comunidade científica, consumidores e fabricantes de alimentos.

De acordo com dados da *Food and Agriculture Organization* (FAO), o Brasil apresenta uma participação significativa na produção de trigo mourisco mundial, sendo considerado o 7º maior produtor no ranking (FAOSTAT, 2020). O Paraná é um grande produtor desse pseudocereal no Brasil, com produção de 2.155 toneladas no ano de 2017/2018, com uma área de 1.564 hectares. A região dos Campos Gerais/PR é produtora desse trigo e cerca de 130 toneladas foram produzidos no ano de 2018 (PARANÁ, 2020). Atualmente, o foco da produção nacional é a exportação, principalmente para os países da Ásia, que utilizam o grão como alimento (FAEP, 2020).

Diante disso, mesmo que não muito conhecido, o grão tem uma produção nacional e mundial expressiva e já participa de forma considerável como *commodity* comercial. O cultivo pode ser destinado para a obtenção de grãos para a alimentação animal, para cobertura de solo, rotatividade de grãos e alimentação humana. Os custos com sua produção são reduzidos, pois os grãos possuem crescimento acelerado e poucas pragas. Sendo assim, esses fatores tornam seu cultivo viável (AL-SNAFI, 2017; GONÇALVES *et al.*, 2016).

O alto teor de amido nos grãos de trigo mourisco o torna uma promissora fonte, e o tratamento com ultrassom e moinho de bolas nesse amido é pouco explorado na literatura. Diante disso, o presente estudo pode fornecer informações importantes para direcionar o processamento e possíveis aplicações.

O objetivo desse trabalho foi caracterizar o amido de trigo mourisco comum e avaliar as propriedades térmicas, estruturais e morfológicas do amido nativo e após as modificações físicas. Além disso, avaliar o estudo cinético não isotermal do amido nativo e moído.

Dos resultados do estudo, as análises do amido nativo e da modificação com moinho de bolas foram publicadas no periódico *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. A primeira página do artigo encontra-se no Anexo A. Os resultados do experimento em que o amido foi submetido ao tratamento ultrassônico e dupla modificação (irradiação ultrassônica seguida de moagem) foram enviados ao periódico científico *Food Biophysics*.

1.1 ESTRUTURA GERAL DO TRABALHO

O trabalho está estruturado em:

Revisão de literatura sobre o trigo mourisco, propriedades dos amidos, modificações físicas (moagem em moinho de bolas e US). Além disso, apresenta as técnicas utilizadas para extrair o amido e avaliar suas propriedades.

Em seguida, encontram-se os materiais e métodos utilizados para obtenção, caracterização, modificação e avaliação das propriedades do amido de trigo mourisco comum nativo, proveniente da extração aquosa e modificado. Os procedimentos do estudo cinético e os métodos utilizados são apresentados nessa seção.

Por fim, os resultados e discussão da caracterização, modificação física (moinho de bolas, US e dupla modificação) e as análises das propriedades térmicas, estruturais e morfológicas do amido modificado são apresentados. Além do estudo cinético das amostras nativas e moídas.

Finalizando o trabalho, os principais resultados do estudo e suas potenciais aplicações encontram-se agrupadas nas considerações finais e perspectivas futuras, seguidas das referências bibliográficas, dos apêndices e dos anexos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar os efeitos das modificações físicas nas propriedades térmicas, estruturais e morfológicas do amido de trigo mourisco comum (*Fagopyrum esculentum*).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Extrair o amido das sementes de trigo mourisco comum pelo método aquoso;

Caracterizar o amido de trigo mourisco empregando técnicas termoanalíticas, estruturais e morfológicas;

Modificar fisicamente o amido de trigo mourisco pelo processo de moagem, tratamento ultrassônico e dupla modificação (irradiação ultrassônica seguida de moagem);

Analisar os efeitos das modificações físicas isoladas e combinadas, nas propriedades térmicas, estruturais e morfológicas do amido de trigo mourisco;

Avaliar a decomposição térmica do amido de trigo mourisco nativo e moído pelo estudo cinético não isothermal.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 TRIGO MOURISCO

3.1.1 Aspectos Botânicos e Históricos do Trigo Mourisco

O trigo mourisco ou trigo sarraceno é uma planta dicotiledônea, pertencente ao gênero *Fagopyrum* da família *Polygonaceae*. Apesar do nome, não possui parentesco com o trigo comum (*Triticum aestivum* L.), que é uma monocotiledônea pertencente à família *Poaceae* (AL-SNAFI, 2017; HUNG; MAEDA; MORITA, 2009; KATAR; OLGUN; TURAN, 2016). Em outra classificação, é definido como pseudocereal, assim como a quinoa e o amaranto (ALVAREZ-JUBETE; ARENDT; GALLACHER, 2009; JANSSEN *et al.*, 2017; MIR; RIAR; SINGH, 2018; ŠKROBOT *et al.*, 2019).

É originário da China e amplamente cultivado em muitos lugares do mundo, tais como China, Rússia, Ucrânia, França, Estados Unidos, Polônia, Brasil, Cazaquistão, Japão e Lituânia. As duas principais espécies cultivadas são o trigo mourisco comum (*Fagopyrum esculentum*) e o tartárico (*Fagopyrum tataricum*) (AL-SNAFI, 2017; BONAFACCIA; MAROCCHINI; KREFT, 2003; CAI; CORKE; LI, 2004). O trigo mourisco comum é amplamente cultivado e utilizado na Ásia, Europa e Américas, enquanto o tartárico é cultivado e consumido principalmente na Ásia (China, Butão, Nepal e Índia) (BONAFACCIA; MAROCCHINI; KREFT, 2003).

Historicamente, o trigo mourisco foi uma cultura alimentar popular na Europa e na Ásia. Devido à introdução de fertilizantes nitrogenados e à competição com outras culturas como o trigo, a produção diminuiu no século XX (CAWOY *et al.*, 2009). Nos últimos anos, a produção aumentou devido aos vários benefícios à saúde e como potencial fonte de alimento funcional (AHMED *et al.*, 2014; MIR; RIAR; SINGH, 2018). A produção global atingiu 2.905.294 toneladas em 2018, e os principais produtores são a China, Rússia, Ucrânia e França (FAOSTAT, 2020). No Brasil, por volta do início do século 20, o trigo mourisco foi introduzido por imigrantes poloneses, russos e alemães na região sul (SILVA *et al.*, 2002).

De acordo com dados da *Food and Agriculture Organization* (FAO), o Brasil apresenta uma participação significativa na produção de trigo mourisco mundial, sendo considerado o 7º maior produtor no ranking e sua produção no ano de 2018 foi de 66.173 toneladas (FAOSTAT, 2020).

O Paraná é um produtor de trigo mourisco no Brasil. Na safra de 2015/2016, 3.271 hectares de produção geraram 2.798 toneladas do grão. Nos anos de 2017/2018 a produção foi de 2.155 toneladas, com área de 1.564 ha e preço médio de produção (R\$/t) de 717,00 (setecentos e dezessete reais). A região dos Campos Gerais, Paraná, é produtora de trigo mourisco e cerca de 130 toneladas foram produzidas no ano de 2018, com valor bruto de produção de R\$ 94.644,00 (noventa e quatro mil e seiscentos e quarenta e quatro reais) (PARANÁ, 2020). A maior parte da produção de trigo mourisco do Paraná é encaminhada à Protecta®, empresa localizada em Ponta Grossa que fornece todo o pacote tecnológico para o cultivo (sementes e insumos) e garante a compra do produto após a colheita. Atualmente, o foco da produção nacional é a exportação, principalmente para os países da Ásia, que utilizam o grão como alimento (FAEP, 2020).

Segundo Brasil *et al.* (2019), o mercado internacional do trigo mourisco mobilizou no ano de 2017 cerca de 835 milhões de toneladas divididas entre os países exportadores e importadores. Na América do Sul, o Brasil se destaca como exportador do grão. Os números de exportação seguem uma tendência crescente desde o ano de 2017, com exceção de uma pequena queda no ano de 2013. O nível de exportação brasileira chegou ao patamar de 2,5 milhões de toneladas em 2017 e não há importação desde o ano de 2015. Esses dados podem demonstrar que a produção brasileira conseguiu suprir a demanda nacional. Diante disso, mesmo que não muito conhecido, o grão tem uma produção nacional e mundial expressiva e já participa de forma considerável como *commodity* comercial.

O trigo mourisco tem grande adaptabilidade ecológica, e pode crescer em climas adversos e marginais. Requer menos água e menos nutrição do solo do que a maioria das outras culturas (LI; ZHANG, 2001). O seu cultivo apresenta vantagens, como facilidade de plantio, curto período de crescimento (70 a 90 dias), pouca ou nenhuma necessidade do uso de agrotóxicos, armazenamento mais longo sem alterações devido suas propriedades antioxidantes (AL-SNAFI, 2017; BONAFACCIA; MAROCCHINI; KREFT, 2003; JOSHI *et al.*, 2019; KRKOSKOVÁ; MRÁZOVÁ, 2005).

Segundo Ahmed *et al.* (2014), as sementes desse pseudocereal, quando plantadas em solo quente, germinam e emergem em três a quatro dias, no entanto podem crescer bem em lugares com baixa temperatura e baixa precipitação. As plantas crescem rapidamente, produzindo pequenas folhas em forma de coração com caules finos e ocos. A floração começa com três semanas após o plantio e em, aproximadamente, dez dias uma semente em tamanho natural é formada; no entanto, precisa de mais uma ou duas semanas para atingir a

maturidade. Muitas espécies são cultivadas em todo o mundo, mas apenas duas espécies são usadas como alimento ao redor do mundo, o trigo mourisco comum e o tartárico (AL-SNAFI, 2017; CAI; CORKE; LI, 2004; KRKOSKOVÁ; MRÁZOVÁ, 2005).

Pode ser cultivado para obter grãos para alimentação animal, cobertura de solo, rotatividade de grão e, finalmente, alimentação humana, tendo poucos custos com produção, já que essa planta tem crescimento acelerado e poucas pragas, o que torna seu cultivo viável (AL-SNAFI, 2017; GONÇALVES *et al.*, 2016). Para Bonafaccia; Marocchini e Kreft (2003), a vantagem competitiva do trigo mourisco, em relação a outras culturas, está nas suas características agrônômicas superiores.

3.1.2 Estrutura e Morfologia dos Grãos de Trigo Mourisco

De acordo com Hung; Maeda e Morita (2009); Joshi *et al.* (2019) e Cai; Corke e Li (2004), os grãos desse pseudocereal apresentam uma forma incomum, em pirâmide, com um fundo arredondado e, quando maduro, cor castanho-escura. As flores são inflorescências indefinidas brancas, rosa ou amarelas (Figura 1a).

Figura 1 - Imagens de trigo mourisco (*Fagopyrum esculentum*)



Fonte: Adaptado de: Cawoy *et al.* (2009); Izydorczyk *et al.* (2014); Joshi *et al.* (2019); Wijngaard; Renzetti; Arendt (2007).

Nota: (a) Planta (flores brancas do trigo mourisco); (b) Grão de trigo mourisco inteiro (a linha na figura refere-se ao local onde os grãos foram cortados quando seccionados na figura 2); (c) Sementes de trigo mourisco.

O trigo mourisco comum tem aquênios com uma forma de três gumes, triangulares, com 4-9 mm de comprimento (Figura 1b) e peso de 1.000 grãos variando de 15 a 35 g.

Possuem textura macia e levemente crocante e uma fragrância atraente. Suas sementes são largas na base e triangulares em toda a seção transversal. A cor pode variar entre marrom, preta ou cinza/verde-clara e seu tamanho varia de acordo com a sua variedade e condições de cultivo (Figura 1c).

Os grãos são constituídos por sementes verdadeiras, envolvidas por uma casca (pericarpo), a qual possui densidade menor do que a água e este fato permite removê-la facilmente. Em seguida, encontra-se uma camada de aleurona, onde está concentrada a maior parte das proteínas. Possuem endosperma rico em amido e uma camada de aleurona não amilácea, e estão sujeitos à manipulação e processamento similar aos cereais. O embrião é posicionado no centro do endosperma e possui dois cotilédones (Figura 2) (KRKOSKOVÁ; MRÁZOVÁ, 2005; LI; ZHANG, 2001; WIJNGAARD; RENZETTI; ARENDT, 2007).

Figura 2 – MEV/FEG microimagem de corte transversal de semente de trigo mourisco



Fonte: Adaptado de: Wijngaard; Renzetti; Arendt, 2007 e Izydorczyk et al., 2014.

Nota: (H) casca; (S) capa da semente; (A) camada de aleurona; (G) embrião; (E) endosperma amiláceo; (C) cotilédones.

As sementes são geralmente transformadas em vários tipos de farinha, sendo a mais comum a farinha leve, constituída principalmente por endosperma central amiláceo (IZYDORCZYK *et al.*, 2014; KRKOSKOVÁ; MRÁZOVÁ, 2005). Após a colheita, a casca (pericarpo) é removida da semente de trigo mourisco por moagem de impacto (rendimento de aproximadamente 17 a 20 %). Para remover o farelo o grão resultante (ou aquênio intacto) é rolado e o produto é peneirado (a casca fragmentada produz aproximadamente 10 a 24 % de farelo). A farinha resultante (rendimento de aproximadamente 55 a 70 %) é usada em alimentos para consumo humano (BENVENUTI *et al.*, 2012).

3.1.3 Composição Química e Propriedades Nutricionais do Trigo Mourisco

O trigo mourisco contém uma variedade de nutrientes em seus grãos e o conteúdo total depende de diferentes fatores, como espécie, estágio de desenvolvimento ou maturação e meio ambiente. A composição dessa planta apresenta vários componentes, distribuídos nas suas variadas formas (casca, semente, folha, flor e broto) e após processados (farinha, farelo e frações).

De acordo com estudos prévios os grãos são ricos em amido, proteínas, lipídeos, açúcares de baixo peso molecular, ácidos graxos insaturados, vitaminas, fibras alimentares e minerais como ferro, potássio, cobre, manganês, zinco e selênio (AL-SANAFI, 2017; JOSHI *et al.*, 2019; MIR; RIAR; SINGH, 2018). Compostos antioxidantes, fenólicos e polifenólicos também fazem parte da sua composição (AHMED *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2017).

O principal componente das sementes é o amido e pode atingir mais de 70 % do peso seco total (ZHU 2016a), além de ser conhecido por seus altos níveis de amido resistente (SKRABANJA *et al.*, 2001). O amido resistente é considerado um tipo de fibra alimentar com diversos benefícios à saúde, como a redução do risco de câncer de cólon e obesidade. O teor de amido resistente nas farinhas de 18 genótipos variou de 15,1 a 23,07 % (QIN *et al.*, 2010). Gao *et al.* (2020a) estudaram o amido resistente do trigo mourisco, e os resultados das suas propriedades térmicas, estruturais, de pasta e morfológicas indicam potenciais usos como matéria-prima no processamento de alimentos.

Nutricionalmente, destacam-se pela elevada qualidade da proteína, bem equilibrada em termos de composição essencial de aminoácidos, vitaminas e minerais em maior quantidade, quando comparados aos cereais tradicionais (arroz, trigo e milho) e seu alto teor de fibras (ALVAREZ-JUBETE; ARENDT; GALLAGHER, 2009; BONAFACCIA; MAROCCHINI; KREFT, 2003; JOSHI *et al.*, 2019; KATAR; OLGUN; TURAN, 2016; MOTTA *et al.*, 2016).

Considera-se que o grão que norteia este estudo tem maior conteúdo de compostos fenólicos, principalmente a rutina e a quercetina, e maior atividade antioxidante em comparação a outros grãos de cereais e, por isso, tem efeitos curativos em algumas doenças crônicas (ZHANG *et al.*, 2012). É uma alternativa saudável ao trigo comum para pacientes celíacos devido à ausência de glúten (ALVAREZ-JUBETE; ARENDT; GALLAGHER, 2010; COSTANTINI *et al.*, 2014).

Na literatura, o conteúdo proteico relatado dos grãos varia de 11,7 a 18,9 % e o teor de lipídeos de 2,1 a 4,4 % (Tabela 1). Contém vários tipos de vitaminas, incluindo vitaminas B (tiamina, riboflavina e piroxina), ácido ascórbico e tocoferol (ZHU, 2016b).

As variações observadas provavelmente podem ser atribuídas a diferenças nas variedades analisadas, condições climáticas e práticas culturais, além das condições dos experimentos de análise.

Tabela 1 - Composição proximal (g 100g⁻¹) dos grãos de trigo mourisco comum

Autor	Proteína	Lipídeos	Fibra dietética	Amido	Cinzas
(1)	12,3	2,3	10,9	nd	2,1
(2)	11,7	2,9	27,4	55,8	2,2
(3)	12,5	2,1	nd	58,9	2,1
(4)	11,9	2,4	10,3	nd	2,9
(5)	9,2	2,6	nd	71,5	2,1
(6)	13,1	4,4	10,3	55,2	1,9
(7)	12,0	4,0	nd	55,0	2,0

Fonte: Adaptado de: (1) Li; Zhang (2001); (2) Bonafaccia; Marocchini; Kreft, 2003; (3) Alvarez-Jubete; Arendt; Gallacher, 2009; (4) Ratan; Kothiyal, 2011; (5) Liu *et al.* (2015); (6) Motta *et al.* (2016); (7) Al-Safani (2017).

Nota: nd = não determinado.

De acordo com estudos prévios com trigo mourisco, destaca-se que sua farinha pode ser incorporada como ingrediente em formulações alimentícias e o comportamento da sua farinha é semelhante a farinha comum de outros cereais, mas não contém glúten na mesma, além do destaque para sua composição nutricional e prevenção de doenças crônicas (BENVENUTI, 2012; LI; ZHANG, 2010; ROCCHETTIA *et al.*, 2019).

Na farinha, o conteúdo proteico varia de 10,32 a 15,24 % e o teor de lipídeos varia de 2,14 a 3,33 % (Tabela 2) (BONAFACCIA; MAROCCHINI; KREFT, 2003; CONSTANTINI *et al.*, 2014; LI; ZHANG, 2001; MIR; RIAR; SINGH, 2018; QIN *et al.*, 2010; ROCCHETTI *et al.*, 2019; ŠKROBOT *et al.*, 2019).

Tabela 2 - Composição proximal (g 100g⁻¹) da farinha de trigo mourisco comum

Autor	Proteína	Lipídeos	Fibra Dietética	Amido	Cinzas
(1)	10,60	2,34	6,77	78,40	1,82
(2)*	10,32	2,76	nd	73,69	2,17
(3)	12,85	2,14	6,50	nd	2,02
(4)	13,07	2,52	11,94	nd	1,67
(5)	15,24	3,33	nd	nd	nd
(6)	14,82	2,14	nd	78,63	2,05

Fonte: Adaptado de: (1) Bonafaccia; Marocchini; Kreft, 2003; (2) Quin *et al.*, 2010; (3) Constantini *et al.*, 2014; (4) Mir; Riar; Singh (2018); (5) Škrobot *et al.* (2019); (6) Rocchetti *et al.* (2019).

Nota: nd = não determinado; *Valores médios da avaliação de 18 genótipos.

Atualmente vem crescendo o interesse na utilização de pseudocereais, como o trigo mourisco, pois apresenta ausência de glúten, alto teor de proteínas e perfil de aminoácidos essenciais equilibrados (JANSSEN *et al.*, 2017; MOTTA *et al.*, 2016).

Li e Zhang (2010) relatam que existem muitos compostos nutracêuticos em sementes de trigo mourisco e seus subprodutos, como casca, farelo e farinha. Além disso, tornam-se uma fonte promissora para a produção de alimentos funcionais. A farinha pode melhorar diabetes, obesidade, hipertensão, hipercolesterolemia e constipação. Estudos para explorar as suas sementes e a farinha são importantes para atender as novas demandas da sociedade.

Škrobot *et al.* (2019) caracterizaram o perfil de aminoácidos das proteínas de pseudocereais (trigo mourisco, amaranto e quinoa) e do trigo comum. Quando comparados com genótipos de outros cereais, os genótipos de trigo mourisco são ricos em minerais, aminoácidos e ácidos orgânicos e apresentam superioridade em relação ao teor e qualidade das proteínas, devido ao teor de aminoácidos essenciais equilibrado, principalmente a lisina e aminoácidos sulfurados (MOTTA *et al.*, 2016). Em relação à lisina, o aminoácido limitante da maioria das proteínas vegetais dos cereais, o trigo mourisco, amaranto e quinoa possuem quase o dobro do valor recomendado (ŠKROBOT *et al.*, 2019).

Rocchetti *et al.* (2019) encontraram 14,82, 15,68 e 13,93 % do conteúdo de proteínas na farinha para o trigo mourisco, amaranto e quinoa, respectivamente. A farinha de amaranto apresentou superioridade, e a composição do trigo mourisco ficou próxima à relatada por outros autores.

Além disso, existe um interesse considerável nos pseudocereais por seu uso em produtos sem glúten. Evidências recentes demonstram aumento considerável da doença celíaca e de outras doenças relacionadas ao glúten. Portanto, tanto a indústria de alimentos quanto a academia aumentaram seu interesse em pesquisas de novos ingredientes e produtos que atendam a essa demanda (ROCCHETTI *et al.*, 2019).

Por seu apelo funcional e sua composição nutricional, pode ser um componente valioso no desenvolvimento de novos alimentos saudáveis e funcionais (AHMED *et al.*, 2014; CHRISTA; SORAL-ŠMIETANA, 2008; MOLINARI *et al.*, 2018; WIJNGAARD; ARENDT, 2006). É crescente o interesse por parte dos consumidores, das organizações de saúde, da comunidade médica e indústria alimentícia pela busca na melhoria da saúde por meio da alimentação (GUL; SINGH; JABEEN, 2016; MIR; RIAR; SINGH, 2018). Nesse sentido, estudos evidenciam os riscos de dietas inadequadas como fator de risco para o desenvolvimento de doenças crônicas não transmissíveis (MICHA *et al.*, 2017) e o consumo

regular de produtos com pseudocereais possuem correlação positiva com a redução de tais doenças (JONES, 2006).

3.2 AMIDO

Considerado fonte essencial de energia na dieta humana, o amido é um polímero natural, abundante, barato, disponível, renovável e biodegradável, com aplicações estabelecidas na indústria alimentícia, papelreira, química, farmacêutica e têxtil (HORNUNG *et al.*, 2017a; LIU *et al.*, 2017; QIN *et al.*, 2016; WATERSCHOOT *et al.*, 2015). É a principal fonte de carbono e reserva de energia das plantas e o segundo biopolímero mais abundante existente na natureza. Pode ser encontrado em cereais, pseudocereais, raízes, sementes, tubérculos, folhas, flores, frutos imaturos, caules e pólen, apresentando-se como grânulos semicristalinos, de diferentes formas e composição (AI; JANE, 2015; COPELAND *et al.*, 2009; SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015). Pode contribuir com as características das propriedades nos alimentos e também ser adicionado como um ingrediente funcional em produtos formulados (ELIASON *et al.*, 2013; FUENTES *et al.*, 2016; SCHIRMER *et al.*, 2013).

O que diferencia o amido da maioria dos carboidratos é o fato de ocorrer na natureza na forma de grânulos. Os principais componentes dos grânulos de amido são a amilose e a amilopectina. Proteínas, lipídeos e minerais podem ser encontrados em quantidades menores (AI; JANE, 2015; COPELAND *et al.*, 2009; PÉREZ; BERTOFT, 2010). A característica da estrutura granular, a proporção entre amilose e amilopectina e a composição molecular determinam as diferentes propriedades funcionais do amido, como: cristalinidade, polimorfismo, digestibilidade, comportamentos térmicos, de pasta, susceptibilidade para a gelatinização e/ou hidrólise, entre outros (ALTAN; MCCARTHY; MASKAN, 2009; TESTER; KARKALAS; QI, 2004; VAMADEVAN; BERTOFT, 2015). Essas propriedades são de considerável importância para as diversas aplicações de amido.

Na indústria alimentícia é empregado como ingrediente em diversas aplicações, como agentes de adesão, função ligante, filme de cobertura, reforçador de espuma, geleificante, vitrificante, retentor de umidade, estabilizante, texturizante e espessante (ZHOU *et al.*, 2017).

Segundo Sindhu e Khatkar (2018), uma característica elementar de amidos de diferentes origens é sua estrutura granular e molecular que afetam suas propriedades físico-químicas e funcionais. No entanto, a funcionalidade desejada e as propriedades físico-

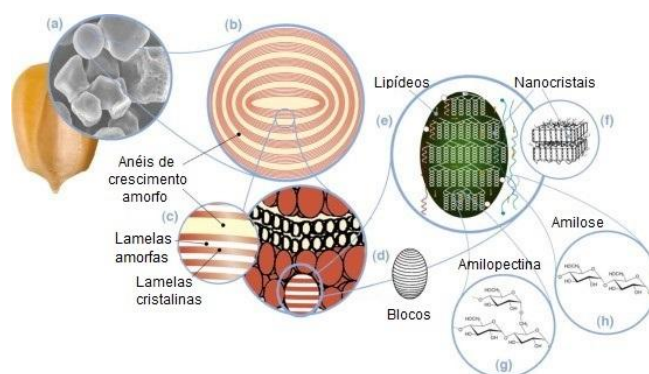
químicas únicas necessárias para os produtos alimentares raramente são satisfeitas pelos amidos nativos. Assim, o amido nativo é geralmente modificado por meio de métodos químicos, físicos e biológicos para melhorar suas propriedades (KAUR; GILL, 2019). Os métodos contemporâneos de modificação do amido são métodos físicos ecologicamente aceitáveis e que não criam subprodutos prejudiciais.

3.2.1 Estrutura Química do Amido

A estrutura e a função do amido são áreas muito ativas de pesquisa as quais foram objeto de várias revisões (ELIASSON *et al.*, 2013; PÉREZ; BERTOFT, 2010; VAMADEVAN; BERTOFT, 2015; WANG; COPELAND, 2015; ZHU, 2018). O amido distingue-se entre os carboidratos por ocorrer naturalmente em partículas denominadas grânulos, os quais são sintetizados em uma ampla variedade de tecidos e dentro de muitas espécies vegetais (ELIASON, 2004).

O amido pode ser classificado como homopolissacarídeo e é composto de anéis de crescimento formados a partir do hilo ou *hilum* (120-500 nm), que contêm blocos (20-50 nm) estruturados por unidades de glucose anidra, que se alternam entre arranjos de forma linear (amilose – AM) ou ramificada (amilopectina – AP), constituindo as lamelas (9-10 nm), tornando o amido nativo um polímero semicristalino com graus variados de cristalinidade (LE CORRE; ANGELLIER-COUSSY, 2014). A cristalinidade é atribuída principalmente ao componente amilopectina, enquanto as regiões amorfas são representadas principalmente pela amilose (TESTER; KARKALAS; QI, 2004; VAMADEVAN; BERTOFT, 2015). Embora a forma básica do amido seja apenas um monômero de glicose, sua estrutura é complexa e possui escalas múltiplas (Figura 3).

Figura 3 - Estrutura do grânulo de amido de milho



Fonte: Adaptado de: Le Corre; Angellier-Coussy, 2014.

A amilose e a amilopectina são os principais constituintes dos amidos, representando de 98 a 99 % do peso seco. Dependendo da fonte, o amido geralmente consiste em 20 a 30 % de amilose e 70 a 80 % de amilopectina. Amidos cerosos possuem menos de 10 % de amilose e com alto teor de amilose mais que 40 % (SCHIRMER *et al.*, 2013). Diferentes funções no grânulo de amido são observadas entre a amilose e a amilopectina, sendo que esta é solúvel em água, produz géis maleáveis e filmes fracos, enquanto a amilopectina apresenta maior tendência à retrogradação, produz géis firmes e filmes resistentes (PÉREZ; BERTOFT, 2010; TESTER; KARKALAS; QI, 2004).

A amilose é um polissacarídeo essencialmente linear (Figura 3h) formada por unidades D-glicoses unidas entre si por ligações glicosídicas α -1,4, sendo ligeiramente ramificada por ligações α -1,6 (AI; JANE, 2015; BULÉON *et al.*, 1998). Difere em tamanho e estrutura, dependendo da origem botânica. Apresenta massa molecular 1×10^5 a 10^6 g mol⁻¹, grau de polimerização (do inglês, *degree of polymerization* – DP) entre 324-4920, com cerca de 9 a 20 pontos de ramificações com comprimento de cadeia (do inglês, *chain-length* – CL) entre 4 e 100 unidades de glicose. A molécula de amilose apresenta estrutura helicoidal, formada por pontes de hidrogênio entre os radicais hidroxila das moléculas de glicose (PÉREZ; BERTOFT, 2010; TESTER; KARKALAS; QI, 2004).

A amilopectina é uma molécula amplamente ramificada (Figura 3g), constituída por cadeias curtas de unidades D-glicose com ligações α -1,4, com 25 a 30 unidades de glicose cada, ligadas de 5 a 6 % nos pontos de ramificação por ligações α -1,6, constituindo uma estrutura altamente ramificada (BULÉON, *et al.*, 1998). Apresenta massa molecular 10^7 a 10^9 g mol⁻¹, grau de polimerização tipicamente entre 9600-15900 e valores de CL de 17 a 24. A amilopectina é constituída por 10 a 500 mil unidades de glicose, sendo uma das maiores moléculas encontradas na natureza. Em comum com a amilose, o tamanho molecular, forma, estrutura e polidispersão da molécula variam com a origem botânica (AI; JANE, 2015; DENARDIN; SILVA, 2009; TESTER; KARKALAS; QI, 2004).

A distribuição do comprimento das cadeias laterais e a estrutura interna da amilopectina podem ter impactos significativos nas propriedades físico-químicas do amido (LI; ZHU, 2017). A estrutura química e as propriedades funcionais do amido estão diretamente relacionadas a essa macromolécula (PERONI; ROCHA; FRANCO, 2006). Além disso, pesquisas recentes apontam progressos nos estudos da estrutura da amilopectina. Ao contrário do modelo de cluster mais tradicional, o modelo principal da amilopectina é baseado em novas descobertas obtidas diretamente em α -dextrinas isoladas. Essas dextrinas, que

primeiro se acreditava serem aglomerados no significado tradicional, resultaram no novo conceito estrutural, que explica satisfatoriamente muitas das propriedades dos grânulos de amido (BERTOFT, 2017; ZHU, 2018).

Além destes componentes majoritários, outros compostos podem ser encontrados na estrutura do amido, como lipídeos, proteínas, minerais (cálcio, potássio, magnésio, fósforo, sódio), aminoácidos e ácidos nucleicos. Sendo seu conteúdo influenciado pelo método de extração, grau de purificação e fonte botânica de origem (DUFRESNE, 2014; PEREZ; BERTOFT, 2010). Dependendo do teor encontrado, estes compostos podem alterar as propriedades do amido.

3.2.2 Semicristalinidade e Morfologia dos Grânulos de Amido

A amilose e a amilopectina podem ser dispostas em uma estrutura semicristalina, formando uma matriz de grânulos de amido com material amorfo e cristalino alternado, que é conhecido como anéis de crescimento em amido vegetal superior (WANG; COPELAND, 2015), tornando o amido nativo um polímero semicristalino com graus variados de cristalinidade. A cristalinidade é atribuída principalmente ao componente amilopectina do amido, enquanto as regiões amorfas são representadas principalmente pela amilose (BERTOFT, 2017).

A cristalinidade dos grânulos de amido pode ser nomeada pelo padrão de difração de raios X. Difere entre amidos de cereais (tipo A), amidos de tubérculos e de alta amilose (tipo B) e amidos de leguminosas (tipo C), as quais têm sua classificação baseada em variações no teor de água, origem botânica e na configuração de empacotamento de duplas hélices da amilopectina (DENARDIN; SILVA, 2009; ELIASSON *et al.*, 2013). Uma quarta categoria é o tipo V, observado durante a formação de complexos entre amilose e uma molécula complexante (iodo, álcoois, ciclo-hexano, ácidos graxos) (DUFRESNE, 2014).

O tamanho e a morfologia dos grânulos de amido variam consideravelmente entre espécies de plantas. Variações no tamanho do grânulo (1-100 μm de diâmetro), forma (poligonal, esférica, lenticular), distribuição de tamanho (uni ou bimodal), estrutura e composição (umidade, lipídeos, proteínas, conteúdo mineral) refletem a origem botânica dos amidos e suas propriedades funcionais (COPELAND *et al.*, 2009; SINGH *et al.*, 2003; TESTER; KARKALAS; QI, 2004).

Para uma melhor utilização do amido é fundamental o entendimento da composição e das bases estruturais que estão diretamente relacionadas às propriedades físico-químicas do

amido (ZHU, 2018). A estrutura do amido pode determinar também suas propriedades funcionais, e as funcionalidades afetam a aplicação do amido pela indústria (ZIA-UD-DIN; XIONG; FEI, 2017).

3.2.3 Modificações Físicas dos Amidos

O amido de cada fonte é de natureza única, com características diferentes que determinam sua adequação a uma aplicação específica. Contudo, os amidos nativos possuem certas limitações para muitas aplicações devido a sua incapacidade de suportar as condições de processamento (SINDHU; DEVI; KHATKAR, 2019).

A maioria dos amidos nativos apresenta insolubilidade na água e no solvente orgânico, tendência à retrogradação, alta viscosidade mesmo em baixas concentrações e instabilidade em relação a mudanças de temperatura, pH e forças de cisalhamento (ALCÁZAR-ALAY; MEIRELES, 2015; HAN; SHI; SUN, 2020; LE CORRE; ANGELLIER-COUSSY, 2014). Para superar essas desvantagens e adaptá-las a aplicações industriais mais amplas, um número significativo de estudos foi realizado para explorar técnicas de modificação de amido nas últimas décadas, como observado nas revisões de Alcázar-Alay e Meireles (2015), Bemiller e Huber (2015), Singh; Kaur e McCarthy (2007) e Zi-Ud-Din; Xiong e Fei (2017).

O propósito da modificação do amido é melhorar suas características funcionais e desenvolver propriedades específicas, como solubilidade, textura, adesão e tolerância às temperaturas de aquecimento usadas em processos industriais (ALCÁZAR-ALAY; MEIRELES, 2015; LIU; GU; HONG *et al.*, 2017; SINDHU; DEVI; KHATKAR, 2019).

Modificações físicas, biológicas e químicas são os três principais métodos de modificação, que podem alterar significativamente as propriedades funcionais do amido (BET *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2017; MARTINS *et al.*, 2020; THOMAZ *et al.*, 2019).

Atualmente, as modificações físicas estão ganhando importância nas indústrias devido ao uso limitado de agentes químicos e menor desperdício, contribuindo com o meio ambiente (KAUR; GILL, 2019). Além disso, o produto amiláceo não precisa ser rotulado em alimentos como amido modificado e pode ser usado em muitas aplicações industriais. Segundo Bemiller e Huber (2015), as modificações físicas de amido envolvem apenas alterações nos arranjos de empacotamento das moléculas de polímero de amido nos grânulos e nas estruturas gerais dos grânulos de amido, mas essas alterações podem ter impactos significativos nas propriedades funcionais do amido.

O mercado de amidos modificados está em ampla ascensão; estima-se que o investimento seja de US\$ 12,41 bilhões até o ano de 2022. No ano de 2017, o crescimento foi de 4,1 % (MONROY; RIVERO; GARCÍA, 2018). Diversos estudos recentes foram realizados utilizando métodos físicos para modificação de amidos, de forma isolada ou combinada (duplamente modificado), como tratamento hidrotérmico (HMT), tratamento ultrassônico (UT) e moagem (BET *et al.*, 2018; MARTINS *et al.*, 2020; OLIVEIRA *et al.*, 2018; SHINDU; DEVI; KHATKAR, 2019; THOMAZ *et al.*, 2019).

Neste trabalho serão destacadas as modificações físicas do amido pelo processo de moagem e tratamento ultrassônico.

3.2.3.1 Modificação física do amido em moinho de bolas

Os métodos mecanoquímicos oferecem maior sustentabilidade, assumindo o uso de menor energia, menor desperdício e ausência ou utilização reduzida de solventes, além do aprimoramento da seletividade (JAMES *et al.*, 2012).

Segundo James *et al.* (2012), o termo mecanoquímico é frequentemente usado em um amplo sentido: refere-se a reações, normalmente de sólidos, induzidas pela entrada de energia mecânica, como por moagem em moinhos de bolas. Moagem é um termo geral que descreve a ação mecânica de superfícies duras em um material, normalmente para quebrá-lo e reduzir seu tamanho de partícula. Portanto, pode se referir a métodos manuais (almofariz e pilão) ou a métodos não manuais, como moagem de bolas ou extrusão.

O tratamento com moinho de bolas é um método físico de modificação de amido, considerado econômico e ecologicamente correto e refere-se ao uso de atrito, colisão, impacto, cisalhamento ou outras ações mecânicas (HUANG *et al.*, 2007; LIU *et al.*, 2011). Embora seja considerado um tratamento não térmico, as alterações nas estruturas granulares e/ou moleculares do amido, provavelmente são resultado de energia mecânica e térmica, gerada pelas temperaturas relativamente altas produzidas no ponto de impacto entre as bolas e os grânulos de amido (BEMILLER; HUBER, 2015).

A moagem resulta em grânulos não danificados, vários tipos de grânulos danificados e fragmentos de grânulos danificados, em diferentes graus, dependendo da fonte do amido, tempo e frequência do processo (BEMILLER; HUBER, 2015). Além de danos visíveis aos grânulos, mudanças gradativas na morfologia, estrutura cristalina, solubilidade em água e características térmicas dos amidos podem modular as funcionalidades do amido e expandir

suas aplicações (DHITAL; SHRESTHA; GIDLEY, 2010; GONZÁLEZ; LOUBES; TOLABA, 2018; HUANG *et al.*, 2008; LIU *et al.*, 2011; MORAES; ALVES; FRANCO, 2013; TAN *et al.*, 2015).

Durante esse processo, ocorrem alterações na estrutura semicristalina do amido, aumentando as regiões amorfas devido à perda do domínio cristalino e duplas hélices (HUANG *et al.* 2008; LIU *et al.*, 2011). Cavallini e Franco (2010) explicam que o moinho de bolas pode induzir a gelatinização parcial do amido, com resultados semelhantes aos causados pelo aquecimento. Os amidos pré-gelatinizados são formados por grânulos danificados, solúveis em água à temperatura ambiente e com desordem cristalina, pois durante esse processo pode ocorrer a despolimerização ou fragmentação de moléculas de amido (MORAES; ALVES; FRANCO, 2013; ROA *et al.*, 2014a).

A morfologia dos grânulos de amido sofrem alterações relacionadas à diminuição do tamanho, aumento da área superficial, formação de fissuras e cavidades e aumento da porosidade (CAVALLINI; FRANCO, 2010; HE *et al.*, 2014; MORAES; ALVES; FRANCO, 2013), juntamente com as outras alterações do tratamento como o aumento da solubilidade e digestibilidade (HE *et al.*, 2014), redução da temperatura de pasta e do pico de viscosidade (ZHANG *et al.*, 2015).

Estudos recentes utilizando métodos de moagem em amidos avaliaram as mudanças nas propriedades físico-químicas, térmicas, aspectos morfológicos, dentre outros, enfatizando as vantagens desse método para ampliar a utilização em diferentes fontes de amido (BENINCA *et al.*, 2020; GONZÁLEZ; LOUBES; TOLABA, 2018; OLIVEIRA *et al.*, 2018).

Beninca *et al.* (2020) estudaram a moagem de amidos de milho e de pinhão, nativos e fosfatados com tripolifosfato de sódio, por 30 min em uma frequência de 30 Hz. Após, as amostras nativas e fosfatadas foram submetidas ao processo, e o efeito desses tratamentos nas propriedades dos amidos foi verificado. O tratamento com moinho de bolas promoveu redução do teor de fósforo e sódio nas amostras nativas e fosfatadas. A dupla modificação, ou seja, a fosfatação seguida de moagem promoveu alterações mais intensas nas propriedades térmicas, estruturais e morfológicas dos amidos.

González, Loubes e Taloba (2018) estudaram o amido de arroz modificado em um moinho planetário, que pode reduzir significativamente o tempo de processamento em comparação com a moagem de bolas tradicional. Os efeitos da energia desse método nas propriedades físico-químicas e propriedades funcionais foram investigados. Os resultados

apontam diminuição do tamanho de partículas, grau de cristalinidade e entalpia de gelatinização com o aumento da referida energia.

Oliveira *et al.* (2018) avaliaram os amidos de gengibre e inhame submetidos à moagem em diferentes tempos (20, 30, 40 min) e frequência constante de 30 Hz. Após o tratamento, foi observado um aumento na estabilidade térmica dos amidos de gengibre e inhame com o aumento do tempo do processo. Foi identificada uma diminuição nos parâmetros de gelatinização para duas fontes de amidos moídos e uma diminuição no tamanho de ambos os grânulos de amido, com o aparecimento de fissuras e rugosidade na superfície, principalmente em tempos mais altos. O grau de cristalinidade relativa diminuiu com a maior exposição ao moinho de bolas, refletindo em um estado amorfo, embora o padrão de difração não tenha mudado para os dois amidos.

3.2.3.2 Modificação física do amido por irradiação ultrassônica

O ultrassom (US) compreende ondas sonoras com frequência acima da gama auditiva (>15-20 kHz) (MONROY; RIVERO; GARCÍA, 2018). O tratamento por irradiação ultrassônica é um método físico, geralmente aplicado para modificação de polissacarídeos (KIM *et al.*, 2013; HU; LI; ZHENG, 2019; ZHENG *et al.*, 2013). É um processo amplamente valorizado no mercado e que apresenta várias vantagens em termos de qualidade e maior seletividade, aplicação limitada de produtos químicos e menor tempo de processamento, sendo considerado como um processamento ecológico (KAUR; GILL, 2019). Além de ser um tratamento físico, é um tratamento não térmico, o que é de grande interesse para aplicações em produtos termicamente sensíveis (PATIST; BATES, 2008; ZHU, 2015).

Em amidos, o tratamento por irradiação ultrassônica vem sendo aplicado como processo de modificação física e espera-se um crescimento ainda maior no mercado de amidos modificados (MONROY; RIVERO; GARCÍA, 2018).

Durante a sonicação de compostos, os seguintes fenômenos físicos e químicos podem estar envolvidos: agitação, vibração, pressão, cavitação, ondas de choque, cisalhamento, fluxo acústico e formação de radicais (ASHOKKUMAR, 2015). Dentre os efeitos desse tratamento para modificação de amidos, destacam-se os fenômenos de cavitação e formação de radicais livres, esse último relacionado a altas frequências empregadas no tratamento.

Na irradiação ultrassônica, em sistemas líquidos e suspensões, ocorre alternância de compressão (pressão positiva) e rarefação (pressão negativa) nas ondas, podendo ocorrer um

fenômeno chamado cavitação, que se refere à nucleação, crescimento e colapso rápido de bolhas, liberando grande quantidade de energia para os grânulos de amido, aumentando a pressão e a temperatura do sistema (ZHU, 2015).

No mecanismo de formação de radicais livres, as moléculas de água apresentam alta pressão de vapor, podendo penetrar nas cavidades do amido, e ao sofrerem o colapso pode ocorrer a cisão homolítica de ligações O-H (sonólise), resultando na formação de radicais H e OH, que podem se combinar produzindo água ou sofrerem arranjos produzindo H₂ e H₂O₂ (BORGES; KORN, 2002). Degradação do polímero de amido e alterações químicas podem ocorrer durante esse processo (MONROY, RIVERO; GARCÍA, 2018).

Esta combinação de fatores é capaz de perturbar a estrutura vegetal pelas implosões, turbulência a nível microscópico, colisões entre partículas e cisalhamento, em paralelo à difusão da água que rompe a estrutura cristalina, no caso de amidos. É possível promover alterações na viscosidade, redução do peso molecular e a inativação de enzimas e bactérias pela intensidade da cavitação e o aparecimento dos radicais livres (JAMBRAK *et al.*, 2010).

A modificação por irradiação ultrassônica promove alterações nas características nativas do amido, como o aparecimento de danos (poros, canais, fissuras) na superfície do grânulo (SUJKA, 2017) e redução do peso molecular (YU *et al.*, 2013). Portanto, as mudanças estruturais ocasionadas pelo tratamento ultrassônico podem afetar as propriedades físico-químicas do amido. Novas características como aumento do poder de inchamento e solubilidade (KAUR; GILL, 2019), diminuição da viscosidade, entalpia de gelatinização e cristalinidade (FALSAFI *et al.*, 2019; HUANG *et al.*, 2007; JAMBRAK *et al.*, 2010; LUO *et al.*, 2008), formação de moléculas de cadeia curta e açúcares redutores podem ser observadas em amidos tratados por US (ZHU, 2015).

Essas alterações dependem de vários fatores, como potência, frequência, tempo, temperatura, fonte botânica, concentração da suspensão, composição dos gases na atmosfera e estrutura do amido (KAUR; GILL 2019).

Ao analisar fontes botânicas diferentes, o tipo e a estrutura do amido afetam o nível de sua suscetibilidade ao tratamento com US. Por exemplo, para as mesmas condições de sonicação, as rachaduras e depressões nas superfícies granulares do amido de batata e de trigo foram mais profundas que amidos de arroz e milho (SUJKA; JAMROZ, 2013). Além disso, alterações nos parâmetros e condições gerais do tratamento com sonicação (frequência, potência e tempo) apresentam efeitos diferentes na microestrutura e propriedades dos amidos. Em outro exemplo, suspensões de amido sonicadas sob as mesmas condições, porém com

maiores frequências, apresentam o mesmo comportamento de pasta que suspensões de amido não submetidas ao US (ZHU, 2015). Já a combinação de duas frequências causa maior impacto sobre os grânulos de amido, uma vez que podem aumentar a ocorrência da cavitação (HU *et al.*, 2015).

Estudos recentes com diversificados parâmetros experimentais avaliaram os efeitos da modificação com irradiação ultrassônica em amidos de diferentes origens botânicas, tais como: taro (MARTINS *et al.*, 2020), arroz (YANG *et al.*, 2019), aveia (FALSAFI *et al.*, 2019) e batata e milho (HU; LI; ZHENG, 2019).

Martins *et al.* (2020) utilizaram o US do tipo sonda com diferentes amplitudes (40, 50 e 60 %) para modificar o amido de taro roxo e avaliaram suas propriedades térmicas, de pasta, estrutural e morfológica. As amostras sonicadas apresentaram aumento na estabilidade térmica, diminuição das temperaturas de gelatinização e grau de cristalinidade relativa. Além disso, aumento no pico e nas viscosidades finais e diminuição na temperatura de pasta foram observados no estudo.

Yang *et al.* (2019) estudaram o amido de arroz com diferentes níveis de potência ultrassônica (150, 300, 450 e 600 W) a 25 °C por 20 min. No geral, os tratamentos controlados por US modificaram predominantemente a morfologia e a propriedade física do amido de arroz em vez da estrutura fina. Fissuras e poros na superfície do grânulo foram observados no amido tratado. As propriedades térmicas e de pasta foram modificadas após irradiação ultrassônica. Destaca-se que a entalpia de gelatinização (ΔH) foi diminuída com o tempo em amostras tratadas por US de baixa potência, enquanto um aumento acentuado para amostras ultrassônicas de alta potência (450 e 600 W).

No estudo de Falsafi *et al.* (2019), os grânulos de amido de aveia foram submetidos a tratamento por US com diferentes parâmetros experimentais, tais como: banhos de US e sonda, potências (150, 250 e 350 W) e intensidade de US (5, 39, 48, 63 Wcm^{-2}), além de tempos diferenciados (10 e 20 min). O tratamento com US aumentou o teor de amilose, poder de intumescimento, solubilidade e capacidade de retenção de lipídeos. Uma diminuição no grau de cristalinidade, bem como na entalpia de gelatinização, demonstrou que as estruturas cristalinas dos grânulos de amido de aveia foram parcialmente destruídas, enquanto o padrão cristalino tipo A permaneceu inalterado.

Hu, Li e Zheng (2019) aplicaram a sonicação com frequência única (40 kHz) e dupla (40 kHz + 80 kHz) em amidos de batata (grânulos grandes) e amido de milho (grânulos pequenos) com diferentes temperaturas (25 °C e 60 °C). Os principais resultados indicaram

que a dupla frequência foi mais eficaz na modificação do que a frequência única, independentemente do tamanho de grânulos de amido e em alta temperatura (60 ° C) reduziu o poder de inchamento dos amidos.

Portanto, a modificação do amido é um processo importante, usado para melhorar as propriedades funcionais e ampliar suas possíveis aplicações industriais. A aplicação do tratamento ultrassônico (UT) e da moagem no amido de trigo mourisco é pouco explorada na literatura, tampouco com a extração aquosa desse amido, objetivo deste trabalho.

3.3 AMIDO DE TRIGO MOURISCO

A crescente demanda por amido aumentou o interesse na busca de fontes não convencionais. O alto teor de amido nos grãos do trigo mourisco o torna uma promissora fonte. Compreender as propriedades físico-químicas, térmicas, estruturais e morfológicas desse amido nativo e modificado pode apresentar informações importantes para direcionar o processamento e a melhor aplicação.

O amido é o principal componente das sementes de trigo mourisco e pode atingir mais de 70 % em base seca (ZHU, 2016b). O tamanho dos grânulos de amido desse pseudocereal pode variar de 2,0-14 μm , com um valor médio de 6-7 μm e um teor de amilose variando entre 20 a 28 %, semelhante ao dos cereais. Os grânulos de amido são irregulares, como poligonais e esféricos, apresentam padrão de cristalinidade tipo A (LI *et al.*, 2014; GAO *et al.*, 2016; SCHIRMER *et al.*, 2013; ZHU, 2016a). O grau de cristalinidade do amido nativo varia de 14,96 % (SINDHU; KHATKAR, 2018); 24,9 % (ZHOU *et al.*, 2009); 38,0 %; (LI *et al.*, 2014), 38,31 e 51,3 % (QIAN; KUHN, 1999a).

As frações de amilopectina de cadeia longa apresentam-se em uma quantidade substancial de 12 a 13 %; característica importante deste pseudocereal, que se relacionam às propriedades funcionais. A temperatura de gelatinização varia entre 61-65 °C, entalpia de 7,8 a 15,3 J g⁻¹ e possui alta viscosidade de pasta (LI *et al.*, 2014; SINDHU; KHATKAR, 2018; ZHU, 2016b). Além dos carboidratos, o amido de trigo mourisco pode conter pequenos teores de componentes menores, tais como proteínas (0,3 a 1,30 %), lipídeos (0,05 a 1,7 %), fibra, minerais e cinzas (0,1 a 1,47 %), que podem afetar suas propriedades (ZHU, 2016b).

As variações podem ser atribuídas à genética do trigo mourisco e às condições de crescimento, bem como aos métodos de extração e análise (GAO *et al.*, 2016; YOSHIMOTO *et al.*, 2004; SINDHU; KHATKAR, 2018; ZHU, 2016b).

O amido do trigo mourisco tem um grande potencial para utilização em vários alimentos e usos não alimentares, devido às características da sua estrutura e propriedades funcionais (ZHU, 2016a). Suas características são semelhantes a outros cereais que são utilizados em larga escala pela indústria; entre eles, o trigo comum (BERTOFT, 2017; SCHIRMER *et al.*, 2013; WATERSCHOOT *et al.*, 2015).

3.3.1 Extração do Amido de Trigo Mourisco

A extração dos amidos pode acontecer por vários processos isolados ou combinados, de acordo com a fonte botânica e a finalidade de uso, resultando em rendimentos e composição variada. As principais etapas desse processo são fragmentação anatômica, quebra celular e separação/purificação. Os tratamentos químicos e/ou enzimáticos podem ser utilizados para acelerar o isolamento e purificação do amido (CORREIA; BEIRÃO-DACOSTA, 2010). No entanto, a extração aquosa preserva as características nativas dos amidos e colabora com o meio ambiente (BET *et al.*, 2019).

O processo de extração do amido estudado inicia-se a partir do descascamento da semente. A casca do trigo mourisco tem uma densidade menor do que a água e este fato permite removê-la facilmente (LI; ZHANG, 2001). A dureza da casca depende da espécie do trigo mourisco.

O amido é o principal componente das sementes desse pseudocereal e o seu teor pode variar de 54,5 a 90,9 % em base seca, a partir dos grãos ou sementes descascadas (CHRISTA; SORAL-ŚMIETANA; LEWANDOWICZ, 2009; HUNG; MAEDA; MORITA, 2009; LI *et al.*, 2014). Seu amido é branco e inodoro (ZHOU *et al.*, 2009).

Diversos estudos utilizaram o processo de moagem a úmido para isolar o amido de trigo mourisco. Os grãos são mergulhados durante a noite em solução aquosa, que pode conter pequenas quantidades de produtos químicos. Posteriormente, são moídos em moinho ou liquidificador de alta potência e a pasta resultante é peneirada e lavada com água para remover os materiais fibrosos (ZHU, 2016a).

Em outra possibilidade, as sementes são moídas a seco e a farinha resultante é embebida em solução aquosa que pode ou não conter produtos químicos em baixa concentração. Diferentes proporções para a relação polpa:água são utilizadas nos trabalhos para extração do amido, tais como 1:3, 1:4 e 1:6, em tempos de trituração variados (BET *et al.*, 2019; CHRISTA; SORAL-ŚMIETANA; LEWANDOWICZ, 2009; SINDHU; DEVI; KHATKAR, 2019).

Após agitação, a polpa é filtrada com malhas que variam de 150 a 350 *mesh*. O filtrado pode ser ressuspensão em água e filtrado novamente, para otimizar a extração. O passo de lavagem é repetido para remover ainda mais a proteína e outras impurezas. O processo de maceração/lavagem pode envolver solução alcalina (por exemplo, NaOH a 0,1 %) para facilitar a separação de outros componentes do amido (CHRISTA; SORAL-ŠMIETANA; LEWANDOWICZ, 2009; LI *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2015; SINDHU; KHATKAR, 2016a; XIAO *et al.*, 2017; ZHOU *et al.*, 2009). A torta resultante é então descartada.

O filtrado pode ser mantido em repouso sob refrigeração (4 °C) em tempos diferentes (30 min a uma noite toda) para decantação do amido. O precipitado é centrifugado em diferentes condições tais como 3.000 rpm por 10 min (LIU *et al.*, 2015), 8.000 rpm por 20 min (SINDHU; KHATKAR, 2016a; 2018) ou 4.000 rpm por 10 min (LI *et al.*, 2014). Para favorecer a separação, o processo pode ocorrer em temperatura de refrigeração, de 4 a 15 °C.

Após a centrifugação e descarte do sobrenadante, a camada de proteína no topo do sedimento é removida e o amido decantado é então desidratado. O processo de desidratação ocorre, geralmente, em estufa com ou sem circulação de ar forçado, em condições que variam de 40 °C a 45 °C por 12 h ou 24 h (LI *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2015; XIAO *et al.*, 2017). Xiao *et al.* (2017) e Li *et al.* (2014) lavaram o amido de trigo mourisco com água destilada por três vezes e o secaram à temperatura de 45 °C. Já Sindhu; Devi e Khatkar (2019) lavaram a suspensão de amido com etanol uma vez em repetidas etapas de lavagem para remoção de lipídeos. O amido foi seco a menos de 40 °C por 10 a 12 h em forno de ar quente.

Quian e Kuhn (1999a) isolaram o amido de trigo mourisco deixando os grãos descascados em solução aquosa em temperatura ambiente durante a noite, seguida de homogeneização com um liquidificador doméstico. Posteriormente, as pastas foram peneiradas com uma série de peneiras, a última com 125 *mesh* de tamanho de abertura. O filtrado foi centrifugado, proteínas e fibras finas na superfície foram retiradas. O amido foi seco até um teor de umidade abaixo de 14 %.

Sindhu; Devi e Khatkar (2019) utilizaram a extração alcalina para isolamento do amido a partir de grãos limpos de trigo mourisco. Após 18 h em solução alcalina à temperatura ambiente, os grãos foram limpos com água destilada e moídos em liquidificador de alta potência. A polpa foi filtrada em peneiras de 100 e 200 *mesh*. O filtrado foi centrifugado a 8.000 rpm por 20 min a 15 °C e o sobrenadante removido. A camada superior de cor amarelada foi removida e a camada inferior de amido esbranquiçada foi ressuspensa

em água destilada para centrifugação. O passo posterior foi repetido 4-5 vezes para obter amido branco puro e o etanol foi utilizado para remover lipídeos.

Segundo Christha, Soral-Šmietana e Lewandowicz (2009), o amido foi isolado em condições de laboratório utilizando tríplice extração aquosa de grãos de trigo mourisco moídos até farinha com água destilada na proporção de 1:6 (m:m), depois dupla extração com NaOH (0,1 %), para separar proteínas e descartar componentes associados aos grânulos de amido. Após centrifugação (10 min), o amido foi seco em temperatura ambiente.

Li *et al.* (2014) obtiveram o amido a partir da farinha de trigo mourisco mergulhada em água com solução de sulfito de sódio anidro. A farinha foi então misturada e centrifugada a 4.000 rpm por 10 min. O sobrenadante foi descartado e a camada de proteína amarela superior foi removida. A camada de amido branco foi ressuspensa em água destilada e centrifugada e esse processo repetido até a camada amarela não ser mais visível. O amido sedimentado foi ressuspenso em solução aquosa de hidróxido de sódio por três vezes para remoção de proteína e lipídios. O amido de trigo mourisco extraído foi seco em estufa a 45 °C.

Note-se que as diferenças no método de isolamento e condições experimentais podem resultar em diferenças na composição, rendimento e propriedades do amido. A composição proximal, principalmente proteínas e lipídeos, pode influenciar as características finais exibidas pelo amido.

O método de extração pode influenciar nos custos, rendimento e pureza final do amido. O método de extração mais viável é aquele que não afeta as propriedades físico-químicas e mecânicas do amido e não está associado a toxicidades. Embora não exista um método capaz de extrair totalmente o amido, o ideal é buscar reduzir o desperdício e obter o máximo de rendimento (BET *et al.*, 2019).

No presente estudo, optou-se pela extração aquosa do amido com o intuito de obter um produto final livre de modificações químicas e investigar as características nativas a partir desse método de extração.

3.3.2 Composição Proximal do Amido de Trigo Mourisco

No amido de trigo mourisco, o teor de amilose nos seus grânulos pode variar de acordo com a espécie e estudo, tais como: 17,12 % (CHRISTA; SORAL-ŠMIETANA; LEWANDOWICZ, 2009), 19,6 % (MALIK; SAXENA, 2016), 21,3 a 26,4 % (QUIAN; KUHN, 1999a) e 24 a 28 % (DAR *et al.*, 2018; GREGORI; KREFT, 2012; HUNG; MAEDA;

MORITA, 2009; LIU *et al.*, 2015) e apresenta valores similares aos cereais como trigo (25,6 %) e cevada (22,1 %) (ALCÁZAR-ALAY; MEIRELES, 2015). No entanto, uma grande diferença é encontrada nos resultados relatados por Sindhu; Khatkar (2016a) e Gao *et al.* (2020a), que mostraram proporções superiores de amilose de 35,66 % e 36,81 a 39,04 %, respectivamente.

As diferenças podem ser atribuídas ao método analítico, variações nos genes, clima ou tipo de solo. E esses fatores devem ser considerados na comparação dos resultados (GAO *et al.*, 2016; HORNUNG *et al.*, 2018). O teor de amilose do amido é importante para elucidar suas propriedades, incluindo cristalinidade, temperaturas de gelatinização, comportamento de pasta e propriedades nutricionais.

De acordo com Gao *et al.* (2016), conteúdos superiores de amilose (39 %) possuem potencial para produzir alimentos funcionais com amido retrogradado e, portanto, com baixo índice glicêmico. O aparecimento de amido retrogradado é, portanto, esperado durante o processamento hidrotérmico de produtos que contêm amido de trigo mourisco. Já teores inferiores de amilose podem formar amido com menor retrogradação no processamento de produtos hidrotérmicos, ao mesmo tempo em que possuem melhores propriedades de pasta.

Em relação à amilopectina, o amido de trigo mourisco apresenta quantidades menores de cadeias unitárias curtas (DP 6-15), maior quantidade de cadeias longas (DP 25-60) e menor comprimento médio da cadeia (CL) (ZHU, 2016a). Outra fração de amilopectina contendo cadeias lineares muito longas (DP 250) foi revelada na amilopectina de trigo mourisco (IZYDORCZYK *et al.*, 2014).

As frações de amilopectina de cadeia longa apresentam-se em uma quantidade substancial de 12 a 13 %, superior ao arroz (7 a 11 %), trigo (3,4 %), milho (5,6 %) e batata-doce (5,4 %) (HANASHIRO *et al.*, 2005). Quando comparado a amidos de cereais, uma quantidade relativamente grande de cadeias lineares mais longas de amilopectina é encontrada no amido de trigo mourisco, o que pode explicar algumas propriedades únicas desse amido, como forte potencial de gelificação, alta temperatura de gelatinização e baixa digestibilidade (IZYDORCZYK *et al.*, 2014).

Componentes minoritários desse amido incluem lipídeos, proteínas, fibras, cinzas e minerais, os quais podem variar de acordo com a genética da cultura, condições de crescimento e métodos de quantificação e isolamento do amido.

O amido de trigo mourisco apresentou a seguinte composição proximal: 8,5 a 11,2 % de umidade; 0,5 a 1,8 % de lipídeos; 0,3 a 1,30 % de proteína e 0,23 a 1,47 % de cinzas

(ACQUISTUCCI; FORNAL, 1997; CHRISTA; SORAL-ŠMIETANA; LEWANDOWICZ, 2009; LI; LIN; CORKE, 1997; LIU *et al.*, 2015; SINDHU; KHATKAR, 2016a). No geral, as quantidades dos componentes menores do amido de trigo mourisco exibem valores próximos de outras fontes de amidos de cereais, como trigo, cevada, arroz e milho (ALCÁZAR-ALAY; MEIRELES, 2015) e de pseudocereais como o amaranto (BET *et al.*, 2019).

Li; Lin e Corke (1997) isolaram o amido de trigo mourisco comum utilizando solução aquosa e relataram uma composição de proteínas e lipídeos variando de 1,04 a 1,30 % e 0,81 a 0,98 %, respectivamente. Bet *et al.* (2019) obtiveram o amido isolado de *Amaranthus caudatus* pelo método aquoso e a composição de $2,1 \pm 0,1$ % de proteína. O teor de proteína do amido foi mais elevado quando comparado a outros estudos que utilizaram métodos de extração alcalina. No estudo de Sindhu e Khatkar (2016a), que isolaram o amido por método alcalino, o teor de proteína foi de $0,84 \pm 0,04$ %. Portanto, a extração de amido sem produtos químicos pode ser utilizada com resultados satisfatórios; no entanto, a remoção dos contaminantes pode ser mais dificultada.

A composição do amido está diretamente relacionada ao processo de extração e sua pureza. Conteúdos mais baixos de proteína, lipídeos, cinzas são desejáveis para sua aplicação na indústria de alimentos e podem ser observados no amido de trigo mourisco.

3.3.3 Propriedades Térmicas do Amido de Trigo Mourisco

Análise Térmica (TA) é o termo utilizado para se referir a um grupo de técnicas analíticas capaz de monitorar o comportamento de um determinado material em função da temperatura. Nos sistemas termoanalíticos, a amostra é colocada em um ambiente cuja temperatura é controlada, seja aquecida ou resfriada, que pode se manter constante ou variar linearmente com o tempo. A razão de aquecimento pode ser ajustada de acordo com as peculiaridades da amostra (IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2014).

As técnicas termoanalíticas mais empregadas para avaliar as propriedades térmicas de amido são: Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

3.3.3.1 Termogravimetria

A termogravimetria (TG) ou Análise termogravimétrica (TGA) é a técnica na qual a variação da massa da amostra é medida em função da temperatura. O equipamento utilizado é

a termobalança. A programação de temperatura pode ser realizada de três modos distintos: isotérmica, quase-isotérmica e dinâmica. No modo dinâmico a amostra é aquecida com uma razão de aquecimento linear, determinada pelo operador do equipamento (IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2014). Para a análise de amidos, temperaturas até 600-650 °C são geralmente aplicadas (MARTINS *et al.*, 2020; OLIVEIRA *et al.*, 2018) com atmosfera controlada com vazão constante de gás inerte (nitrogênio) ou oxidativo (ar sintético ou oxigênio) e programação no modo dinâmico (IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2014).

A curva resultante da massa da amostra em função da temperatura é denominada curva de análise termogravimétrica (curva TGA) ou curva termogravimétrica (curva TG). Essas curvas fornecem informações com respeito à estabilidade térmica, composição da amostra inicial e final ou de compostos intermediários (IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2014).

Na termogravimetria, a massa da amostra é continuamente registrada como função da temperatura ou tempo. Portanto, nas curvas TG, os desníveis em relação ao eixo das ordenadas correspondem às variações de massa sofridas pela amostra e permitem a análise quantitativa dos dados.

A termogravimetria derivada (DTG) é um recurso matemático que fornece a primeira derivada da curva TG em função do tempo ou da temperatura. Na curva DTG, os degraus da curva TG são substituídos por picos e a área destes corresponde à perda de massa, proporcionando exatidão na determinação das temperaturas dos eventos térmicos envolvidos. Nesse sentido, é possível determinar com exatidão as temperaturas inicial (T_i) e final (T_f) do evento térmico (perda de massa) e o instante em que a velocidade da reação é máxima (T_p) (IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2014).

Simultaneamente à termogravimetria, podem ser verificados os efeitos de calor associados a alterações físicas ou químicas da amostra, por meio da análise térmica diferencial (DTA). A técnica determina a diferença entre as temperaturas da amostra e da referência, enquanto são aquecidos em um forno. A curva DTA fornece picos que podem ser endotérmicos ou exotérmicos, a depender da característica da reação ocorrida naquele intervalo de temperatura (IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2014).

A aplicação da termogravimetria em amidos é frequentemente empregada para avaliar a decomposição térmica. Amidos nativos geralmente apresentam uma curva TG característica. A primeira perda de massa é atribuída à desidratação do composto, cujo valor percentual refere-se a sua umidade. Após, é verificado um período de estabilidade, sem variação de

massa. As próximas etapas são atribuídas à degradação e oxidação da matéria orgânica até a formação de cinzas (BET *et al.*, 2018; MARTINS *et al.*, 2020; OLIVEIRA *et al.*, 2018).

3.3.3.2 Calorimetria exploratória diferencial

A gelatinização do amido de trigo mourisco pode ser analisada por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Essa técnica termoanalítica permite identificar as temperaturas de início ou *onset* (T_o), de pico (T_p) e conclusão ou *endset* (T_c). Além disso, a DSC define a variação de entalpia de gelatinização (ΔH).

A DSC é uma técnica na qual a diferença na razão do fluxo de calor entre uma amostra e um material de referência é medida. Os efeitos de calor na amostra podem envolver reações exotérmicas ou endotérmicas. Em geral, desidratações, transições de fase, reduções e certas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto cristalizações, oxidações, algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos (IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2014).

A gelatinização do amido é um fenômeno endotérmico no qual ocorre uma reorganização da estrutura molecular desse polissacarídeo. Alterações irreversíveis nas propriedades, como inchaço granular, perda de birrefringência, perda de ordem cristalina, desenrolamento e dissociação das duplas hélices e solubilização são manifestadas no amido (AI; JANE, 2015; SINGH *et al.*, 2003).

As temperaturas de gelatinização e a entalpia associada às endotermas de gelatinização variam entre os amidos de diferentes fontes. Dentre os fatores que podem influenciar a gelatinização de amidos, destacam-se: composição (proporção amilose/amilopectina, teor de fósforo, lipídeos, proteínas), estrutura molecular da amilopectina (comprimento e extensão da ramificação, peso molecular), arquitetura granular (proporção de cristalino para amorfo) (AI; JANE, 2015).

A temperatura de pico (T_p) fornece uma medida da qualidade cristalina (comprimento da dupla hélice). A entalpia de gelatinização (ΔH) é a energia necessária para que o evento de gelatinização ocorra, fornece uma medida geral de cristalinidade, em termos da qualidade e quantidade e é um indicador da perda da ordem molecular dentro do grânulo (SINGH *et al.*, 2003).

As propriedades térmicas de amidos podem ajudar a determinar sua funcionalidade específica e, portanto, sua aplicação industrial (HORNUNG *et al.*, 2017b; SINDHU; KHATKAR, 2018).

Ao avaliar os resultados de DSC em amidos de trigo mourisco comum, observou-se diversidade nos valores, especialmente, entalpia e temperatura de pico, em função das diferentes condições experimentais (Tabela 3), além disso, variedade, cultivo e métodos de isolamento do amido influenciam os resultados (ZHU 2016a).

Tabela 3 - Resultados de DSC do amido de trigo mourisco comum em diferentes condições de análise

Referência	Proporção amido:água (m:m)	Razão de Aquecimento (°C min ⁻¹)	T _o (°C)	T _p (°C)	T _c (°C)	ΔH (J g ⁻¹)
(1)*	1:2	5	59,5 – 64,1	63,7 – 68,4	82,5 – 85,8	14,6 – 15,0
(2)	1:4	10	61,2	66,1	75,2	9,0
(3)**	1:2	10	62,5 – 63,0	66,7 – 66,8	71,6 – 72,1	7,8 – 8,3
(4)	1:2	10	65,2	70,83	76,6	1,1
(5)	1:1	10	64,1	77,3	83,1	11,2
(6)	1:2	5	62,8	64,3	68,2	6,1
(7)	1:2	10	64,9	69,6	77,9	2,9
(8)***	1:2	10	64,9	69,2	74,2	7,6

Fonte: Adaptado de: (1) Yoshimoto *et al.* (2004); (2) Li *et al.* (2014); (3) Gao *et al.* (2016); (4) Malik e Saxena (2016); (5) Sindhu e Khatkar (2016b); (6) Dar *et al.* (2018); (7) Sindhu; Devi e Khatkar (2019); (8) Gao *et al.* (2020b).

Nota: *Avaliaram 5 variedades diferentes de trigo mourisco comum; **Avaliaram 2 variedades de trigo mourisco comum e os valores apresentados estão descritos do menor para o maior; ***valores apresentados estão descritos como média.

Gao *et al.* (2016) relacionaram a gelatinização do amido de trigo mourisco com os amidos de milho e batata, a T_p e T_c do trigo mourisco comum foram inferiores ao milho e superior a batata. Ambos apresentaram ΔH (7,8 e 8,3 J g⁻¹) significativamente mais baixo que os amidos de milho (9,4 J g⁻¹) e batata (16,1 J g⁻¹). A cristalinidade, a forma e o tamanho dos grânulos de amido se relacionam com os valores de entalpia de gelatinização. De acordo com Gao *et al.* (2020b), diferenças nas propriedades físico-químicas dos amidos apresentaram relação significativa com a estrutura molecular, o que pode explicar algumas propriedades desse amido.

3.3.4 Propriedades Estruturais do Amido de Trigo Mourisco

Os grânulos de amido apresentam constituição estrutural com regiões amorfas e cristalinas alternadas, tornando o amido nativo um polímero semicristalino com graus

variados de cristalinidade (BERTOFT, 2017; DUFRESNE, 2014). A cristalinidade é atribuída principalmente aos segmentos curtos e externos da cadeia da amilopectina (BERTOFT, 2017).

A difratometria de raios X pelo método do pó (DRX) e a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) são técnicas utilizadas para investigar as propriedades estruturais de amidos.

3.3.4.1 Difratometria de raios X pelo método do pó

A difratometria de raios X é um método utilizado para caracterizar a estrutura cristalina e investigar alterações dos arranjos de empacotamento cristalino de grânulos de amido ou outro material. Os raios X consistem em ondas de alta energia criadas quando determinada concentração de elétrons atinge a amostra. Ao penetrar em uma amostra de amido, as ondas são difratadas por camadas cristalinas e o espaçamento destas pode ser analisado pela distância entre os comprimentos de onda (GUPTA; GILL; BAWA, 2008). As radiações eletromagnéticas variam com comprimentos de onda (λ) entre 0,02 Å e 100 Å (SINGH *et al.*, 2003).

Padrões de difração de raios X podem ser obtidos para identificar e agrupar a maioria dos amidos convenientemente de acordo com suas propriedades físicas (PEREZ; BERTOFT, 2010). Dependendo do comprimento da cadeia ramificada da amilopectina, teor de água e origem botânica os grânulos de amido nativo exibem diferentes padrões de difração de raios X: tipo A, B, C ou V (BERTOFT, 2017; DUFRESNE, 2014).

Geralmente, a maioria dos amidos de cereais fornece o chamado padrão do tipo A, que consiste em cadeias ramificadas mais curtas na amilopectina e possui as duplas hélices compactadas em uma célula unitária monoclnica, contendo oito moléculas de água. O cristal do tipo B pode prender quatro vezes mais moléculas de água e é observado na maioria dos amidos de tubérculos e raízes, além de amidos com alto teor de amilose. As cadeias ramificadas são mais longas, embaladas em uma célula unitária hexagonal (BERTOFT, 2017). O tipo C é encontrado em amidos de leguminosas e sementes, sendo considerado uma combinação dos tipos A e B (ELIASSON *et al.*, 2013; PEREZ; BERTOFT, 2010; SINGH *et al.*, 2003). O tipo V é observado quando a amilose associa-se com moléculas complexantes como: lipídeos, iodo, álcoois, entre outros (DUFRESNE, 2014; PEREZ; BERTOFT, 2010).

O amido de trigo mourisco nativo exibiu arranjos cristalinos típicos de acondicionamento do tipo A que possuem picos intensos em cerca de 15, 17, 18 e 23°

(CHRISTA; SORAL-ŚMIETANA; LEWANDOWICZ, 2009; GAO *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2015; SINDHU; KHATKAR, 2018), como geralmente observado para amidos de cereais como arroz e milho (YANG *et al.*, 2019; MAIOR *et al.*, 2020) e pseudocereais como amaranto (BET *et al.*, 2018).

O padrão tipo A apresenta picos mais intensos em 2θ (15 e 23°) e um pico duplo em 2θ (17 e 18°). Para o tipo B, possui pico mais intenso em 2θ (17°) e picos ao redor de 15, 20, 22 e 24°. Picos em 5° e 6° são característicos do tipo B (BERTOFT, 2017).

A cristalinidade relativa dos grânulos de amido representa a relação entre região cristalina e amorfa. As curvas de difração de raios X ou difratogramas, apresentam picos em diferentes ângulos de difração 2θ ; sendo assim, a cristalinidade relativa pode ser calculada a partir da razão entre a área dos picos de difração e a área total de difração (NARA; KOMIYA, 1983). Nos grânulos de amido varia muito entre as variedades botânicas na faixa de 17 a 50 %, sendo frequentemente mais alta nos amidos cerosos (BERTOFT, 2017).

O grau de cristalinidade do amido de trigo mourisco de acordo com estudos prévios foi de 14,20 % (SINDHU; KHATKAR, 2018), 24,50 % (DAR *et al.*, 2018), 24,90 % (ZHOU *et al.*, 2009), 26,14 % (GAO *et al.*, 2020b), 28,20 % (LIU *et al.*, 2015), 38,20 % (LI *et al.*, 2014) e 38,31 e 51,31 % (QIAN; KUHN, 1999a). A grande diferença no grau de cristalinidade do amido entre diferentes estudos pode ser relacionada ao método de quantificação e cultivo dos grãos.

Estudos com amidos de diferentes fontes, os quais foram modificados por métodos físicos (moinho e US), no geral, mantiveram o padrão de difração do amido nativo. No entanto, houve uma redução significativa na cristalinidade relativa (MARTINS *et al.*, 2020; SHI *et al.*, 2015; ROA *et al.*, 2014a; YANG *et al.*, 2019). As regiões cristalinas e amorfas são afetadas pela moagem e sonicação, mas para alterar os padrões de difração são necessárias mudanças mais profundas.

3.3.4.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho permite detectar alterações estruturais em amidos, particularmente em termos de presença ou ausência de grupos funcionais ou ligações químicas. Além disso, cristalinidade, retrogradação, teor de água e interações do amido com outros componentes podem ser monitoradas pelo FTIR. A amostra é submetida à região do

infravermelho médio (400-4000 cm^{-1}), obtendo-se bandas/espectros pelo FTIR, a partir de sua vibração em frequências específicas (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2006).

Para a análise dos dados de FTIR, bandas específicas fornecem informações químicas sobre a microestrutura dos amidos e, de forma geral, é determinada pela composição e influenciada pelos constituintes da cadeia lateral (CREMER; KALETUNC, 2003; KACURÁKOVÁ *et al.*, 2000). De acordo com Kizil; Irudayaraj e Seetharaman (2002), as bandas associadas ao alongamento da ligação OH estão entre 3000 e 3600 cm^{-1} , a deformação do trecho CH corresponde a 2800 a 3000 cm^{-1} . A faixa infravermelha de água adsorvida nas partes amorfas dos amidos está entre 1550 e 1750 cm^{-1} , e a vibração esquelética da ligação glicosídica α -1,4 entre 900 e 950 cm^{-1} nos espectros infravermelho e podem ser empregadas na análise de classificação de amidos. O espectro infravermelho de amido em baixo número de onda ($<800 \text{ cm}^{-1}$) são complexos devido às vibrações esqueléticas do anel glicose-pirano.

Dar *et al.* (2018) utilizaram FTIR e verificaram que amido de trigo mourisco comum exibe mais de 10 picos na região de 4000-800 cm^{-1} . Os amidos de trigo mourisco comum e aveia foram tratados com diferentes doses de irradiação gama e analisados por espectroscopia FTIR. De acordo com os espectros do amido de trigo mourisco, não houve formação de nenhum novo composto e são semelhantes a outras fontes de amidos.

Para Sindhu e Khatkar (2018), que avaliaram a estrutura de amidos de amaranto e trigo mourisco com FTIR, os espectros desses amidos são semelhantes aos espectros típicos com bandas comuns para amidos nativos relatados em estudos anteriores (BET *et al.*, 2019; KIZIL; IRUDAYARAJ; SEETHARAMAN, 2002). Variações na intensidade das bandas nos espectros de amidos podem ser atribuídas à razão amilose e amilopectina, sendo que quanto maior intensidade, maior o teor de amilose.

Lian *et al.* (2014) estudaram as propriedades de retrogradação do amido de arroz glutinoso e do amido de trigo mourisco. Nos resultados da análise com FTIR, destaca-se a presença de bandas a 2852,2 cm^{-1} durante a retrogradação, isso infere que as estruturas espaciais da proteína do amido de arroz glutinoso e do trigo mourisco mudaram durante a retrogradação do amido.

3.3.5 Propriedades Morfológicas do Amido de Trigo Mourisco

Diversas técnicas podem ser empregadas para visualizar a morfologia e avaliar o tamanho dos grânulos de amido. A microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) é uma técnica que permite a obtenção de informações sobre a superfície

dos grânulos, além da possibilidade de aferição do tamanho médio das partículas, por meio de *softwares* acoplados ao equipamento (LEONEL, 2007; SILVERSTEIN; WEBSTER, 2006).

A microscopia é uma importante ferramenta para avaliar amidos nativos e modificados. É possível avaliar o resultado dessas modificações comparando os resultados entre os amidos (BARRERA *et al.*, 2013; ZHENG *et al.*, 2015).

As características morfológicas dos grânulos de amidos variam de acordo com o genótipo e cultura. O diâmetro e o formato se relacionam à origem botânica. Possuem variadas formas, como ovais, lenticulares, esféricos, poligonais, apresentando superfície lisa, rugosa, com ou sem orifícios/poros e protuberâncias. O tamanho varia entre 1 a 100 μm de diâmetro. Todas essas características são influenciadas pelas propriedades físico-químicas, teor de amilose e amilopectina, arquitetura de ramificação da amilopectina, grau de cristalinidade, entre outras (SINGH *et al.*, 2003).

Essas variações na forma e tamanho dos grânulos estão associadas com diferenças nas propriedades funcionais, como gelatinização, retrogradação, capacidade de inchamento e solubilidade, comportamento reológico e propriedades de pasta (COPELAND *et al.*, 2009; SINGH *et al.*, 2003).

O amido de trigo mourisco nativo apresenta diâmetro entre 2 e 14 μm , com valor médio 6 e 7 μm . Possui superfície lisa, sem a presença de cavidades ou fissuras e grânulos com formato irregular, como poligonal e esférico (CHRISTA *et al.*, 2009; DAR *et al.*, 2018; GAO *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2015; QIAN; KUHN, 1999a; SINDHU; DEVI; KHATKAR, 2019).

3.3.6 Cinética da Degradação Térmica Aplicada ao Amido de Trigo Mourisco com Procedimentos Não Isotermiais

A estabilidade e a degradação térmica de amidos são características importantes, pois determinam a faixa de temperatura para seu processamento e aplicação. Nesse sentido, a análise cinética pode ser utilizada para avaliar as medidas realizadas por meio de análises termogravimétricas, como TG, DTA, DSC entre outras, em diferentes razões de aquecimento (ERCEG *et al.*, 2018).

O propósito inicial da análise cinética é obter o tripleto ou triplete cinético (do inglês *kinetic triplet*), que consiste em determinar os valores de fator de frequência ou fator pré-exponencial (A), energia de ativação (E_a) e o modelo reacional [$f(\alpha)$] para um determinado sistema (VYADZOVKIN *et al.*, 2011).

Dentre os três parâmetros cinéticos a serem obtidos (A , E_a , $f(\alpha)$), a E_a pode ser determinada por alguns métodos mais comuns como: método isoconversional integral de *Flynn-Wall-Ozawa* (FWO), o isoconversional diferencial de *Friedman*, o de *Kissinger* e o de *Coats-Redfern* modificado (ERCEG *et al.*, 2018; FRIEDMAN, 1964; OZAWA, 1965).

De acordo com *Vyazovkin et al.* (2011) quando a E_α for constante em toda faixa de conversão (α) e não forem observados oscilações na curva da taxa de reação, é provável que um processo seja dominado por etapa única da reação.

No entanto, variações na E_α apresentando comportamento não linear nas etapas de decomposição térmica e oscilações no decorrer das reações podem estar associadas a mudanças no mecanismo reacional: do controle químico está passando para o difusional (PIELICHOWSKLI; CZUB; PIELICHOWSKLI, 2000; VYADZOVKIN *et al.*, 2011). Além disso, indica a ocorrência de um processo complexo, ou seja, a formação de mais de um intermediário no processo (JABLONSKLI; LANG; VYADZOVKIN, 2008; OZAWA, 1965; VYADZOVKIN *et al.*, 2011; VYADZOVKIN *et al.*, 2020). Nesse sentido, situações em que os valores máximo e mínimo da energia de ativação oscilam mais do que 30 % da média, é recomendada a utilização de métodos computacionais complexos (VYADZOVKIN *et al.*, 2011).

A determinação do melhor modelo ou dos melhores modelos (quando mais de um tipo de reação for detectado no processo) pode ser realizada no *software* NETZSCH *Kinetics Neo Trial*, considerado vantajoso e rápido na obtenção de parâmetros cinéticos confiáveis. É um módulo do *software* dedicado à avaliação cinética das medidas realizadas por meio de análises térmicas, o qual fornece diversas equações cinéticas (Tabela 4), cada uma baseada em um modelo teórico (ERCEG *et al.*, 2018; MOURA *et al.*, 2017).

Os métodos de ajuste de modelo produzem valores individuais de triplete cinético para cada uma das etapas da reação e podem ser classificados como lineares ou não lineares, onde os métodos de regressão não lineares são os mais apropriados e os mais utilizados para a análise cinética de processos complexos (VYADZOVKIN *et al.*, 2011).

As escolhas destes modelos teóricos podem ser realizadas não somente nos valores do coeficiente de determinação (R^2), mas também nos valores de $F_{\text{experimental}}$ e $F_{\text{crítico}}$ obtidos pelo teste F; como indicado na literatura (OPFERMANN, 2000). O ajuste dos modelos escolhidos é realizado minimizando a diferença entre os dados medidos e calculados.

Tabela 4 - Equações cinéticas baseadas em modelos teóricos usadas para análises isotérmicas e não isotérmicas

Código	Mecanismo de reação	$f(\alpha)$ modo de reação
F ₁	Reação de primeira ordem	$(1-\alpha)$
F ₂	Reação de segunda ordem	$(1-\alpha)^2$
F _n	Reação de n-ordem - Nucleação randômica com n-núcleos de partículas individuais	$(1-\alpha)^n$
A ₂	Nucleação bidimensional	$2(1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$
A ₃	Nucleação tridimensional	$3(1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$
A _n	Nucleação n-dimensional/crescimento do núcleo de acordo com Avrami/Erofeev	$n(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{(n-1)/n}$
C ₁ B	Reação de primeira ordem com autocatálise	$(1-\alpha)(1+ k_{cat} \cdot \alpha)$
C _n B	Reação de n-ordem com autocatálise	$(1-\alpha)^n(1+ k_{cat} \cdot \alpha)$
B ₁	Reações de Prout-Tompkins	$a(1- a)$
B _{na}	Reações expandidas de Prout-Tompkins	$a^n(1- a)^a$
R ₁	Reação controlada no contorno de fase (movimento em uma direção)	1
R ₂	Reação de contorno de fase bidimensional (área contraída)	$2 (1-\alpha)^{1/2}$
R ₃	Reação de contorno de fase tridimensional (volume contraído)	$3 (1-\alpha)^{2/3}$
D1	Difusão unidimensional	$1 (2 \alpha)^{-1}$
D2	Difusão bidimensional	$(1 - [\ln(1 - \alpha)]^{-1})$
D3	Difusão tridimensional (tipo Jander's)	$1.5 (1 - \alpha)^{2/3} [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$
D4	Difusão tridimensional (tipo Ginstling-Brounstein)	$1.5 [(1 - \alpha)^{1/3}-1]^{-1}$

Fonte: Adaptado de: Erceg *et al.* (2018); Moura *et al.* (2017); Netzch (2017); Vyazovkin *et al.* (2011).

O mecanismo de nucleação randômica faz parte do grupo F (F₁, F₂ e F₃), que são modelos mais simples, pois os mesmos são similares aos modelos usados em cinética homogênea (KHAWAM; FLANAGAN, 2006).

Os mecanismos de degradação do grupo A (A₁, A₂, A_n) consistem em nucleação e crescimento. Reações como cristalização, decomposição, adsorção, hidratação e dessolvatação podem ser descritas por modelos de nucleação de acordo com *Avrami/Erofeev* (A_n) (KHAWAM; FLANAGAN, 2006). O *Avrami/Erofeev* (A_n) é um modelo difusional e pode estar associado à produção de sítios ao longo da decomposição (GUPTA; DESHMUKH, 1982).

A reação autocatalítica de ordem *n* (C_n) está associada a reações paralelas com mesma energia de ativação (OPFERMANN, 2000). A autocatálise, em reação no estado sólido, é devida à formação de imperfeições (núcleos), que promovem a reação contínua (KHAWAM; FLANAGAN, 2006). Essa reação e a nucleação *n*-dimensional- *Avrami/Erofeev* (A_n) podem promover mudanças de controle do processo de químico para difusional (GUPTA; DESHMUKH, 1982).

As reações consecutivas F_n e Reação Expansiva de *Prout-Tompkins* (B_{na}) podem ser baseadas primeiramente em reações químicas, as quais podem proporcionar mudanças

estruturais que levam à formação de núcleos de ramificação. Este processo de ramificação dos núcleos é modelado pelo modelo cinético Bna (BROWN; GLASS, 1999; JACOBS, 1997).

O grupo R (R1, R2 e R3) consiste em reação controlada no contorno de fase. Esses modelos assumem que a nucleação ocorre rapidamente na superfície do cristal. Para o grupo D (D1, D2, D3 e D4), as reações são controladas por difusão.

Em amidos, as curvas TG/DTG apresentam três perdas de massa características desse polímero, sendo a primeira referente à desidratação, a segunda e a terceira referentes à decomposição térmica da amilase e amilopectina e oxidação da matéria orgânica, respectivamente (BET *et al.*, 2018; MARTINS *et al.*, 2020; OLIVEIRA *et al.*, 2018). Para cada etapa de perda de massa, ocorre um processo complexo, ou seja, a formação de mais de um intermediário no processo.

Sendo assim, a regressão não linear para processos com várias etapas, como a decomposição térmica do amido, pode ser utilizada e algumas considerações para cada etapa podem ser feitas: a primeira é uma reação independente e refere-se à liberação de moléculas de água de hidratação presentes no amido. A segunda etapa é considerada como reações consecutivas, visto que pode ocorrer o processo de decomposição da amilose e da amilopectina (BET *et al.*, 2017). Nesse processo, há a formação de diversos produtos, dentre eles a liberação de moléculas de água provenientes da eliminação das hidroxilas dos anéis de glicose e o rearranjo molecular (LIU *et al.*, 2010). A terceira etapa também é considerada como reações consecutivas, visto que é associada à oxidação da matéria orgânica. Para cada etapa da decomposição de amidos é possível definir os parâmetros cinéticos ($E\alpha$, $A\alpha$ e $f(\alpha)$), os valores de R^2 , $F_{\text{experimental}}$ e da contribuição de cada modelo reacional obtidos para cada etapa de perda de massa (PINEDA-GÓMEZ *et al.*, 2014).

Pineda-Gómez *et al.* (2014) estudaram as principais características do amido de banana verde, milho, batata e mandioca e analisaram o processo de degradação térmica desses amidos. Os métodos *Flynn–Wall–Ozawa* e *Coats–Redfern* modificados foram utilizados para determinar a energia de ativação do processo de degradação, usando dados termogravimétricos. Os amidos de banana, milho e batata mostraram que sua energia de ativação não dependia da extensão da conversão e, portanto, a degradação corresponde a um processo simples. Por outro lado, o amido de mandioca mostrou que a energia de ativação era dependente do nível de conversão, indicando que essa degradação era mais complexa e envolvia mais de uma reação.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

As sementes de trigo mourisco comum da variedade *Fagopyrum esculentum*, foram cedidas por uma empresa localizada em Ponta Grossa, Paraná, Brasil (25° 05' 0.42" S 50° 09' 0.43" W). Foram cedidas 500 g de sementes descascadas, de um mesmo lote, para realização da extração do amido e posterior caracterização. As análises foram realizadas nos laboratórios do Departamento de Engenharia de Alimentos e Complexo de Laboratórios Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa, Paraná, Brasil. A modificação pelo moinho de bolas e as análises cinéticas foram realizadas na Universidade Júlio de Mesquita Filho (Bauru, SP, Brasil).

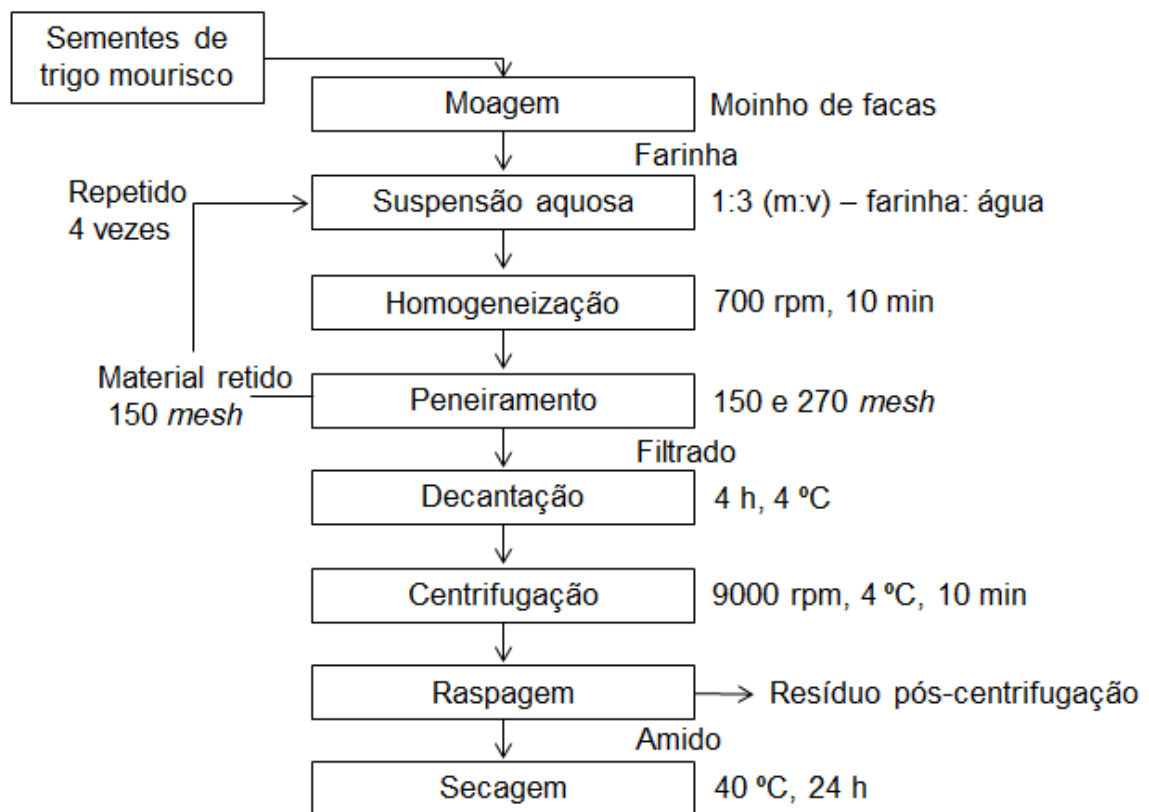
4.2 EXTRAÇÃO AQUOSA DO AMIDO DE TRIGO MOURISCO

O processo aquoso foi utilizado para extrair o amido de trigo mourisco comum (Figura 4). O amido foi isolado das suas sementes seguindo o procedimento descrito por Liu *et al.* (2015), com algumas modificações (BET *et al.*, 2019).

Inicialmente as sementes descascadas foram moídas em moinho (Ika-Werke M-20, EUA), seguindo para imersão em suspensão aquosa 1:3 (massa:volume). Após agitação por 10 min, em agitador automático de bancada (IKA RW-20 digital, Alemanha), a 700 rpm, duas peneiras (150 e 270 *mesh*) foram utilizadas consecutivamente para separar o amido de outros componentes da farinha. A torta retida na primeira peneira foi ressuspensa em água e repetiu-se o processo por quatro vezes, para otimizar a extração.

O filtrado foi mantido em repouso por 4 h a 4 °C para decantação do amido. O sobrenadante foi descartado e a suspensão de amido foi centrifugada (Hettich, Rotina 420R) a 9.000 rpm por 10 min a 4 °C. Após a centrifugação e descarte do sobrenadante, uma fina camada de coloração marrom depositada sobre o amido foi raspada e descartada. O amido resultante foi seco a 40 °C por 24 horas e, na sequência, mantido em dessecador com cloreto de cálcio anidro até a realização das análises.

Figura 4 - Fluxograma da extração aquosa do amido de trigo mourisco



Fonte: O autor.

4.3 CÁLCULO DO RENDIMENTO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO AMIDO

O rendimento da extração, em porcentagem, foi calculado com base na massa inicial das sementes de trigo mourisco descascadas (100 %), conforme Equação (1) (base úmida).

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

Onde: R representa o rendimento da extração (%), A, massa de amido (g) e M, massa de sementes (g).

4.4 COMPOSIÇÃO PROXIMAL DO AMIDO DE TRIGO MOURISCO

O método de micro *Kjeldahl* (AOAC 992.23) foi utilizado para determinar o teor de proteínas (N% x 5.75). O extrator *Soxhlet* foi utilizado para determinar o teor lipídico (AOAC

968.20), com hexano como solvente. O teor de carboidratos foi calculado pela diferença de porcentagem de massa. Os teores de umidade e cinzas foram obtidos por termogravimetria (processo descrito na seção 4.7). As análises foram realizadas em triplicata.

4.5 TEOR DE AMILOSE

O amido de trigo mourisco foi inicialmente desengordurado em Soxhlet com solução de metanol a 85 % (v:v), por 24 h (FABIAN *et al.*, 2011). O teor de amilose foi determinado por método potenciométrico (Titrimo SM 848, Brinkmann Instrument, Westbury, NY), de acordo com Demiate *et al.* (2016). A análise baseia-se na complexação de iodo pela amilose, por meio da titulação de uma solução de amido com uma solução titulante contendo 0,2 mg I₂/mL. A diferença de potencial resultante da titulação foi relacionada à massa de iodo livre de cada amostra, por meio de curva de calibração previamente obtida pela titulação de uma solução denominada EMF (contendo KCl e KI) com a solução titulante. O iodo complexado na amostra foi calculado subtraindo-se o iodo livre na amostra, do iodo total adicionado na titulação. O coeficiente linear do gráfico Iodo livre x Iodo ligado representa a afinidade por iodo (IA) da amostra. O teor de amilose foi então determinado pela razão IA da amostra e IA da amilose pura (20 %), usando a Equação (2) (SCHOCH, 1964). As análises foram realizadas em triplicata.

$$Amilose (\%) = 100\% \frac{IA}{0,2} \quad (2)$$

4.6 MODIFICAÇÃO FÍSICA

4.6.1 Moagem em Moinho de Bolas

O processo de moagem do amido de trigo mourisco foi realizado em um moinho vibratório MM 400 (Retsch, Alemanha), em uma frequência de 30 Hz por 30 min. A massa do amido utilizada foi de aproximadamente 0,5 g (OLIVEIRA *et al.*, 2018). O suporte da amostra é de aço inoxidável com capacidade de 10 mL, contendo duas bolas do mesmo material com diâmetro de 7 mm cada, que permanecem em contato com a amostra ao longo do tratamento. O amido moído foi armazenado em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro até as análises.

4.6.2 Tratamento Ultrassônico (UT)

Amostras de amidos foram preparadas de acordo com o procedimento descrito por Thomaz *et al.* (2019), com adaptações. Foi preparada uma suspensão a 10 % de amido (m/v) em água deionizada e submetido ao equipamento de US Vibra-Cell 500 W (Sonics e Material Inc, EUA), frequência constante de 20 kHz e amplitude de vibração de 50 %. O sonotrodo foi colocado a 1,5 cm de profundidade da amostra e a sonicação foi realizada por 20, 30 e 40 min.

A modificação foi realizada com o auxílio de banho de gelo, devido aos aumentos de temperatura que ocorrem durante o processo. Para controlar este parâmetro, o equipamento foi ajustado para uma temperatura limite de 45 °C, após a qual a irradiação cessa, retornando automaticamente quando a temperatura da suspensão retorna abaixo do limite estipulado. Para acompanhamento, o sensor de temperatura foi posicionado dentro da suspensão. Os amidos sonicados foram filtrados a vácuo e secos em estufa com circulação de ar a 40 °C por 24 h e mantidos em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro até as análises.

4.6.3 Dupla Modificação

As amostras de amido de trigo mourisco sonicadas foram moídas em um moinho vibratório MM 400 (Retsch, Alemanha), nas mesmas condições descritas na seção 4.6.1, com tempos de moagem de 20, 30 e 40 min. Após dupla modificação, o amido foi armazenado em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro até as análises.

As condições experimentais e a codificação das amostras de amido de trigo mourisco nativo e modificados são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Condições experimentais e codificação das amostras

Amostras	Modificação	Tempo (min)	UT		Moagem	
			Amplitude de vibração (%)	Frequência (kHz)	Tempo (min)	Frequência (Hz)
(a)	Nativo	-	-	-	-	-
(b)	Moagem	-	-	-	30	30
(c1)	US	20	50	20	-	-
(c2)	US	30	50	20	-	-
(c3)	US	40	50	20	-	-
(d1)	Dupla	20	50	20	20	30
(d2)	Dupla	30	50	20	30	30
(d3)	Dupla	40	50	20	40	30

Fonte: O autor.

4.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG)

O equipamento TGA-50 (Shimadzu, Japão) foi utilizado para obtenção das curvas termogravimétricas. O instrumento foi calibrado preliminarmente com pesos padrões e verificado com padrão de oxalato de cálcio mono-hidratado. As amostras foram aquecidas de 30 a 650 °C utilizando cadinhos de α -alumina abertos, com aproximadamente 5 mg de amostra, sob vazão de ar de 150 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ (Bet *et al.*, 2018). A primeira derivada (DTG) e as percentagens de perda de massa foram obtidas com auxílio do *software* de análise de dados TA-60 WS.

4.8 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

As curvas DSC foram obtidas em um equipamento DSC-Q200 (TA-Instruments, EUA), previamente calibrado com índio de alto grau de pureza (99,99 %, p.f.=156,6 °C e $\Delta H = 28,56 \text{ J g}^{-1}$). Aproximadamente 2,5 mg de amido foram pesados em cadinho de alumínio e depois adicionado 10 μL de água deionizada para obtenção de uma suspensão 1:4 (amido:água, m/v). O cadinho foi selado e mantido em repouso por 60 min, visando equilibrar o teor de umidade e o inchamento do grânulo de amido. As condições de análise foram: vazão de ar de 50 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, de 30 a 90 °C (OLIVEIRA *et al.*, 2018). As temperaturas de gelatinização e entalpia das amostras foram obtidas usando o *software* Universal Analysis-2000 (TA Instruments, EUA).

4.9 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X PELO MÉTODO DO PÓ (DRX)

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de raios X modelo Última IV (Rigaku, Japão), empregando-se radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$), a uma tensão de 40 kV e corrente de 50 mA. A radiação dispersa foi detectada em um intervalo angular de 3 a 50° (2 θ), com velocidade de escaneamento de 2° min⁻¹ e um passo de 0,02° (LI *et al.*, 2014). A cristalinidade relativa foi calculada usando a Equação (3), conforme descrito por Nara e Komiya (1983).

$$X_c = \frac{A_p}{(A_p + A_b)} \cdot 100 \quad (3)$$

Onde Xc refere-se à cristalinidade relativa, Ap a área de cristalinidade do difratograma de raios X e Ab a área amorfa do difratograma.

4.10 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros FTIR foram obtidos em um espectrômetro IRPrestige-21 (Shimadzu, Japão), com resolução de 4 cm^{-1} , no modo de transmitância, com varredura média de 64 digitalizações. O intervalo de números de onda foi de 400 a 4000 cm^{-1} . As amostras (2 mg) foram preparadas em base seca usando 100 mg de brometo de potássio (KBr) (grau espectroscópico) (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

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

O microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV/FEG) (MIRA 3, Tescan, República Tcheca) foi utilizado para analisar a morfologia dos grânulos de amido de trigo mourisco nativo e modificados fisicamente. Os parâmetros foram: tensão do feixe de elétrons de 15 kV no canhão de emissão de campo, gerada por uma lâmpada com filamento de tungstênio. As amostras foram pulverizadas sobre uma fita de carbono, e metalizadas com ouro e paládio (150 s; 20 mA) para promover a passagem de elétrons (BET *et al.*, 2018).

4.12 ESTUDO CINÉTICO NÃO ISOTERMAL DO AMIDO DE TRIGO MOURISCO NATIVO E MODIFICADO PELO MOINHO DE BOLAS

O estudo cinético não isotermal do amido nativo e modificado pelo moinho de bolas foi realizado seguindo-se as recomendações da ICTAC (VYADZOVKIN *et al.*, 2011; VYADZOVKIN *et al.*, 2020).

As curvas TG foram obtidas em um analisador térmico simultâneo STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Alemanha), utilizando cadinhos abertos de α -alumina, 150 μL . A massa amostral foi de aproximadamente 5 mg; a vazão de ar seco sintético foi de 50 mL min^{-1} . As razões de aquecimento foram 5; 10; 15 e $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e o intervalo de temperatura de 30-800 $^{\circ}\text{C}$. As condições experimentais foram adaptadas de Alarcon *et al.* (2017) e Oliveira *et al.* (2018). A primeira derivada (DTG) e as percentagens de perda de massa foram obtidas com auxílio do

software de análise *Proteus Thermal Analysis* e os dados cinéticos foram processados usando o *software* *NETZSCH Kinetics Neo Trial* (NETZSCH, 2019).

Todos os estudos cinéticos partem da Equação (4), em que da/dt é a taxa de reação, α é a extensão da reação, $k(T)$ é a constante de velocidade, t é o tempo, T é a temperatura e $f(\alpha)$ é o modelo reacional adotado. Quando a extensão da reação (α) é constante, a reação depende apenas da temperatura (T), possibilitando o cálculo da energia de ativação (E_α) para cada valor de α sem assumir previamente nenhum modelo reacional (MOUKHINA, 2012; VYADZOVKIN *et al.*, 2011). Este cálculo, chamado de *Model Free*, é de extrema importância para determinar se a reação é simples (energia de ativação praticamente constante) ou complexa (variações no valor da energia de ativação ao decorrer do processo).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (4)$$

O modelo de Friedman (1964) foi usado para determinar a energia de ativação (E_α) vs dependência da extensão (α) da reação do amido de trigo mourisco nativo e moído, disposta na Equação (5) (FRIEDMAN, 1964).

$$\ln[\beta_i(\frac{d\alpha}{dt})_{\alpha,i}] = \ln[f(\alpha)A_\alpha] - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (5)$$

Em que β_i é a razão de aquecimento, A_α é o fator pré-exponencial e R é a constante dos gases.

A regressão não linear foi realizada utilizando o *software* e seguindo os princípios descritos por Opfermann (2000).

4.13 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística foi realizada com os resultados das análises de DSC e cristalinidade relativa (CR). Assumindo a normalidade desses dados, a homocedasticidade das variâncias ($p > 0,05$) foi verificada pelo Teste de Levene. Para verificar se as amostras diferiam entre si, foi aplicada a análise de variância (ANOVA) e, no caso de diferenças, a comparação das médias foi realizada pelo teste de Tukey, com nível de significância de 5 %, utilizando o *software* STATISTICA, versão 8.0.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O amido de trigo mourisco na sua forma nativa foi inicialmente caracterizado. Na sequência, a amostra nativa foi submetida ao processo de moagem, US e dupla modificação e o efeito desses tratamentos nas suas propriedades foi verificado.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO DE TRIGO MOURISCO NATIVO

5.1.1 Extração Aquosa e Rendimento do Amido

Segundo Bet *et al.* (2019), a extração aquosa permite o isolamento de amido sem o uso de produtos químicos. Com isso, resíduos contaminantes não são produzidos e a matéria-prima é preservada em sua essência orgânica.

As sementes descascadas de trigo mourisco foram inicialmente moídas a seco, buscando aumentar a área de superfície e facilitar a liberação do amido. A farinha resultante foi embebida em solução aquosa e posteriormente à agitação e peneiração, os quais são destinados a separar o amido dos outros componentes presentes na farinha, especialmente fibras e proteínas (CHRISTA; SORAL-ŠMIETANA; LEWANDOWICZ, 2009). Esses passos são fundamentais para o bom rendimento da extração. O filtrado foi ressuspenso em água por quatro vezes e filtrado novamente, para otimizar a extração.

A centrifugação é um passo importante durante a extração do amido, uma vez que visa a separação de proteínas e moléculas de gorduras (CORREIA; BEIRÃO-DA-COSTA, 2010). Após a centrifugação e descarte do sobrenadante, uma camada de coloração marrom depositada no amido, foi removida e o amido decantado desidratado. Esse processo de raspagem pode gerar perdas e baixo rendimento da extração, mas ajuda a purificar o amido, pois pode remover parte dos resíduos.

No presente estudo, a extração aquosa resultou em 22,73 % de amido. No estudo de Sindhu e Khatkar (2018), os grãos de trigo mourisco comum e tartárico exibiram 27,9 e 25,8 % de rendimento de amido, utilizando extração alcalina.

Maior rendimento foi relatado com extração de amido das sementes de amaranto com extração alcalina (39,4 %) (SINDHU; KHATKAR, 2018) e extração aquosa (34 %) (BET *et al.*, 2019). O rendimento de amido comparativamente mais alto observado nos grãos de amaranto pode estar relacionado à maior porção de revestimento das sementes de trigo mourisco comum.

Apesar de um rendimento menor ter sido observado no presente estudo, a extração aquosa realizada pode ser considerada uma boa alternativa no isolamento de amidos, visando atender uma demanda de mercado que buscam certificação de qualidade e utilização de amidos sem uso de produtos químicos e de maneira sustentável.

5.1.2 Composição Proximal e Teor de Amilose do Amido de Trigo Mourisco Comum

Além dos carboidratos, o amido pode conter pequenos teores de substâncias acompanhantes (Tabela 6) que podem afetar as suas características finais (BET *et al.*, 2019).

Tabela 6 - Composição proximal do amido de trigo mourisco nativo

Conteúdo (%)	Amido Nativo
Carboidratos	86,06±0,07
Umidade	11,04±0,04
Proteínas	1,26±0,07
Lipídeos	0,54±0,01
Cinzas	1,10±0,02

Com umidade de 11,04 %, semelhante ao relatado na literatura (8,5 a 11,2 %) (LIU *et al.*, 2015; SINDHU; KHATKAR, 2016a), o amido de trigo mourisco apresentou aproximadamente 1 % de proteínas e um baixo teor de lipídeos.

O teor de proteínas presentes no amido foi superior ao relatado na literatura para amido de trigo mourisco extraído com auxílio de reagentes (0,35; 0,43 e 0,97 %) (LI *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2015; SINDHU; KHATKAR, 2018); no entanto, ao comparar com amidos extraídos pelo processo aquoso (1,04; 1,30 e 1,16 %), esses teores podem ser considerados semelhantes ao presente estudo (LI; LIN; CORKE, 1997). Conteúdo mais elevado de proteína no amido pode estar relacionado à etapa de raspagem da fina camada acastanhada presente após a centrifugação do amido no processo de extração aquosa (BET *et al.*, 2019) e ao fato de não purificar com reagentes.

Os valores de lipídeos do amido nativo de trigo mourisco encontrados na literatura estão entre 0,5 a 0,8 % (LI *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2015; SINDHU; KHATKAR, 2018) e são semelhantes ao resultado do presente estudo.

A composição do amido de trigo mourisco comum neste estudo, apresentou teores mais elevados de proteína e reduzidos de lipídeos, em comparação a outros amidos convencionais, como o amido de trigo, que apresenta teor de proteínas entre 0,19 a 0,3 % e lipídeos entre 0,8 a 1,2 % (SCHIRMER *et al.*, 2013; WATERSCHOOT *et al.*, 2015).

O teor de cinzas foi próximo ao relatado por Liu *et al.* (2015) e ficou dentro da faixa (0,1 a 1,1 %) esperada para esse amido, de acordo com estudos prévios (CHRISTA; SORAL-ŚMIETANA; LEWANDOWICZ, 2009; LIU *et al.*, 2015; SINDHU; KHATKAR, 2016a).

Os constituintes menores (proteínas, lipídeos e cinzas) são substâncias que fazem parte da própria planta e a quantidade destes no amido depende da composição da planta e do método de extração e purificação do amido. Diante disso, as diferenças nos valores de composição proximal podem estar relacionadas à forma de cultivo e solo, variedade genética desse pseudocereal, além da metodologia de isolamento do amido. A extração aquosa, embora cause menor separação de componentes do amido, garante um processo que evita modificações químicas, minimizando alterações em sua estrutura.

O teor de amilose é um fator importante que afeta as propriedades funcionais, como o poder de intumescimento, gelatinização e a solubilidade do amido (SINGH *et al.*, 2003). Neste estudo, o conteúdo de amilose foi de $36,8 \pm 1,41$ %, superior ao intervalo (20 a 28 %) registrado para o teor de amilose desse amido em estudos anteriores (DAR *et al.*, 2018; GREGORI; KREFT, 2012; LIU *et al.*, 2015; QUIAN; KUHN, 1999a). No entanto, o teor de amilose nessa espécie de amido também foi relatado em até 39,04 % (SINDHU; KHATKAR, 2016a; GAO *et al.*, 2020a).

A diferença nos teores de amilose do amido de trigo mourisco e de diferentes fontes botânicas como trigo (25 a 27 %), batata (25 a 29 %), mandioca (18 a 24 %), milho (22 a 28 %) são atribuídas a diferenças genotípicas, comprimento das cadeias laterais da amilopectina e fatores ambientais, assim como os procedimentos de isolamento de amido e métodos analíticos utilizados para determinar o teor de amilose (ALCÁZAR-ALAY; MEIRELES, 2015; SCHIRMER *et al.*, 2013; WATERSCHOOT *et al.*, 2015; SINGH; KAUR; MCCARTHY, 2007).

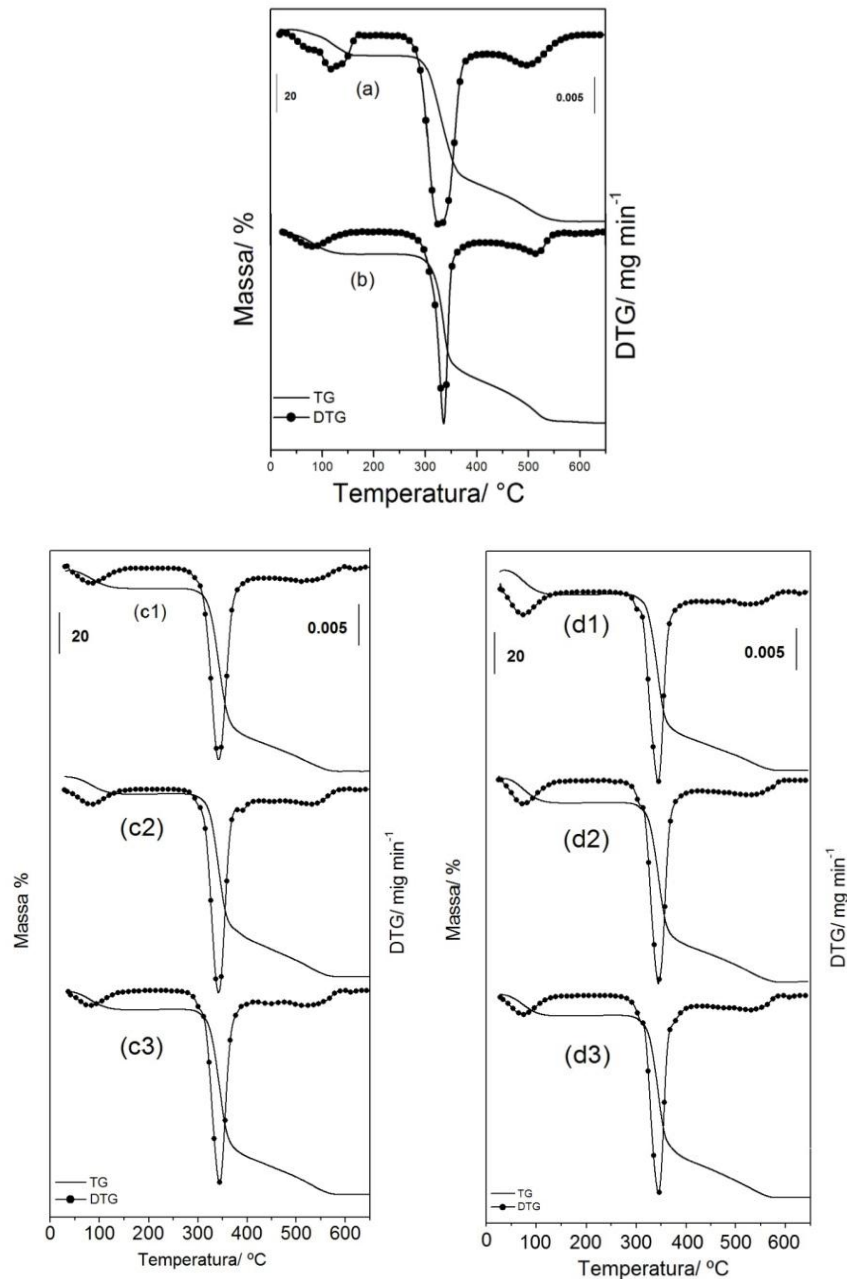
5.2 ANÁLISES TÉRMICAS

5.2.1 Termogravimetria (TG/DTG)

As curvas TG/DTG do amido de trigo mourisco nativo, modificado pelo processo de moagem, US e duplamente modificado são exibidas na Figura 5. As etapas identificadas a partir das curvas obtidas foram características para amostras amiláceas, apresentando três perdas de massa com inflexões bem definidas. A primeira perda está relacionada à

desidratação da amostra, seguida de um período de estabilidade, decomposição do amido e oxidação da matéria orgânica (BET *et al.*, 2018).

Figura 5 - Curvas TG/DTG do amido de trigo mourisco nativo e modificado



Nota: (a) nativo, (b) moído, (c1) US 20 min, (c2) US 30 min, (c3) US 40 min, (d1) US + moinho 20 min, (d2) US + moinho 30 min, (d3) US + moinho 40 min.

Os eventos das curvas TG/DTG ocorreram nos intervalos de temperatura e com as perdas de massa indicadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultados TG/DTG do amido de trigo mourisco nativo e modificado

Amostras	TG resultados			DTG resultados	
	Etapas	Δm (%)	Ti – Tf (°C)	ΔT (°C)	Tp (%)
(a)	1 ^a	11,0	30 – 144	114	80,9
	E	-	144 – 230	86	-
	2 ^a	59,4	230 – 344	114	321,4
	3 ^a	28,5	344 - 542	198	464,6
(b)	1 ^a	9,9	30 - 141	111	76,5
	E	-	141 - 235	94	-
	2 ^a	56,3	235 - 347	112	315,5
	3 ^a	32,8	347 - 544	197	482,4
(c1)	1 ^a	8,4	30 - 162	132	87,7
	E	-	162 - 256	94	-
	2 ^a	74,4	256 - 421	165	341,4
	3 ^a	14,8	421 - 584	163	498,4
(c2)	1 ^a	8,5	30 - 152	122	84,75
	E	-	152 - 279	127	-
	2 ^a	72,5	279 – 424	145	341,7
	3 ^a	15,8	424 - 596	172	532,3
(c3)	1 ^a	9,0	30 - 153	123	81,3
	E	-	153 - 283	130	-
	2 ^a	71,6	283 - 401	118	344,1
	3 ^a	18,1	401 - 595	194	518,8
(d1)	1 ^a	11,1	30 - 147	117	74,1
	E	-	147 - 289	142	-
	2 ^a	69,0	289 - 408	119	343,8
	3 ^a	15,5	408 - 598	190	527,7
(d2)	1 ^a	11,6	30 - 153	123	75,7
	E	-	153 - 292	139	-
	2 ^a	69,4	292 - 415	123	345,2
	3 ^a	16,6	415 - 595	180	534,3
(d3)	1 ^a	10,4	30 - 148	118	74,6
	E	-	148 - 292	144	-
	2 ^a	70,5	292 - 416	124	345,3
	3 ^a	16,9	416 - 595	179	530,9

Nota: Δm : perda de massa (%); T_i: temperatura inicial; T_f: temperatura final; ΔT : intervalo de temperatura (°C) (T_f-T_i); T_p: temperatura de pico (°C); E: estabilidade térmica; (a) nativo, (b) moído, (c1) US 20 min, (c2) US 30 min, (c3) US 40 min, (d1) US + moinho 20 min, (d2) US + moinho 30 min, (d3) US + moinho 40 min.

A umidade das amostras variou de 8,4 a 11,6 %. A primeira perda de massa está associada à desidratação (LACERDA *et al.*, 2014) e ocorreu para o amido nativo (a) em um intervalo de temperatura de 114 °C. Esse processo refere-se à liberação de água de hidratação, consequentemente, não há alterações estruturais no amido (ZHANG; GOLDING; BURGAR, 2002). Um patamar de estabilidade pode ser observado após a desidratação e aconteceu em um intervalo de temperatura de 86 °C para a amostra nativa.

A segunda etapa de perda de massa relacionada à degradação do amido nativo ocorreu em um intervalo de 114 °C. Nessa etapa, acontece a decomposição da matéria orgânica (BET *et al.*, 2018), com a liberação de grupos hidroxila, seguidos do processo de despolimerização (PINEDA-GÓMEZ *et al.*, 2014). As maiores perdas de massa acontecem nesta etapa com temperaturas acima de 230 °C. Segundo Pineda-Gómez *et al.* (2014), a degradação do amido começa entre 230 e 250 °C e em temperaturas próximas a 300 °C ocorre perda de massa significativa. Finalmente, a terceira perda de massa é atribuída à oxidação da matéria orgânica, com formação de cinza residual.

Para a amostra moída (b), a etapa de desidratação foi semelhante ao amido nativo, com intervalo de temperatura de 111 °C. Menores valores de temperatura final (Tf) na etapa de desidratação foram verificados para o amido moído (b), o que demonstra que a moagem pode alterar a capacidade de retenção de água durante o aquecimento controlado promovido pela análise TG. Esses resultados estão de acordo com o estudo de Oliveira *et al.* (2018). A estabilidade térmica do amido moído (b) observada nas curvas TG/DTG apresentou pequena alteração em relação ao amido nativo, aumentando o intervalo de temperatura em 8 °C. Houve diminuição da segunda perda de massa e aumento na terceira etapa quando comparado ao amido nativo. Como esperado, os perfis de decomposição térmica atribuída ao amido nativo e moído foram muito semelhantes aos relatados em outros trabalhos (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

Para as amostras sonicadas (c1-c3), a primeira perda de massa ocorreu em temperaturas abaixo de 162 °C. Maiores intervalos de temperatura foram observados em relação ao amido nativo (a) e moído (b). Com a aplicação do US, houve um aumento no período de estabilidade, com tendência crescente com tempos maiores de tratamento.

Com a dupla modificação (d1-d3), a desidratação ocorreu em temperaturas abaixo de 153 °C. Houve continuidade do acréscimo no período de estabilidade, alcançando 292 °C durante 30 min, mantendo essa temperatura de estabilidade no tratamento com 40 min. Portanto, as amostras duplamente modificadas permaneceram estáveis em temperaturas mais altas, com um aumento de 62 °C em relação à amostra nativa, apresentando uma resistência ao início da degradação térmica quando comparadas ao amido nativo (a), moído (b) e sonificado (c1-c3).

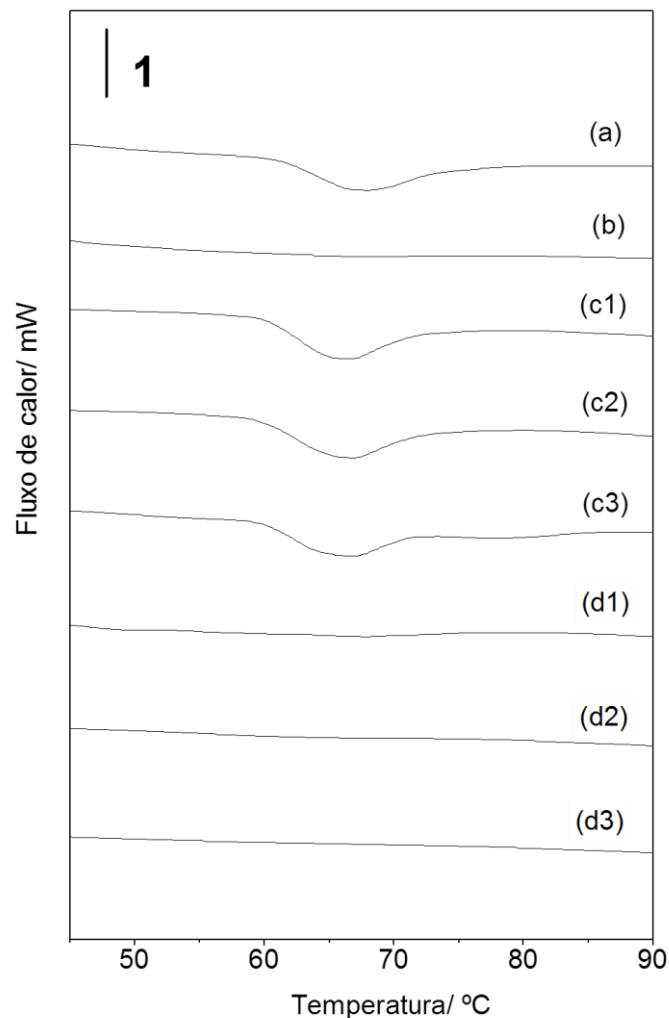
A estabilidade térmica de uma substância é atribuída a sua capacidade de manter suas propriedades durante um período de tempo sob condições de aquecimento controladas. Avaliar estas faixas de temperaturas é necessário para viabilizar suas aplicações industriais (HORNUNG *et al.*, 2017a).

5.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC das amostras são apresentadas na Figura 6. Um evento endotérmico é observado na curva DSC do amido nativo (Figura 6a) e é atribuído ao processo de gelatinização.

A gelatinização é uma transição de fase que ocorre na presença de excesso de água e calor. Nesse fenômeno, ocorre uma reorganização da estrutura molecular desse polissacarídeo (AI; JANE, 2015; SINGH *et al.*, 2003). Segundo Gao *et al.* (2020a), a temperatura de gelatinização pode ser utilizada para avaliar a perfeição do cristal e quanto maior essa temperatura, mais perfeita é a estrutura cristalina, que está relacionada à estrutura molecular da amilopectina.

Figura 6 - Curvas DSC do amido de trigo mourisco nativo e modificado



Nota: (a) nativo, (b) moído, (c1) US 20 min, (c2) US 30 min, (c3) US 40 min, (d1) US + moinho 20 min, (d2) US + moinho 30 min, (d3) US + moinho 40 min.

As curvas do DSC das amostras do amido moído (Figura 6b) e duplamente modificado (Figura 6d1-d3) não apresentaram evento térmico, indicando perda de suas duplas hélices e menor cristalinidade relativa. Neste trabalho, a amostra de amido de trigo mourisco nativo pode ter sido pré-gelatinizada pelo processo de moagem semelhante ao obtido pelo aquecimento (CAVALLINI; FRANCO, 2010).

Os amidos pré-gelatinizados são formados por grânulos danificados, solúveis em água à temperatura ambiente e com desordem cristalina, pois durante esse processo pode ocorrer a despolimerização ou fragmentação de moléculas de amido (MORAES; ALVES; FRANCO, 2013; ROA *et al.*, 2014a). Acrescente-se a isso o aumento das regiões amorfas devido à perda do domínio cristalino e de duplas hélices (FU *et al.*, 2018; HUANG *et al.*, 2008; LIU *et al.*, 2011); e essas regiões amorfas desordenadas podem ser facilmente acessíveis pela água, permitindo a gelatinização a temperaturas mais baixas (LIU *et al.*, 2017). Além disso, com a quebra das duplas hélices de amilopectina, devido à ruptura das ligações de hidrogênio, que estabilizam as moléculas no grânulo de amido, pode ocorrer a diminuição da entalpia (TESTER; KARKALAS; QI, 2004).

Essas alterações têm sido observadas em outras fontes de amidos, como: arroz (GONZÁLEZ; LOUBES; TOLABA, 2018), milho (LIU *et al.*, 2011), amaranto (ROA *et al.*, 2014a), mandioca (MORAES; ALVES; FRANCO, 2013) e pinhão (BENINCA *et al.*, 2020).

As temperaturas de transição (T_o – início ou *onset*, T_p – pico, T_c – conclusão ou *endset*) e entalpia de gelatinização (ΔH) obtidas para as amostras de amido de trigo mourisco são apresentadas na Tabela 8.

O processo de gelatinização exibiu valores semelhantes de temperatura inicial (60,8 °C) e entalpia (9,6 J g⁻¹), a outros estudos com trigo mourisco: $T_o = 62,5$ °C e $\Delta H = 8,3$ J g⁻¹ (GAO *et al.*, 2016) e $T_o = 61,2$ °C e $\Delta H = 9$ J g⁻¹ (LI *et al.*, 2014).

As amostras sonicadas (c1-c3) apresentaram redução nos valores das temperaturas de gelatinização (T_o , T_p , T_c) e ΔH quando comparadas à amostra sem tratamento (Tabela 8). Essas temperaturas mais baixas para as amostras sonicadas indicam que o início da gelatinização requer menos energia em comparação com o amido de trigo mourisco não modificado. Isso pode estar relacionado à diminuição da cristalinidade e menor resistência da estrutura granular à gelatinização (ALCÁZAR-ALAY; MEIRELES, 2015).

Tabela 8 - Resultados de DSC do amido de trigo mourisco nativo e modificado

Amostras	DSC			
	T _o /°C	T _p /°C	T _c /°C	ΔH/J g ⁻¹
(a)	60,8 ± 0,13 ^a	67,7 ± 0,01 ^a	76,2 ± 0,64 ^a	9,6 ± 0,18 ^a
(b)	-	-	-	-
(c1)	60,4 ± 0,02 ^b	65,6 ± 0,01 ^c	73,6 ± 0,44 ^b	7,8 ± 0,03 ^b
(c2)	60,0 ± 0,05 ^c	65,9 ± 0,01 ^b	74,2 ± 0,06 ^b	7,7 ± 0,10 ^b
(c3)	60,3 ± 0,10 ^b	65,6 ± 0,01 ^c	72,9 ± 1,13 ^b	5,4 ± 0,14 ^c
(d1)	-	-	-	-
(d2)	-	-	-	-
(d3)	-	-	-	-

Nota: T_o – temperatura inicial (*onset*); T_p – temperatura de pico; T_c – temperatura de conclusão ou *endset*; ΔH – entalpia de gelatinização; valores apresentados como média ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma coluna representam resultados estatisticamente significativos pelo teste de Tukey ($p < 0,05$); (a) nativo, (b) moído, (c1) US 20 min, (c2) US 30 min, (c3) US 40 min, (d1) US + moinho 20 min, (d2) US + moinho 30 min, (d3) US + moinho 40 min.

As amostras sonicadas por 20, 30 e 40 min apresentaram menor faixa de temperatura ($\Delta T = 13,2; 14,2$ e $12,6$ °C, respectivamente) que o amido nativo ($\Delta T = 15,4$ °C). Amidos com menor faixa de temperatura podem apresentar cristais mais homogêneos, em decorrência do número de duplas hélices (domínios amorfo e cristalino) que se desagregam durante a gelatinização (ABEGUNDE *et al.*, 2013).

A entalpia de gelatinização (ΔH) das amostras apresentou uma tendência decrescente com a sonicção em diferentes tempos e menor entalpia foi observada para a amostra tratada por 40 min. O valor ΔH dá uma medida geral de cristalinidade e indica perda da ordem molecular, devido à ruptura de ligações de hidrogênio dentro do grânulo, um efeito que ocorre com a gelatinização (SINGH *et al.*, 2003).

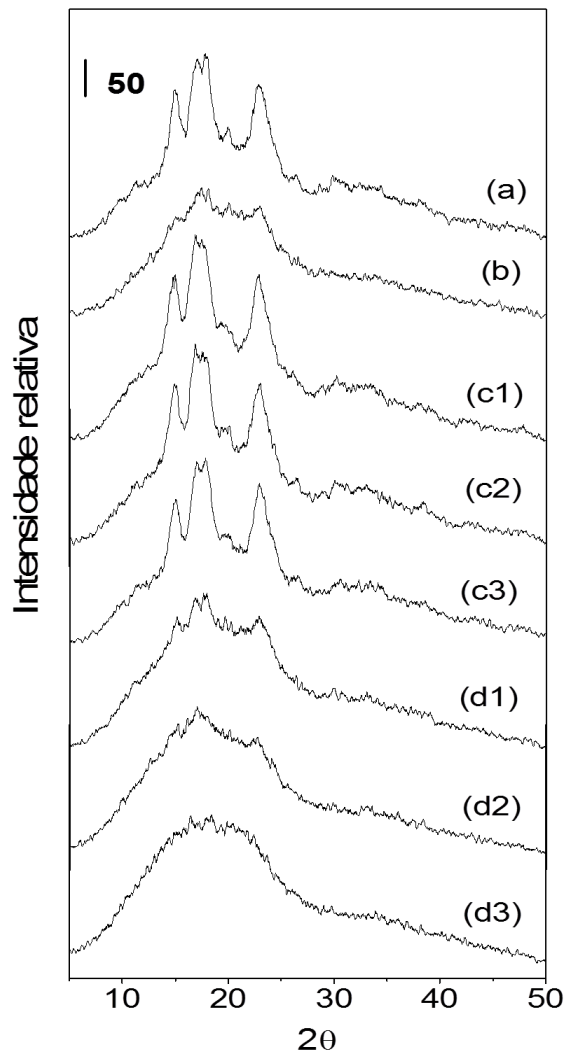
Em outros estudos também foi observado diminuição nos valores da entalpia para os amidos de milho (AMINI *et al.*, 2015), de aveia (FALSAFI *et al.*, 2019) e de arroz (YANG *et al.*, 2019) após UT. Estudos anteriores atribuíram a redução de ΔH aos efeitos da cavitação e perturbação do US nos grânulos de amido (YANG *et al.* 2019; AMINI *et al.*, 2015), causando ruptura de regiões amorfas e aparecimento de poros, canais e rachaduras na superfície do amido (SUJKA *et al.*, 2017), o que leva a acesso mais facilitado à difusão de água nos grânulos penetrando ainda mais nas regiões cristalinas do amido (FALSAFI *et al.*, 2019). Sendo esse, o principal efeito, pois a temperatura do tratamento com US no presente estudo não excedeu 45 °C.

5.3 ANÁLISES ESTRUTURAIS

5.3.1 Difractometria de Raios X pelo Método do Pó (DRX)

Os difratogramas de DRX das amostras são apresentados na Figura 7. O amido de trigo mourisco nativo apresentou picos em $2\theta = 15,10^\circ$; $17,06^\circ$; $17,78^\circ$; e $22,88^\circ$, sendo seu padrão de difração classificado como tipo A, como encontrado em estudos anteriores (Li *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2015; SINDHU; KHATKAR, 2018; ZHU *et al.*, 2016a) e como geralmente observado para amidos de cereais como arroz e milho (MAIOR *et al.*, 2020; YANG *et al.*, 2019) e pseudocereais como amaranto (BET *et al.*, 2018).

Figura 7 - Difratomogramas do amido de trigo mourisco nativo e modificado



Nota: (a) nativo, (b) moído, (c1) US 20 min, (c2) US 30 min, (c3) US 40 min, (d1) US + moinho 20 min, (d2) US + moinho 30 min, (d3) US + moinho 40 min.

A moagem reduziu a intensidade dos picos, corroborando com os resultados de estudos prévios (OLIVEIRA *et al.*, 2018; SHI *et al.*, 2015). Após o tratamento com US, não houve alteração importante na posição dos picos e foi observada uma pequena redução em sua intensidade. O padrão cristalino tipo A foi mantido, o que corrobora com estudos anteriores que modificaram diferentes amidos com UT (FALSAFI *et al.*, 2019; KAUR; GILL 2019; MARTINS *et al.*, 2020; MONROY; RIVERO; GARCÍA, 2018; YANG *et al.*, 2019). Com a dupla modificação, observou-se redução mais pronunciada na intensidade dos picos com o aumento do tempo de tratamento; e para a amostra tratada com 40 min (d3) parece ter sido destruída sua estrutura cristalina.

A cristalinidade relativa (CR) dos amidos é calculada a partir do difratograma de raios X e representa a relação entre região cristalina e amorfa dos grânulos. Para o amido estudado pode variar de 14 a 38 % de acordo com estudos prévios (DAR *et al.*, 2018; GAO *et al.*, 2020b; LIU *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2014; QIAN; KUHN, 1999a; SINDHU; KHATKAR, 2018; ZHOU *et al.*, 2009). No presente estudo, o amido de trigo mourisco nativo apresentou CR de 34,93 % (Tabela 9).

Tabela 9 - Cristalinidade relativa das amostras de trigo mourisco nativo e modificado

Amostras	Cristalinidade Relativa (%)
(a)	34,93 ± 0,94 ^a
(b)	13,54 ± 0,21 ^c
(c1)	23,31 ± 0,42 ^b
(c2)	21,58 ± 0,33 ^b
(c3)	22,94 ± 0,54 ^b
(d1)	11,93 ± 0,89 ^c
(d2)	11,41 ± 0,15 ^c
(d3)	-

Nota: (a) nativo, (b) moído, (c1) US 20 min, (c2) US 30 min, (c3) US 40 min, (d1) US + moinho 20 min, (d2) US + moinho 30 min, (d3) US + moinho 40 min; valores apresentados como média ± desvio padrão.

Observou-se uma diminuição significativa ($p < 0,05$) nos valores da CR das amostras de amido modificado com moinho (b), US (c1-c3) e dupla modificação (d1-d2) em relação ao amido nativo (a).

A redução na CR foi significativa após moagem, resultado que corrobora com o estudo de Beninca *et al.* (2020) para o amido de pinhão e Oliveira *et al.* (2018) para os amidos de gengibre e inhame que passaram pelo processo. No presente estudo, esse efeito está associado

à ausência de entalpia de gelatinização na curva DSC, indicando que após o processo de moagem o amido foi amorfizado. Isso pode estar relacionado à alta força mecânica durante a moagem, que altera a organização da amilopectina e da amilose (ROA *et al.*, 2014a), aumentando a região amorfa e diminuindo a CR. Os resultados apresentam concordância com o estudo de Li *et al.* (2014) e Roa *et al.* (2014).

Com o UT, observou-se que a CR nas amostras sonicadas diminuíram significativamente em relação ao amido nativo; no entanto, não houve diferença entre os tempos de tratamento (20, 30 e 40 min). Tendência semelhante foi obtida para modificação por UT de amidos de mandioca em tempos diferentes (MONROY; RIVERO; GARCÍA, 2018), de arroz com potências diferentes (YANG *et al.*, 2019), bem como de aveia com tempos e potências distintas (FALSAFI *et al.*, 2019). De acordo com Luo *et al.* (2008), a região amorfa dos grânulos de amido são mais vulneráveis à destruição por sonicação do que a região cristalina. Portanto, a diminuição da cristalinidade induzida pela irradiação ultrassônica pode ser devida a danos preferenciais nas regiões amorfas.

A redução na CR foi mais pronunciada após dupla modificação; no entanto, entre os tempos de 20 e 30 min são estatisticamente iguais. Essa redução pode estar relacionada com os efeitos mecânicos e térmicos durante o moinho de bolas, responsáveis pela destruição de estruturas cristalinas (SHI *et al.*, 2015) e à desestabilização da matriz lamelar de grânulos de amido induzida pelo tratamento ultrassônico (MONROY; RIVERO; GARCÍA, 2018).

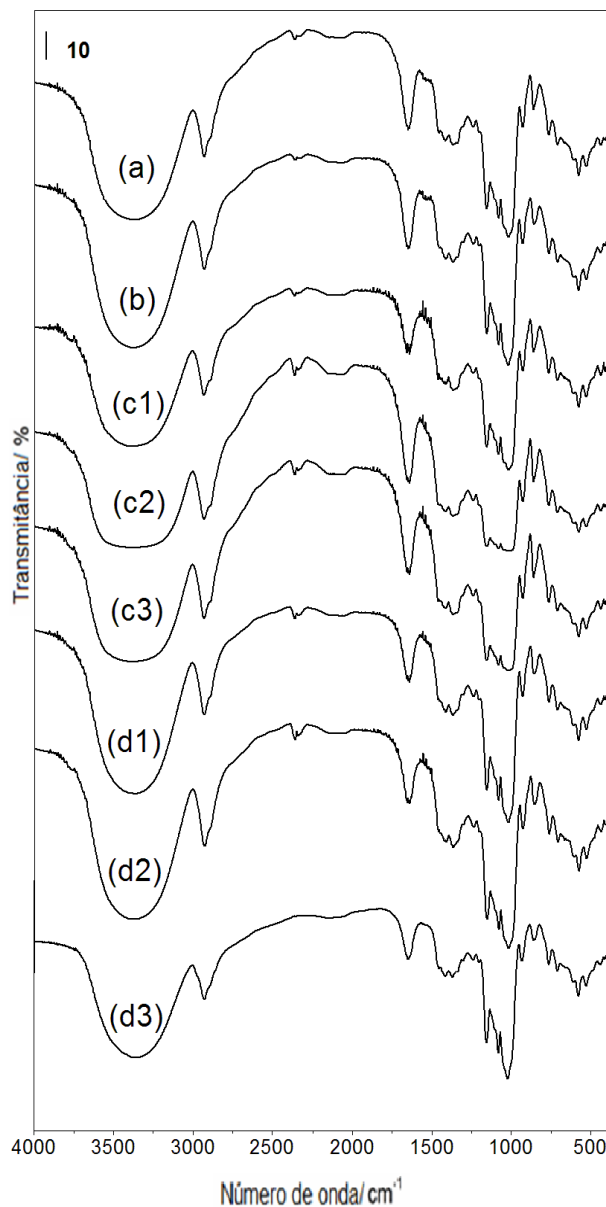
Estudos com amidos de diferentes fontes, os quais foram modificados por métodos físicos (moagem e tratamento ultrassônico), no geral, mantiveram o padrão de difração do amido nativo e apresentaram redução significativa na CR (MARTINS *et al.*, 2020; SHI *et al.*, 2015; ROA *et al.*, 2014a; YANG *et al.*, 2019). No presente estudo, a redução mais significativa na CR foi observada após moagem e dupla modificação, e a região cristalina parece ter sido mais afetada.

5.3.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros FTIR das amostras de amido nativo e modificados são exibidos na Figura 8. No espectro do amido nativo, a banda larga a 3380 cm^{-1} é atribuída ao estiramento de O-H presente no amido e também aos grupos OH da água (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). A banda de absorção em 2930 cm^{-1} está relacionada à vibração de alongamento -CH_2 , encontrada na estrutura da glicose. De acordo com a literatura, a banda em 1650 cm^{-1} é atribuída a vibrações de deformação dos grupos hidroxila, indicando também ligações inter e

intramoleculares. Observam-se três bandas em 1155, 1080 e 1010 cm^{-1} , que é uma sequência característica atribuída ao alongamento da ligação C-O. Essas bandas são principalmente do anel anidrogucose, especificamente dos grupos C-O-H (DAR *et al.*, 2018; DAS; KAYASTHA, 2019). As vibrações da ligação glicosídica α -1,4 (C-O-C) aparecem em 925 cm^{-1} . No espectro dos amidos modificados, são observadas as mesmas bandas, sem nenhuma modificação ou deslocamento. Esses espectros sobrepostos mostram que a moagem, o UT e a dupla modificação não modificaram os grupos funcionais presentes no amido.

Figura 8 - Espectros de FTIR do amido de trigo mourisco nativo e modificado



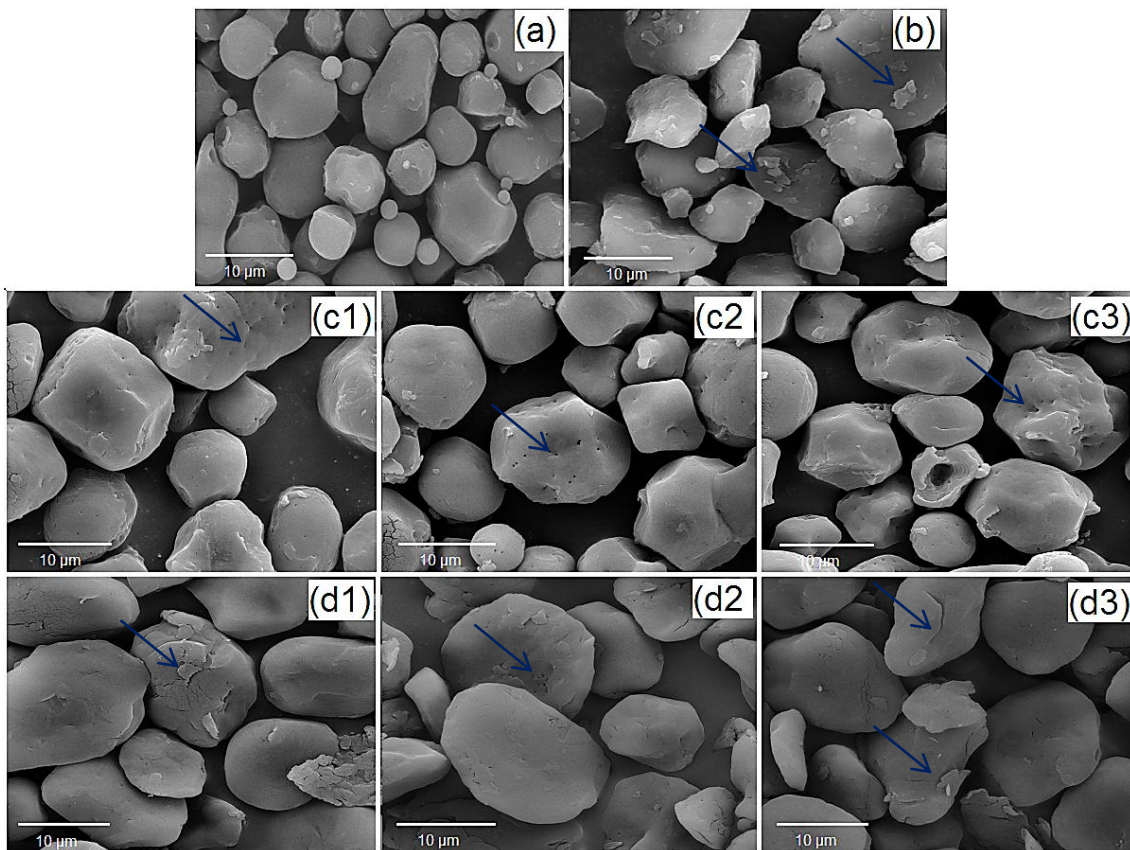
Nota: (a) nativo, (b) moído, (c1) US 20 min, (c2) US 30 min, (c3) US 40 min, (d1) US + moinho 20 min, (d2) US + moinho 30 min, (d3) US + moinho 40 min.

5.4 ANÁLISE MORFOLÓGICA

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

As microimagens obtidas são mostradas na Figura 9. Os grânulos de amido nativo apresentaram forma irregular, como poligonal e esférica. A superfície é regular e sem fissuras ou rachaduras. Corroborando assim, com a estrutura descrita em estudos anteriores (LI *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2016).

Figura 9 - Microimagens MEV/FEG do amido de trigo mourisco nativo e modificado



Nota: (a) nativo, (b) moído, (c1) US 20 min, (c2) US 30 min, (c3) US 40 min, (d1) US + moinho 20 min, (d2) US + moinho 30 min, (d3) US + moinho 40 min. Aumento das imagens - 8000x.

A morfologia dos grânulos de amido após moagem podem sofrer alterações relacionadas à diminuição do tamanho, aumento da área superficial, formação de fissuras e cavidades e aumento da porosidade (CAVALLINI; FRANCO, 2010; HE *et al.*, 2014; MORAES; ALVES; FRANCO, 2013).

O processo de moagem proporciona partículas menores e mais anômalas em comparação com o amido nativo (BEMILLER; HUBBER, 2015; DIOP *et al.*, 2012; SU *et al.*,

2016). Estes efeitos podem ser vistos na Figura 9b e são observadas algumas modificações na superfície dos grânulos sem destruição granular. Parece que a superfície foi descascada, o que pode ser considerado uma consequência do atrito entre os grânulos de amido, a bola e a parede do cilindro. Além disso, existem algumas clivagens na superfície e alguns fragmentos separados. Resultados semelhantes foram relatados nos estudos de Beninca *et al.* (2020) e Oliveira *et al.* (2018).

Os histogramas de distribuição granulométrica obtidos para o amido nativo e modificado são exibidos no Apêndice A. O tamanho das partículas foi medido considerando o maior diâmetro nas imagens MEV/FEG (Tabela 10). O amido nativo (a) apresentou tamanhos de partículas entre 4 e 12 μm , com diâmetro médio igual a $6,65 \pm 2,16$. O amido moído (b) exibiu tamanho de partícula ligeiramente menor que o nativo (1–11 μm) e menor diâmetro médio. O processo de moagem é conhecido por diminuir o tamanho das partículas (SANGUANPONG *et al.*, 2003). Nas amostras sonicadas, os diâmetros foram semelhantes ao amido nativo nos diferentes tempos de tratamento e apresentaram tamanhos de partículas entre 2 e 16 μm . Na dupla modificação, houve aumento do diâmetro médio das amostras em relação ao amido nativo e sonicado e as partículas apresentaram distribuição não homogênea e diâmetros variados (2–30 μm).

Tabela 10 - Diâmetro médio (μm) do amido nativo e modificado

Amostras	Diâmetro médio (μm)
(a)	$6,65 \pm 2,16$
(b)	$5,33 \pm 2,06$
(c1)	$6,35 \pm 2,00$
(c2)	$6,37 \pm 3,22$
(c3)	$6,30 \pm 3,20$
(d1)	$8,84 \pm 4,75$
(d2)	$11,52 \pm 5,61$
(d3)	$12,52 \pm 5,84$

Nota: (a) nativo, (b) moído, (c1) US 20 min, (c2) US 30 min, (c3) US 40 min, (d1) US + moinho 20 min, (d2) US + moinho 30 min, (d3) US + moinho 40 min; valores apresentados como média \pm desvio padrão.

De acordo com estudos prévios, o US pode ocasionar alterações na morfologia dos grânulos, como o aparecimento de danos (poros, canais, fissuras) na sua superfície (SUJKA, 2017) e redução do peso molecular (YU *et al.*, 2013). Essas alterações dependem de vários fatores, como potência (YANG *et al.*, 2019), frequência (HU; LI; ZHENG, 2019),

temperatura (AMINI *et al.*, 2015; MONROY, RIVERO; GARCÍA, 2018), tempo, fonte botânica e estrutura (KAUR; GILL 2019).

Não houve mudanças na forma do grânulo após aplicação de US por 20, 30 e 40min; no entanto, aumento na rugosidade e formação de poros e canais na superfície dos grânulos foi observado com o aumento do tempo de tratamento. Resultados semelhantes foram relatados por Monroy; Rivero & García (2018) que sugere que as modificações induzidas pela energia do UT são de natureza superficial e microestrutural, sem afetar a integridade dos grânulos de amido. A rápida formação e colapso de bolhas de cavitação podem gerar alta força de cisalhamento, capazes de quebrar as cadeias de polímeros e danificar grânulos de amidos durante o tratamento ultrassônico (JAMBRAK *et al.*, 2010; YANG *et al.*, 2019).

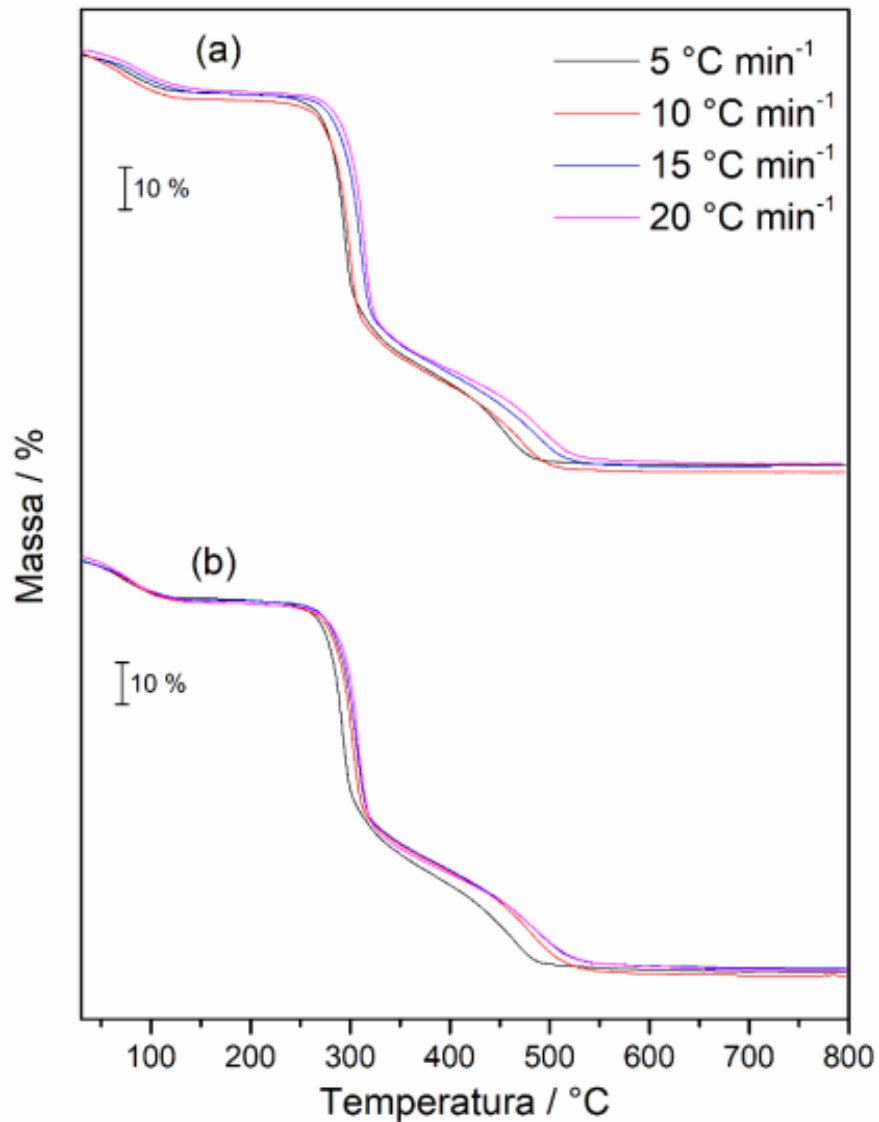
Após a dupla modificação, observaram-se partículas mais anômalas e menor homogeneidade entre as mesmas, quando comparadas com o amido nativo. Estes efeitos podem ser vistos na Figura 6 (d1-d3), onde são observadas algumas modificações na superfície dos grânulos, como aumento da rugosidade e rachaduras, além de algumas clivagens na superfície e alguns fragmentos separados. A superfície foi descascada, o que pode ser considerado uma consequência do atrito gerado durante a moagem. Além disso, os grânulos danificados parecem ter formado aglomerados, aumentando assim o diâmetro médio. Liu *et al.* (2011) identificaram que após tempos mais elevados de moagem os grânulos tornaram-se divididos em pedaços menores e os grânulos danificados foram agrupados formando aglomerados ou aderindo à superfície de grânulos maiores.

5.5 ESTUDO CINÉTICO DO AMIDO NATIVO E MOÍDO

O estudo cinético foi realizado para determinar o triplo cinético (energia de ativação, fator pré-exponencial e modelo reacional). Esses resultados proporcionam melhor compreensão sobre o efeito do processo de moagem na desidratação e decomposição térmica do amido nativo.

As curvas TG obtidas em diferentes razões de aquecimento de ambas as amostras são exibidas na Figura 10. Destaca-se que a discussão nesta seção é baseada no comportamento térmico das amostras discutidas anteriormente na seção 5.2.1.

Figura 10 - Curvas TG em diferentes razões de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C)



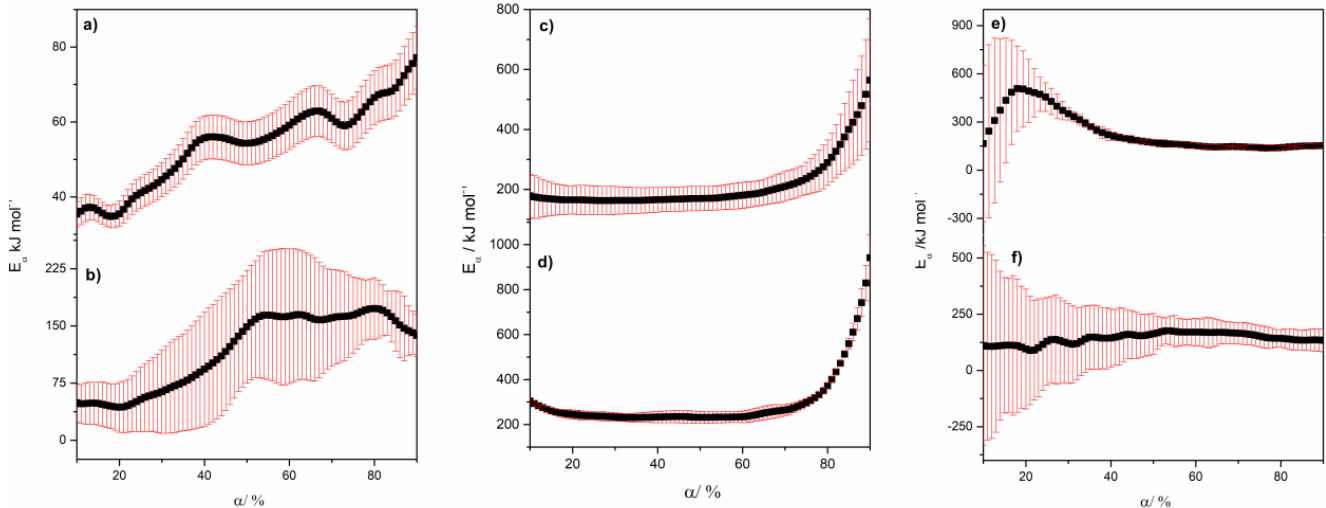
Nota: (a) Amido nativo e (b) amido moído.

Comparando a energia de ativação E_{α} versus a extensão da reação (α) obtida usando o modelo de Friedman, observa-se diferença em todas as etapas da perda de massa (Figura 11).

A E_{α} atribuída à desidratação do amido nativo (Figura 11a) não apresentou comportamento linear, incluindo pelo menos quatro oscilações diferentes. Embora comportamento semelhante tenha sido observado na E_{α} atribuída ao processo de desidratação do amido moído (Figura 11b), apresentou maiores valores de E_{α} . No entanto, acima de $\alpha = 80\%$, a E_{α} diminuiu para $141,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ao final do processo. Essas mudanças na dependência de E_{α} indicam uma modificação do tipo de interação entre as moléculas de água e o amido e podem ocorrer devido à combinação de dois fatores: ligação de hidrogênio e gaiolas (que retêm as moléculas de água) presentes na cadeia de amido. Além disso, sabe-se que o

processo de moagem proporciona a diminuição de partículas e, conseqüentemente, melhor processo de hidratação (NILSON; SJOO, 2017).

Figura 11 - Dependência entre E_a versus α obtida por análises de dados TG não isotérmicas



Nota: Processo de desidratação do amido nativo (a) e moído (b); segunda etapa de perda de massa para o amido nativo (c) e moído (d); e terceira etapa de perda de massa para o amido nativo (e) e moído (f). Método de Friedman.

Comportamento semelhante é observado nos valores de E_a associados à segunda etapa de perda de massa do amido nativo e moído (Figura 11c e Figura 11d), valor quase constante, seguido de um aumento exponencial. Esse perfil é característico de materiais orgânicos complexos, como polímeros (VYADZOVKIN *et al.*, 2011). Finalmente, a E_a relacionada à oxidação da matéria orgânica do amido nativo (Figura 11e) começa em $308,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, atinge um máximo em $505,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ e diminui para $150,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Os valores de E_a do amido moído (Figura 11f) exibem oscilações menores, que podem ser associadas à uniformidade e diminuição do tamanho das partículas (como observado nas imagens MEV/FEG).

Devido aos altos valores de oscilação observados na dependência E_a vs α , a regressão não linear foi realizada para determinar o triploto cinético. O tipo de reação de cada etapa foi baseado no processo químico de decomposição térmica do amido, descrito anteriormente. As condições resultantes foram consideradas para a primeira, segunda e terceira etapas: reação independente (processo reversível – liberação de moléculas de água de hidratação), reação consecutiva (liberação de subprodutos – decomposição da amilose e amilopectina) e reação consecutiva (processo de oxidação), respectivamente. O ajuste não linear do modelo oferecido pelo *software* oferece várias equações (Tabela 4); portanto, os melhores resultados foram

escolhidos combinando os melhores valores estatísticos obtidos e validados no *software*. O tripleto cinético obtido para cada intervalo está na Tabela 11; além disso, o ajuste entre os dados teóricos e experimentais é exibido nos Apêndices B e C.

Na primeira etapa de perda de massa, relacionada à desidratação, embora os valores de E_a obtidos para o amido nativo e moído sejam muito próximos, a reação-modelo muda de várias reações paralelas com energia de ativação semelhante (Cn) (OPFERMANN, 2000) para reações diretamente proporcionais à fração restante do reagente (Fn) (KHAWAM; FLANAGAN, 2006). Essa alteração pode estar associada à homogeneização do tamanho das partículas e, conseqüentemente, à retenção de água.

Tabela 11 - Valores de Energia de ativação (E_a), logaritmo do Fator pré-exponencial ($\log A_\alpha$), coeficiente de correlação (R^2), e F experimental* obtidos para cada tipo de reação usando método computacional

Intervalo		Amido			
		Nativo		Moído	
1ª etapa	Tipo de reação	Etapa única		Etapa única	
	Reação	Cn		Fn	
	$E_a/kJ mol^{-1}$	61,0		57,4	
	$\log A_\alpha/s^{-1}$	7,3		6,7	
	Contribuição/%	100,0		100,0	
	R^2	0,99670		0,99790	
	F_{exp}^*	1,0		1,0	
2ª etapa	Tipo de reação	Consecutivas		Consecutivas	
	Reação	Cn	An	Cn	An
	$E_a/kJ mol^{-1}$	214,4	285,8	224,2	269,1
	$\log A_\alpha/s^{-1}$	17,8	24,2	18,9	22,9
	Contribuição/%	51,0	49,0	41,4	58,6
	R^2	0,99549		0,99910	
	F_{exp}^*	1,0		1,0	
3ª etapa	Tipo de reação	Consecutivas		Consecutivas	
	Reação	Fn	Bna	Cn	Fn
	$E_a/kJ mol^{-1}$	958,7	279,9	225,7	157,4
	$\log A_\alpha/s^{-1}$	80,7	17,4	16,8	8,9
	Contribuição/%	38,3	61,7	44,8	55,2
	R^2	0,99897		0,99722	
	F_{exp}^*	1,0		1,0	

Nota: * Valores de F_{exp} obtidos pelo teste F considerando-se o $F_{critico}$ igual a 1.

O segundo intervalo mostrou a mesma reação consecutiva para os dois amidos: reação de ordem n com autocatálise (Cn) e nucleação n -dimensional/crescimento de núcleo de acordo com Avrami/Erofeev (An). O processo autocatalítico significa que o material de partida (A) se decompõe em um ou mais produtos (B e C); então, esses produtos (B e C) atacam a substância inicial (A), processo que acelera sua decomposição térmica e proporciona uma ramificação da decomposição (podendo produzir núcleos de decomposição). Como consequência, B e C são considerados um tipo de catalisador na decomposição térmica de A

(material de partida) (BOHN, 2014). Após o início dos núcleos de decomposição, sua formação pode ser acelerada (modelo Avrami/Erofeev) (BOHN, 2014).

Como discutido nos resultados da seção 5.2.1, a segunda etapa nas curvas TG de amido refere-se à liberação de grupos hidroxila, seguidos pelo processo de despolimerização da cadeia que ocorre em temperaturas acima de 300 °C; portanto, é possível atribuir a liberação de grupos hidroxila ao processo autocatalítico. Como esses grupos hidroxila são consumidos e degradados (modificando a cadeia do amido), formam-se os núcleos de despolimerização; o aumento da formação desses núcleos (atribuído ao modelo Avrami/Erofeev) proporciona a difusão do processo de despolimerização, resultando na taxa de degradação máxima (TDM) do processo.

Na Tabela 11, observa-se que os valores de E_a obtidos exibiram uma diferença inferior a 5 %. No amido nativo, os dois modelos são igualmente distribuídos (51 e 49 %); enquanto no amido moído, o processo An tem mais influência (58,6 %) que o Cn (41,4 %). A mudança de controle do processo fica evidente quando é considerado o TDM (Tabela 12): os valores de TDM do amido moído são maiores que os valores do nativo (exceto a 15 °C min⁻¹), indicando que as partículas estão mais expostas à degradação térmica devido à diminuição do tamanho das partículas (como verificado na seção 5.4.1). Além disso, a temperatura do TDM (T_{TDM}) observada para cada razão de aquecimento é muito próxima. Portanto, com base nisso, combinado com as mesmas reações consecutivas e valores de energia de ativação semelhantes, é possível sugerir que está ocorrendo o mesmo processo de decomposição térmica para o amido nativo e moído.

Tabela 12 - Taxa de degradação máxima (TDM) e Temperatura máxima de degradação (T_{TDM}) obtidos para o amido nativo e moído

Razão de aquecimento/°C min ⁻¹	Amido Nativo		Amido Moído	
	TDM/mg °C ⁻¹	$T_{TDM}/^{\circ}\text{C}$	TDM/mg °C ⁻¹	$T_{TDM}/^{\circ}\text{C}$
5	0,167	294,3	0,193	293,8
10	0,143	298,8	0,161	302,5
15	0,157	310,4	0,140	306,0
20	0,135	311,1	0,142	307,0

Por fim, o modelo cinético obtido para o amido nativo durante sua oxidação (3ª etapa) foram as reações consecutivas Fn e Reação Expansiva de Prout-Tompkins (Bna). Isso significa que esse processo é baseado em reações químicas (38,3 %), as quais podem proporcionar mudanças estruturais (início da oxidação) que levam à formação de núcleos que se ramificam (61,7 %) (BROWN; GLASS, 1999; JACOBS, 1997). Embora as reações de

Prout-Tompkins também sejam resultado de processos que ocorrem na ramificação da decomposição, não é um processo autocatalítico. Essa diferença se deve ao fato de o produto obtido na decomposição não atacar o material de partida e não interferir na sua decomposição (BOHN, 2014). Não obstante, os modelos cinéticos obtidos para o amido moído foram: Cn e Fn.

Conforme observado na Tabela 11, nota-se que após a moagem, os valores de energia de ativação necessária para a oxidação do amido diminuiu, de maneira geral, mais do que 40 %. A diferença entre as duas amostras no processo de oxidação pode ser explicada pelo tipo de mecanismo predominante da etapa anterior (a segunda).

Na oxidação do amido nativo, a quantidade de núcleos de decomposição da etapa anterior foi menor devido à ausência de predominância do modelo An. Portanto, era necessária uma alta energia de ativação para obter núcleos de decomposição suficiente para continuar a reação através da ramificação dos núcleos. Para o amido moído, o tipo difusional (An) pode formar núcleos de decomposição (GUPTA, 1982), capazes de acelerar o processo de oxidação na terceira etapa; conseqüentemente, os valores de E_a diminuíram daqueles observados para o amido nativo.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, realizou-se o estudo do amido de trigo mourisco comum (*Fagopyrum esculentum*) com um método de extração aquosa e modificado por duas técnicas físicas: moagem e ultrassom, consideradas sustentáveis por não gerar resíduos contaminantes.

Os amidos modificados por moagem, ultrassom e dupla modificação (irradiação ultrassônica seguida de moagem) foram caracterizados por TG/DTG, DSC, DRX, FTIR e FEG/MEV. Realizou-se ainda o estudo cinético não isotermal para o amido nativo e moído.

Os resultados experimentais da caracterização do amido nativo mostraram composição proximal com teores de componentes menores em quantidades moderadas e propriedades térmicas, estruturais e morfológicas semelhantes a outras fontes botânicas de cereais.

Em seguida, o amido moído foi obtido por moagem e foi possível observar que o processo não alterou a decomposição térmica mas promoveu pequenas alterações na estabilidade térmica, com aumento de 5 °C em comparação com o amido nativo. A análise DSC demonstrou que o amido foi pré-gelatinizado e amorfizado. O padrão de difração (DRX) não foi alterado, a cristalinidade relativa diminuiu significativamente e, de acordo com os espectros de FTIR, não ocorreu nenhuma alteração nos grupos funcionais presentes no amido. Observou-se também diminuição discreta no tamanho das partículas, perda da suavidade superficial dos grânulos e formação de fissuras e rugosidade após a modificação.

Com o tratamento ultrassônico, houve um aumento no período de estabilidade térmica (53 °C), principalmente após maior tempo de sonicação. Os valores de temperaturas e entalpia de gelatinização sofreram diminuição em comparação ao amido nativo, o que demonstra um enfraquecimento da estrutura granular, ratificado pela redução da cristalinidade relativa; enquanto o padrão cristalino tipo-A e os grupos funcionais do amido permaneceram inalterados, como observado pela análise DRX e FTIR, respectivamente. Observou-se uma mudança substancial na morfologia das amostras, onde os grânulos perderam sua suavidade superficial e houve formação de poros, depressões e rachaduras, intensificadas com o aumento do tempo de tratamento.

Para a dupla modificação, as amostras sonicadas foram submetidas ao processo de moagem com tempos de 20, 30 e 40 min e foi possível observar aumento expressivo da estabilidade térmica (62 °C), permanecendo estáveis em temperaturas mais altas, apresentando uma resistência ao início da degradação térmica, demonstrando capacidade de manter suas propriedades em condições de aquecimento controladas. O amido foi pré-gelatinizado e a

crystalinidade relativa apresentou os menores valores; no entanto são estatisticamente iguais em diferentes tempos (20 e 30 min) de tratamento. As alterações na superfície dos grânulos, como rachaduras, depressões e poros, foram intensificadas nas amostras duplamente modificadas.

Finalmente, os resultados cinéticos forneceram o triplo cinético para cada etapa da perda de massa observada no amido nativo e moído; além disso, a distribuição do tamanho das partículas afetou o mecanismo de desidratação sem afetar a energia de ativação. A semelhança de modelos cinéticos e energia de ativação obtida na segunda etapa de decomposição confirmou que o processo físico utilizado não afetou a estrutura química do amido, e essa propriedade influenciou o mecanismo de oxidação, como observado pela comparação das amostras. Na oxidação do amido nativo, foi exigida alta energia de ativação para obter núcleos de degradação seguidos de sua ramificação; enquanto no amido moído, o processo de oxidação foi controlado pelos modelos de Cn seguido de Fn após o processo de moagem com menos energia de ativação.

6.1 PERSPECTIVAS FUTURAS

Como perspectiva geral, pretende-se dar continuidade ao estudo iniciado neste trabalho com o trigo mourisco, buscando por novas caracterizações do seu amido nativo e modificado, como: propriedades de pasta, estudo cinético não isotermal e amido resistente.

Destaca-se que novas pesquisas devem ser conduzidas no desenvolvimento da aplicabilidade industrial desse amido. Além disso, sugere-se analisar o potencial uso dos subprodutos de trigo mourisco no desenvolvimento de alimentos funcionais, o que pode ser uma fonte rica de várias substâncias bioativas, tais como: fibras dietéticas e polifenóis, sendo que, atualmente o trigo mourisco é considerado um componente alimentar de elevado valor nutritivo. Diante de tal cenário, entre as perspectivas futuras estão:

- Realizar estudo cinético não isotermal das amostras modificadas por UT e dupla modificação, para posterior submissão de artigo científico;
- Caracterizar os resíduos gerados após a extração aquosa do amido, além da sua farinha e amido resistente, para possíveis aplicações;
- Estudar possíveis aplicações dos amidos pré-gelatinizados em alimentos instantâneos;
- Estudar possíveis aplicações do amido como agente encapsulante e com adição de probióticos.

REFERÊNCIAS

- ABEGUNDE, O. K.; UM, T.; CHEN, J.; DENG, F. Physicochemical characterization of sweet potato starches popularly used in Chinese starch industry. **Food Hydrocolloids**, v. 33, n. 2, p. 169-177, 2013.
- ACQUISTUCCI, R.; FORNAL, J. Italian buckwheat (*Fagopyrum esculentum*) starch: Physico-chemical and functional characterization and in vitro digestibility. **Food/Nahrung**, v. 41, n. 5, p. 281-284, 1997.
- AHMED, A.; KHALID, N.; AHMAD, A.; ABBASI, N.; LATIF, M.; RANDHAWA, M. Phytochemicals and biofunctional properties of buckwheat: a review. **The Journal of Agricultural Science**, v. 152, n. 3, p. 349-369, 2014.
- AI, Y.; JANE, J. L. Gelatinization and rheological properties of starch. **Starch/Stärke**, v. 67, n. 3-4, p. 213-224, 2015.
- ALARCON, R. T.; GAGLIERI, C.; CAIRES, F. J.; MAGDALENA, A. G.; CASTRO, R. A. E.; BANNACH, G. Thermoanalytical study of sweetener myo-inositol: α and β polymorphs. **Food Chemistry**, v. 237, p. 1149-1154, 2017.
- ALCAZAR-ALAY, S. C.; MEIRELES, M. A. A. Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources. **Food Science and Technology**, v. 35, n. 2, p. 215-236, 2015.
- AL-SNAFI, A. E. A review on *Fagopyrum esculentum*: A potential medicinal plant. **IOSR Journal of Pharmacy**, v. 7, n. 3, p. 21-32, 2017.
- ALTAN, A.; MCCARTHY, K. L.; MASKAN, M. Effect of extrusion cooking on functional properties and in vitro starch digestibility of barley-based extrudates from fruit and vegetable by-products. **Journal of Food Science**, v. 74, n. 2, p. E77-E86, 2009.
- ALVAREZ-JUBETE, L.; ARENDT, E. K.; GALLAGHER, E. Nutritive value and chemical composition of pseudocereals as gluten-free ingredients. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v. 60, n. sup4, p. 240-257, 2009.
- ALVAREZ-JUBETE, L.; ARENDT, E. K.; GALLAGHER, E. Eimear. Nutritive value of pseudocereals and their increasing use as functional gluten-free ingredients. **Trends in Food Science & Technology**, v. 21, n. 2, p. 106-113, 2010.
- AMINI A. M.; RAZAVI S. M. A.; MORTAZAVI S. A. Morphological, physicochemical, and viscoelastic properties of sonicated corn starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p. 282-292, 2015.
- ASHOKKUMAR, M. Applications of ultrasound in food and bioprocessing. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 25, p. 17-23, 2015.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTRY (AOAC). **Official Methods of Analysis**. 17 ed. Washington, DC: Association of Analytical Chemistry. 2000.

BARRERA, G. N.; CALDERÓN-DOMÍNGUEZ, G.; CHANONA-PÉREZ, J.; GUTIÉRREZ-LÓPEZ, G. F.; LEÓN, 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, n. 2, p. 1449-1457, 2013.

BEMILLER, J. N.; HUBBER, K. C. Physical Modification of Food Starch Functionalities. **Annual Review Food Science Technology**, v. 6, p. 19–69, 2015.

BENINCA, C.; OLIVEIRA, C. S.; BET, C. D.; BISINELLA, R. Z. B.; GAGLIERI, C.; SCHNITZLER, E.; Effect of Ball Milling Treatment on Thermal, Structural, and Morphological Properties of Phosphated Starches from Corn and Pinhão. **Starch/Stärke**, v. 72, n. 3-4, p. 1-11, 2020.

BENVENUTI, M. N.; GIULIOTTI, L.; PASQUA, C.; GATTA, D.; BAGLIACCA, M. Buckwheat bran (*Fagopyrum esculentum*) as partial replacement of corn and soybean meal in the laying hen diet. **Italian Journal of Animal Science**, v. 11, n. 1, p. e2, 2012.

BERTOFT, E. Understanding starch structure: Recent progress. **Agronomy**, v. 7, n. 3, p. 56, 2017.

BET, C. D.; OLIVEIRA, C. S.; COLMAN, T. A. D.; BISINELLA, R. Z. B.; BENINCA, C.; LACERDA, L. G.; LACERDA, L. G.; RAMOS, A. P.; SCHNITZLER, E. Aqueous extraction of organic amaranth starch and their by-products. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 138, n. 4, p. 2733-2749, 2019.

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

BET, C. D.; PRADO CORDOBA, L.; 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, n. 3, p. 275-282, 2016.

BOHN, M. A. Problems and faulty uses with the Prout–Tompkins description of autocatalytic reactions and the solutions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 116, n. 2, p. 1061-1072, 2014.

BONAFACCIA, G.; MAROCCHINI, M.; KREFT, I. Composition and technological properties of the flour and bran from common and tartary buckwheat. **Food Chemistry**, v. 80, p. 9–15, 2003.

BORGES, S. S.; KORN, M. Geração sonoquímica de oxidantes em solução aquosa saturada de tetracloreto de Carbono. **Química Nova**, v. 25, p. 558-562, 2002.

BRASIL, V. C. B.; EVARISTO, R. B. W.; GUIMARÃES, B. P.; GHESTI, G. F. Estudo Prospectivo e Tecnológico do Trigo Sarraceno (*Fagopyrum esculentum*) com Ênfase na Produção de Cerveja. **Cadernos de Prospecção**, v. 12, n. 5, p. 1541-1559, 2019.

BROWN, M. E.; GLASS, B. D. Pharmaceutical applications of the Prout–Tompkins rate equation. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 190, n. 2, p. 129-137, 1999.

BULÉON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALL, S. Starch granule: structure and biosynthesis – Mini review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 23, n. 2, p. 85–112, 1998.

CAI, Y.; CORKE, H.; LI, W. D. **Buckwheat**. In: WRIGLEY, C. W.; CORKE, H.; WALKER C. E. (Eds.), *Encyclopedia of Grain Science*. Oxford: Elsevier, p. 120-128, 2004.

CAPRON, I.; ROBERT, P.; COLONNA, P.; BROGLY, M.; PLANCHOT, V. Starch in rubbery and glassy states by FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, n. 2, p. 249-259, 2007.

CAVALLINI, C. M.; FRANCO, C. M. L. Effect of acid-ethanol treatment followed by ball milling on structural and physicochemical characteristics of cassava starch. **Starch/Stärke**, v. 62, n. 5, p. 236-245, 2010.

CAWOY, V. LEDENT, J. F.; KINET, J. M.; JACQUEMART, A. L. Floral biology of common buckwheat. **The European Journal of Plant Science and Biotechnology**, v. 3, n. 1, p.1-9, 2009.

CHRISTA, K.; SORAL-ŠMIETANA, M. Buckwheat Grains and Buckwheat Products – Nutritional and Prophylactic Value of their Components – a Review. **Czech Journal of Food Sciences**, v. 26, n. 3, p. 153–162, 2008.

CHRISTA, K.; SORAL-ŠMIETANA, M.; LEWANDOWICZ, G. Buckwheat starch: structure, functionality and enzyme in vitro susceptibility upon the roasting process. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v. 60, n. sup4, p. 140-154, 2009.

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

CORREIA, P. R.; BEIRÃO-DA-COSTA, M. L. Chestnut and acorn starch properties affected by isolation methods. **Starch/Stärke**, v. 62, n. 8, p. 421-428, 2010.

COSTANTINI, L.; LUKŠIČ, L.; MOLINARI, R.; KREFT, I.; BONAFACCIA, G.; MANZI, L.; MERENDINO, N. Development of gluten-free bread using tartary buckwheat and chia flour rich in flavonoids and omega-3 fatty acids as ingredients. **Food Chemistry**, v. 165, p. 232-240, 2014.

CREMER, D. R.; KALETUNC, G. Fourier transform infrared microspectroscopic study of the chemical microstructure of corn and oat flour-based extrudates. **Carbohydrate Polymers**, v. 52, n. 1, p. 53-65, 2003.

DAR, M. Z.; DEEPIKA, K.; JAN, K.; SWER, T. L.; KUMAR, P.; VERMA, R.; PRAKASHC,K. S.; JAND, S.; BASHIR, K. Modification of structure and physicochemical properties of buckwheat and oat starch by γ -irradiation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 108, p. 1348-1356, 2018.

DAS, R.; KAYASTHA, A. M. Enzymatic hydrolysis of native granular starches by a new β -amylase from peanut (*Arachis hypogaea*). **Food Chemistry**, v. 276, p. 583-590, 2019.

DELINSKI, B. C.; HENRIQUE, W. L.; SOLTOVSKI, D. O. C.; GUSTAVO, L. L.; SCHNITZLER, E. Morphological and thermoanalytical study of modified avocado seeds starch with lactic acid. **Chemistry Journal of Moldova**, v. 12, n. 2, p. 13-18, 2017.

DEMIATE, I.M.; FIGUEROA, A.M.; GUIDOLIN, M.E.Z.; DOS SANTOS, T.P.R.; YANGCHENG, H.; CHANG, F.; JANE, J.L. Physicochemical characterization of starches from dry beans cultivated in Brazil. **Food Hydrocoll**, v. 61, p.812–20, 2016.

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

DHITAL, S.; SHRESTHA, A. K.; GIDLEY, M. J. Effect of cryo-milling on starches: Functionality and digestibility. **Food Hydrocolloids**, v. 24, n. 2-3, p. 152-163, 2010.

DIOP, C. I. K.; LI, H. L.; CHEN, P.; XIE, B. J. Properties of maize starch modified by ball milling in ethanol medium and low field NMR determination of the water molecular mobility in their gels. **Journal of Cereal Science**, v. 56, n. 2, p. 321-331, 2012.

DUFRESNE, A. Crystalline starch based nanoparticles. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 19, n. 5, p. 397-408, 2014.

ELIASON, A. C. **Starch in Food: Structure, Function and Applications**. New York: Boca Raton, CRC press, p. 605, 2004.

ELIASON, A. C.; BERGENSTÅHL B.; NILSSON L.; SJÖÖ M. From molecules to products: Some aspects of structure–function relationships in cereal starches. **Cereal Chemistry**, v. 90, n. 4, p. 326-334, 2013.

ERCEG, M.; KREŠIĆ, I.; VRANDEČIĆ, N. S.; JAKIĆ, M. Different approaches to the kinetic analysis of thermal degradation of poly (ethylene oxide). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, n. 1, p. 325-334, 2018.

FABIAN, C.; AYUCITRA, A.; ISMADJI, S.; JU, Y. H. Isolation and characterization of starch from defatted rice bran. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, n. 1, p. 86-91, 2011.

FAEP. **Trigo Mourisco: sem glúten, com mercado**. Disponível em: <<http://www.sistemafaep.org.br/trigo-mourisco-sem-gluten-com-mercado.html>>. Acesso em: 28 maio de 2020.

FALSAFI, S. R.; MAGHSOUDLOU, Y.; ROSTAMABADI, H.; ROSTAMABADI, M. M.; HAMED, H.; HOSSEINI, S. M. H. Preparation of physically modified oat starch with different sonication treatments. **Food Hydrocolloids**, v. 89, p. 311-320, 2019.

FAOSTAT - **Statistics Division of Food and Agriculture Organization of the United Nations**. Disponível em: <http://faostat3.fao.org/browse/Q/QC/E>. Acesso: 02 de Abril de 2020.

FRIEDMAN, H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from termogravimetry. Application to a phenolic plastic. **Journal of Polymer Science**, v. 6, n. 1, p. 183-195, 1964.

FU Z. Q., WU M., ZHANG H., WANG J. H. Retrogradation of partially gelatinised potato starch prepared by ball milling. **International Journal of Food Science + Technology**, v. 53, n. 4, p. 1065-1071, 2017.

FUENTES, C.; ZIELKE, C.; PRAKSHI, M.; KUMAR, P. The effect of baking and enzymatic treatment on the structural properties of wheat starch. **Food Chemistry**, v. 213, p. 768–774, 2016.

GAO, L.; XIA, M.; LI, Z.; WANG, M.; WANG, P.; YANG, P.; GAO, X.; GAO, J. Common buckwheat-resistant starch as a suitable raw material for food production: A structural and physicochemical investigation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 145, p.145–153, 2020a.

GAO, L.; WANG, H.; WAN, C.; LENG, J.; WANG, P.; YANG, P.; GAO, X.; GAO, J. Structural, pasting and thermal properties of common buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) starches affected by molecular structure. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 156, p.120–126, 2020b.

GAO, J.; KREFT, I.; CHAO, G.; WANG, Y.; LIU, X.; WANG, L.; WANG, P., GAO, X.; FENG, B. Tartary buckwheat (*Fagopyrum tataricum* Gaertn.) starch, a side product in functional food production, as a potential source of retrograded starch. **Food Chemistry**, v. 190, p. 552-558, 2016.

GIMÉNEZ-BASTIDA, J. A.; PISKUŁA, M.; ZIELIŃSKI, H. Recent advances in development of gluten-free buckwheat products. **Trends in Food Science & Technology**, v. 44, n. 1, p. 58-65, 2015.

GIMENEZ-BASTIDA, J. A.; ZIELINSKI, H. Buckwheat as a functional food and its effects on health. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 63, n. 36, p. 7896-7913, 2015.

GONÇALVES, F. M. F.; DEBIAGE, R. R.; SILVA, R. M. G.; PORTO, P. P.; YOSHIHARA, E.; PEIXOTO, E. C. T. M. *Fagopyrum esculentum* Moench: A crop with many purposes in agriculture and human nutrition. **African Journal of Agricultural Research**, v.11, n. 12, p. 983-989, 2016.

GONZÁLES, L. C.; LOUBES, M. A.; TOLABA, M. P. Incidence of milling energy on dry-milling attributes of rice starch modified by planetary ball milling. **Food Hydrocolloids**, v. 82, p. 155-163, 2018.

GREGORI, M.; KREFT, I. Breakable starch granules in a low-amylose buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) mutant. **Journal of Food, Agriculture & Environment**, v. 10, p. 258-262, 2012.

GUINESI, L. S.; DA RÓZ, A. L.; CORRADINI, E.; MATTOSO, L. H. C.; TEIXEIRA, E. D. M.; CURVELO, A. A. D. S. Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures. **Thermochimica Acta**, v. 447, n. 2, p. 190-196, 2006.

GUL, K.; SINGH, A. K.; JABEEN, R. Nutraceuticals and Functional Foods: The Foods for the Future World. **Journal Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 56, n. 16, p. 2617-2627, 2016.

GUPTA, M. C.; DESHMUKH, V. G. Thermal oxidative degradation of poly-lactic acid. **Colloid and Polymer Science**, v. 260, n. 5, p. 514-517, 1982.

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

HAN, Z.; SHI, R.; SUN, D. W. Effects of novel physical processing techniques on the multi-structures of starch. **Trends in Food Science & Technology**, v. 97, p. 126-135, 2020.

HANASHIRO, I.; MATSUGASAKO, J. I.; EGASHIRA, T.; TAKEDA, Y. Structural characterization of long unit-chains of amylopectin. **Journal of Applied Glycoscience**, v. 52, n. 3, p. 233-237, 2005.

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

HOLANDA, B. B. C.; ALARCON, R. T.; GAGLIERI, C.; DE SOUZA, A. R.; DE CASTRO, R. A. E.; ROSA, P. C. P.; TANGERINO, D. J. A.; BANNACH, G. Thermal studies, degradation kinetic, equilibrium solubility, DFT, MIR, and XRPD analyses of a new cocrystal of gemfibrozil and isonicotinamide. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 136, n. 5, p. 2049-2062, 2019.

HORNUNG, P. S.; CORDOBA, L. P.; LAZZAROTTO, S. R. S.; SCHNITZLER, E.; LAZZAROTTO, M.; RIBANI, R. H. Brazilian dioscoreaceas starches. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 127, n. 3, p. 1869-1877, 2017b.

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

HORNUNG, P. S.; BARBI, R. C. T.; TEIXEIRA, G. L.; AVILA, S.; SILVA, F. L. D. A., LAZZAROTTO, M.; SILVEIRA, J. L. M.; BETA, T.; RIBANI, R. H. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 134, n. 3, p. 2075-2088, 2018.

HU, A.; JIAO, S.; ZHENG, J.; LI, L.; FAN, Y.; CHEN, L.; ZHANG, Z. Ultrasonic frequency effect on corn starch and its cavitation. **LWT - Food Science and Technology**, v. 60, n. 2, p. 941-947, 2015.

HU, A.; LI, Y.; ZHENG, J. Dual-frequency ultrasonic effect on the structure and properties of starch with different size. **LWT - Food Science and Technology**, v. 106, p. 254-262, 2019.

HU, A.; LU, J.; ZHENG, J.; SUN, J.; YANG, L.; ZHANG, X, ZHANG, Y, LIN, Q. Ultrasonically aided enzymatical effects on the properties and structure of mung bean starch. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 20, p. 146-151, 2013.

HUANG, Z. Q.; LU, J. P.; LI, X. H.; TONG, Z. F. Effect of mechanical activation on physico-chemical properties and structure of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, n. 1, p. 128-135, 2007.

HUANG, Z. Q.; XIE, X. L.; CHEN, Y.; LU, J. P.; TONG, Z. F. Ball-milling treatment effect on physicochemical properties and features for cassava and maize starches. **Comptes Rendus Chimie**, v. 11, n. 1-2, p. 73-79, 2008.

HUNG, P. V.; MAEDA, T.; MORITA, N. Buckwheat starch: structure and characteristics—a review. **Buckwheat I. The European Journal of Plant Science and Biotechnology**, v. 3, p. 23-28, 2009.

IONASHIRO, M.; CAIRES, F. J.; GOMES, D. J. C. **Giolito: Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz, v. 1, p. 80, 2005.

IZYDORCZYK, M. S.; MCMILLAN, T.; BAZIN, S.; KLETKE, J.; DUSHNICKY, L.; DEXTER, J. Canadian buckwheat: A unique, useful and under-utilized crop. **Canadian Journal of Plant Science**, v. 94, n. 3, p. 509-524, 2014.

JABLONSKLI, A. E.; LANG, A. J.; VYAZOVKIN S. Isoconversional kinetics of degradation of polyvinylpyrrolidone used as a matrix for ammonium nitrate stabilization. **Thermochimica Acta**, v. 474, n. 1-2, p. 78-80, 2008.

JACOBS, P. W. M. Formation and growth of nuclei and the growth of interfaces in the chemical decomposition of solids: New insights. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 48, p. 10086-10093, 1997.

JAMBRAK, A. R.; HERCEG, Z.; ŠUBARIĆ, D.; BABIĆ, J.; BRNČIĆ, M.; BRNČIĆ, S. R.; BOSILJKOV, T.; ČVEK, D.; TRIPALO, B.; GELO, J. Ultrasound effect on physical properties of corn starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 1, p. 91-100, 2010.

JAMES, S. L.; ADAMS, C. J.; BOLM, C.; BRAGA, D.; COLLIER, P.; FRIŠČIĆ, T.; GREPIONI, F.; HARRIS, K. D. M.; HYETT, G.; JONES, W.; KREBS, A.; MACK, J.; MAINI, L.; ORPEN, G.; PARKIN, I. P.; SHEAROUSE, W. C.; STEED, J. W.; WADDELL, D. C. Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 1, p. 413-447, 2012.

JANSSEN, F.; PAULY, A.; ROMBOUTS, I.; JANSSENS, K. J. A.; DELEU, L. J.; DELCOUR, J. A. Proteins of Amaranth (*Amaranthus* spp.), Buckwheat (*Fagopyrum* spp.), and Quinoa (*Chenopodium* spp.): A Food Science and Technology Perspective. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 16, n. 1, p. 39-58, 2017.

JONES, J. M. Grain-based foods and health. **Cereal Foods World**, v. 51, n. 3, p. 108-113, 2006.

KAČURÁKOVÁ M.; CAPEK, P.; SASINKOVÁ, V.; N.; WELLNER, N.; EBRINGEROVÁ, A. FT-IR study of plant cell wall model compounds: pectic polysaccharides and hemicelluloses. **Carbohydrate Polymers**, v. 43, n. 2, p. 195-203, 2000.

KATAR, D.; OLGUN, M.; TURAN, M. Analysis of morphological and biochemical characteristics of buckwheat (*Fagopyrum esculentum Moench*) in comparison with cereals. **Journal of Food**, v. 14, n. 2, p. 176-185, 2016.

KAUR, G.; UISAN, K.; ONG, K. L.; LIN, C. S. K. Recent trends in green and sustainable chemistry & waste valorisation: rethinking plastics in a circular economy. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 9, p. 30-39, 2018.

KAUR, H.; GILL, B. S. Effect of high-intensity ultrasound treatment on nutritional, rheological and structural properties of starches obtained from different cereals. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 126, p. 367-375, 2019.

KHAWAM, A.; FLANAGAN, D. R. Solid-state kinetic models: basics and mathematical fundamentals. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 35, p. 17315-17328, 2006.

KIM, H. Y.; HAN, J. A.; KWEON, D. K.; PARK, J. D.; LIM, S. Effect of ultrasonic treatments on nanoparticle preparation of acid-hydrolyzed waxy maize starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 93, n. 2, p. 582-588, 2013.

KIZIL, R.; IRUDAYARAJ, J.; SEETHARAMAN, K. Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 14, p. 3912-3918, 2002.

KRKOŠKOVÁ, B.; MRÁZOVÁ, Z. Prophylactic components of buckwheat. **Food Research International**, v. 38, n. 5, p. 561-568, 2005.

LACERDA, L. G.; COLMAN, T. A. D.; BAUAB, T.; FILHO, M. A. S. C.; DEMIATE, I. M.; VASCONCELOS, E. C.; SCHNITZLER, E. Thermal, structural and rheological properties of starch from avocado seeds (*Persea americana*, Miller) modified with standard sodium hypochlorite solutions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, p. 1893-1899, 2014.

LE CORRE, D. L.; ANGELLIER-COUSSY, H. Preparation and application of starch nanoparticles for nanocomposites: A review. **Reactive & Functional Polymers**, v. 85, p. 97-120, 2014.

LEONEL, M. Análise da forma e tamanho de grânulos de amidos de diferentes fontes botânicas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 3, p.579-588, 2007.

LI, G.; ZHU, F. Amylopectin molecular structure in relation to physicochemical properties of quinoa starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 164, p. 396–402, 2017.

LI, S. Q.; ZHANG, Q. H. Advances in the development of functional foods from buckwheat. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 41, n. 6, p. 451-464, 2001.

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

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

LIAN, X.; WANG, C.; ZHANG, K.; LI, L. The retrogradation properties of glutinous rice and buckwheat starches as observed with FT-IR, ¹³C NMR and DSC. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 64, p. 288-293, 2014.

LIU C.; QUIN Y.; LI X.; SUN Q.; XIONG L.; LIU Z. Preparation and characterization of starch nanoparticles via self-assembly at moderate temperature. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 84, p. 354-360, 2016.

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

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

LIU, T. Y.; MA, Y.; YU, S. F.; SHI, J.; XUE, S. The effect of ball milling treatment on structure and porosity of maize starch granule. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 12, n. 4, p. 586-593, 2011.

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, n. 3-4, p. 139-146, 2010.

LUO, Z.; FU, X.; HE, X.; LUO, F.; GAO, Q.; YU, S. Effect of ultrasonic treatment on the physicochemical properties of maize starches differing in amylose content. **Starch/Stärke**, v. 60, n. 11, p. 646-653, 2008.

MAIOR, L. O.; ALMEIDA, V. S.; BARRETTI, B. R. V.; ITO, V. C.; BENINCA, C.; DEMIATE, I. M., SCHNITZLER, E.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; LACERDA, L. G. Combination of organic acid and heat–moisture treatment: impact on the thermal, structural, pasting properties and digestibility of maize starch. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, p. 1-9, 2020.

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

MARTINS, A.; BENINCA, C.; BET, C. D.; BISINELLA, R. Z. B.; OLIVEIRA, C. S.; HORNUNG, P. S.; SCHNITZLER, E. Ultrasonic modification of purple taro starch (*Colocasia esculenta* B. Tini): structural, psychochemical and thermal properties. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, p. 1-10, 2020

MICHA, R.; SHULKIN, M. L.; PEÑALVO, J. L.; KHATIBZADEH, S.; SINGH, G. M.; RAO, M.; FAHIMI, S.; POWLES, J.; MOZAFFARIAN, D. Etiologic effects and optimal intakes of foods and nutrients for risk of cardiovascular diseases and diabetes: systematic reviews and meta-analyses from the Nutrition and Chronic Diseases Expert Group (NutriCoDE). **PloS one**, v. 12, n. 4, 2017.

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.

MIR, N. A.; RIAR, C. S.; SINGH, S. Nutritional constituents of pseudo cereals and their potential use in food systems: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 75, p. 170-180, 2018.

MOLINARI, R.; COSTANTINI, L.; TIMPERIO, A. M.; LELLI, V.; BONAFACCIA, F.; BONAFACCIA, G.; MERENDINO, N. Tartary buckwheat malt as ingredient of gluten-free cookies. **Journal of Cereal Science**, v. 80, p. 37-43, 2018.

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

MORAES, J.; ALVES, F. S.; FRANCO, C. M. L. Effect of ball milling on structural and physicochemical characteristics of cassava and Peruvian carrot starches. **Starch/Stärke**, v. 65, n. 3-4, p. 200-209, 2013.

MOTA, C.; SANTOS, M.; MAURO, R.; SAMMAN, N.; MATOS, A. S.; TORRES, D.; CASTANHEIRA, I. Protein content and amino acids profile of pseudocereals. **Food Chemistry**, v. 193, p. 55-61, 2016.

MOUKHINA E. Determination of kinetic mechanisms for reactions measured with thermo analytical instruments. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 109, n. 3, p.1203–1214, 2012.

MOURA, A.; GAGLIERI, C.; ALARCON, R. T.; FERREIRA, P. O.; MAGDALENA, A. G.; BANNACH, G. Non-isothermal kinetic study of andiroba and babassu oils. **Brazilian Journal of Thermal Analysis**, v. 6, n. 4, p. 1-10, 2017.

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

NETZSCH – **Kinetic Neo**. Disponível em: <https://kinetics.netzsch.com/en/#>. Acesso em: 26 de Fevereiro de 2019.

NILSSON, L.; SJÖÖ, M. (Ed.). **Starch in food: Structure, function and applications**. Woodhead Publishing, 4.ed. 893 p. 2017.

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, n. 4, 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. 115, n. 1, p. 13-18, 2014.

OPFERMANN J. Kinetic analysis using multivariate non-linear regression. I. Basic concepts. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 60, n. 2, p. 641-658, 2000.

OZAWA T. A new method of analyzing thermogravimetric data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 38, n. 11, p. 1881-1886, 1965.

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

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

PERONI, F. H. G.; ROCHA, T. S.; FRANCO, C. M. L. Some structural and physicochemical characteristics of tuber and root starches. **Food Science Technology International**, v. 12, n. 5, p. 505-513, 2006.

PIELICHOWSKI, K.; CZUB, P.; PIELICHOWSKI, J. The kinetics of cure of epoxides and related sulphur compounds studied by dynamic DSC. **Polymer**, v. 41, n. 12, p. 4381-4388, 2000.

PINEDA-GÓMEZ, P.; ANGEL-GIL, N. C.; VALENCIA-MUÑOZ, C.; ROSALES-RIVERA, A.; RODRÍGUEZ-GARCÍA, M. E. Thermal degradation of starch sources: Green banana, potato, cassava, and corn—kinetic study by non-isothermal procedures. **Starch/Stärke**, v. 66, n. 7-8, p. 691-699, 2014.

QIAN, J. Y.; KUHN, M. Evaluation on gelatinization of buckwheat starch: a comparative study of Brabender viscoamylography, rapid visco-analysis, and differential scanning calorimetry. **European Food Research and Technology**, v. 209, n. 3-4, p. 277-280, 1999b.

QIAN, J. Y.; KUHN, M. Physical properties of buckwheat starches from various origins. **Starch/Stärke**, v. 51, n. 2-3, p. 81-85, 1999a.

QIN, P.; WANG, Q.; SHAN, F.; HOU, Z.; REN, G. Nutritional composition and flavonoids content of flour from different buckwheat cultivars. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 45, n. 5, p. 951-958, 2010.

QIN, Y.; LIU, C.; JIANG, S.; XIONG, L.; SUN, Q. Characterization of starch nanoparticles prepared by nanoprecipitation: Influence of amylose content and starch type. **Industrial Crops and Products**, v. 87, p. 182-190, 2016.

RATAN, P.; KOTHIYAL, P. *Fagopyrum esculentum* Moench (common buckwheat) edible plant of Himalayas: A Review. **Asian Journal of Pharmacy and Life Science**, v. 2231, p. 4423, 2011.

ROA, D. F., SANTAGAPITA, P. R., BUERA, M. P., TOLABA, M. P. Amaranth Milling Strategies and Fraction Characterization by FT-IR. **Food and Bioprocess Technology**, v. 7, p. 711-718, 2014b.

ROA, D. F., SANTAGAPITA, P. R., BUERA, M. P., TOLABA, M. P. Ball milling of Amaranth starch-enriched fraction. Changes on particle size, starch crystallinity, and functionality as a function of milling energy. **Food and Bioprocess Technology**, v. 7, n. 9, p. 2723-2731, 2014a.

ROCCHETTI, G.; LUCINI, L.; RODRIGUEZ, J. M. L.; BARBA, F. J.; GIUBERTI, G. Gluten-free flours from cereals, pseudocereals and legumes: Phenolic fingerprints and in vitro antioxidant properties. **Food Chemistry**, v. 271, p. 157-164, 2019

SANCHEZ, A.; SCHUSTER, T. M.; BURKE, J. M.; KRON, K. A. Taxonomy of Polygonoideae (Polygonaceae): a new tribal classification. **Taxon**, v. 60, n. 1, p. 151-160, 2011.

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

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

SCHOCH, T. J. Iodimetric determination of amylose. Potentiometric titration: Standard method. In: Whistler, R. L. **Methods in Carbohydrate Chemistry**, IV. Orlando: Academic Press, p. 157–160, 1964.

PARANÁ - SECRETARIA DA AGRICULTURA E ABASTECIMENTO. **Levantamento de Safra e Produção**. Disponível em: <<http://www.agricultura.pr.gov.br/>>. Acesso em: 28 maio de 2020.

SHI, L.; CHENG, F.; ZHU, P. X.; LIN, Y. Physicochemical changes of maize starch treated by ball milling with limited water content. **Starch/Stärke**, v. 67, n. 9-10, p. 772-779, 2015.

SILVA, J. E. E.; ALARCON, R. T.; GAGLIERI, C.; MAGDALENA, A. G.; DA SILVA-FILHO, L. C.; BANNACH, G. New thermal study of polymerization and degradation kinetics of methylene diphenyl diisocyanate. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 133, n. 3, p. 1455-1462, 2018.

SILVA, D. B.; GUERRA, A. F.; SILVA, A. C.; PÓVOA, J. S. R. **Avaliação de Genótipos de Mourisco na Região do Cerrado**. 1ed. Brasília: Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia-Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento (INFOTECA-E), 2002.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 6 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora SA; 2006.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. (ed.) **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7 ed. John Wiley & Sons; 2005.

SINDHU, R.; DEVI, A.; KHATKAR, B. S. Physicochemical, thermal and structural properties of heat moisture treated common buckwheat starches. **Journal of Food Science and Technology**, v. 56, n. 5, p. 2480-2489, 2019.

SINDHU, R.; KHATKAR, B. S. Composition and Functional Properties of Common Buckwheat (*Fagopyrum Esculentum Moench*) Flour and Starch. **International Journal of Innovative Research and Advanced Studies**, v. 3, n. 7, p. 154-159, 2016a.

SINDHU, R.; KHATKAR, B. S. Morphological, Pasting And Thermal Properties Of Common Buckwheat (*Fagopyrum Esculentum* Moench) Flour And Starch. **International Journal of Engineering Research and Technology**, v. 3, n. 7, p. 160-164, 2016b.

SINDHU, R.; KHATKAR, B. S. Thermal, structural and textural properties of amaranth and buckwheat starches. **Journal of Food Science and Technology**, v. 55, n. 12, p. 5153-5160, 2018.

SINGH, J.; KAUR, L.; MCCARTHY, O. J. Factors influencing the physicochemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications: a review. **Food Hydrocolloids**, v. 21, n. 1, p. 1-22, 2007.

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, n. 2, p. 219-231, 2003.

SKRABANJA, V.; LILJEBERG ELMSTÅHL, H. G.; KREFT, I.; BJÖRCK, I. M. Nutritional properties of starch in buckwheat products: studies in vitro and in vivo. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n. 1, p. 490-496, 2001.

ŠKROBOT, D.; MILOVANOVIĆ, I.; JOVANOVIĆ, P.; PESTORIĆ, M.; TOMIĆ, J.; MANDIĆ, A. Buckwheat, quinoa and amaranth: Good alternatives to nutritious food. **Journal on Processing and Energy in Agriculture**, v. 23, n. 3, p. 113-116, 2019.

SOYKEABKAEW, N.; THANOMSILP, C.; SUWANTONG, O. A review: Starch-based composite foams. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 78, p. 246-263, 2015.

STATSOFT, I. N. C. **STATISTICA** (data analysis *software* system). Version 8.0, v. 7, p. 1984-2004, 2007.

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

SUJKA, M. Ultrasonic modification of starch—Impact on granules porosity. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 37, p. 424-429, 2017.

SUJKA, M.; JAMROZ, J. Ultrasound-treated starch: SEM and TEM imaging, and functional behaviour. **Food Hydrocolloids**, v. 31, n. 2, p. 413-419, 2013.

TAN, Z.; LI, X.; CHEN, L.; XIE, F.; LI, L.; HUANG, J. Effect of heat-moisture treatment on multi-scale structures and physicochemical properties of breadfruit starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 161, p. 286-294, 2017.

TESTER, R. F.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch—composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, v. 39, n. 2, p. 151-165, 2004.

THOMAZ, L.; ITO, V. C.; MALUCELLI, L. C.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; DEMIATE, I. M.; BET, C. D.; MARINHO, M. T.; SCHNITZLER, 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**, v. 139, n. 5, p. 3123-3132, 2020.

TIWARI, B.K. Ultrasound: a clean, green extraction technology. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 71, p.100-109, 2015.

VAMADEVAN, V.; BERTOFT, E. Structure-function relationships of starch components. **Starch/Stärke**, v. 67, n. 1-2, p. 55-68, 2015.

VYAZOVKIN, S.; BURNHAM, A. K.; CRIADO, J. M.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; POPESCU, C.; SBIRRAZZUOLI, N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochimica Acta**, v. 520, n. 1-2, p. 1-19, 2011.

VYAZOVKIN, S.; BURNHAM, A. K.; FAVERGEONC, L.; KOGAD, N.; MOUKHINAE, E.; PÉREZ-MAQUEDAF, L.A.; SBIRRAZZUOLIG, N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics. **Thermochimica Acta**, v. 689, 178597, 2020.

WANG, S. J.; COPELAND L. Effect of acid hydrolysis on starch structure and functionality: A review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 55, n. 8, p. 1081-1097, 2015.

WATERSCHOOT, J. GOMAND, S. V.; FIERENS, E.; DELCOURT, J. A. Production, structure, physicochemical and functional properties of maize, cassava, wheat, potato and rice starches. **Starch/Stärke**, v. 67, n. 1-2, p. 14-29, 2015.

WIJNGAARD, H. H.; ARENDT, E. K. Buckwheat. **Cereal Chemistry**, v. 83, n. 4, p. 391, 2006.

WIJNGAARD, H. H.; RENZETTI, S.; ARENDT, E. K. Microstructure of buckwheat and barley during malting observed by confocal scanning laser microscopy and scanning electron microscopy. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 113, n. 1, p. 34-41, 2007.

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

YANG W.; KONG X.; ZHENG Y.; SUN W.; CHEN, S.; LIU, D.; ZHANH, H.; FANG, H.; TIAN, J.; YE, X. Controlled ultrasound treatments modify the morphology and physical properties of rice starch rather than the fine structure. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 59, p. 104709, 2019.

YOSHIMOTO, Y.; EGASHIRA, T.; HANASHIRO, I.; OHINATA, H.; TAKASE, Y.; TAKEDA, Y. Molecular structure and some physicochemical properties of buckwheat starches. **Cereal Chemistry**, v. 81, n. 4, p. 515-520, 2004.

YU, S.; ZHANG, Y.; GE, Y.; ZHANG, Y.; SUN, T.; JIAO, Y.; ZHENG, X. Q. Effects of ultrasound processing on the thermal and retrogradation properties of nonwaxy rice starch. **Journal of Food Process Engineering**, v. 36, n. 6, p. 793-802, 2013.

ZHANG, W.; DING, W.; NDEURUMI, K. H.; WANG, Z.; FENG, Y. Effect of wet ball milling on physicochemical properties and crosslinking reaction performance of corn starch. **Starch/Stärke**, v. 67, n. 11-12, p. 958-963, 2015.

ZHANG, W.; ZHU, Y.; LIU, Q.; BAO, J.; LIU, Q. Identification and quantification of polyphenols in hull, bran and endosperm of common buckwheat (*Fagopyrum esculentum*) seeds. **Journal of Functional Foods**, v. 38, p. 363-369, 2017.

ZHANG, X.; GOLDING, J.; BURGAR, I. Thermal decomposition chemistry of starch studied by ¹³C high-resolution solid-state NMR spectroscopy. **Polymer**, v. 43, n. 22, p. 5791-5796, 2002.

ZHANG, Z. L.; ZHOU, M. L.; TANG, Y.; LI, F. L.; TANG, Y. X.; SHAO, J. R.; XUE, W. T. WU, Y. M. Bioactive compounds in functional buckwheat food. **Food Research International**, v. 49, n. 1, p. 389-395, 2012.

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, n. 7-8, p. 621-627, 2013.

ZHENG, K.; JIANG, Q. T.; LONG, W. E. I.; ZHANG, X. W.; JIAN, M. A.; CHEN, G. Y.; WEI, Y. M.; FETCH, J. M.; LU, Z. X.; ZHENG, Y. L. Characterization of starch morphology, composition, physicochemical properties and gene expressions in oat. **Journal of Integrative Agriculture**, v. 14, n. 1, p. 20-28, 2015.

ZHOU, D. N., ZHANG, B.; CHEN, B.; CHEN, H. Q. Effects of oligosaccharides on pasting, thermal and rheological properties of sweet potato starch. **Food Chemistry**, v. 230, p. 516-523, 2017.

ZHOU, Y. G.; LI, D.; WANG, L. J.; LI, Y.; YANG, B. N.; BHANDARI, B.; CHEN, X. D.; MAO, Z. H. Effect of water content on thermal behaviors of common buckwheat flour and starch. **Journal of Food Engineering**, v. 93, n. 2, p. 242-248, 2009.

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

ZHU, F. Chemical composition and health effects of Tartary buckwheat. **Food Chemistry**, v. 203, p. 231-245, 2016b.

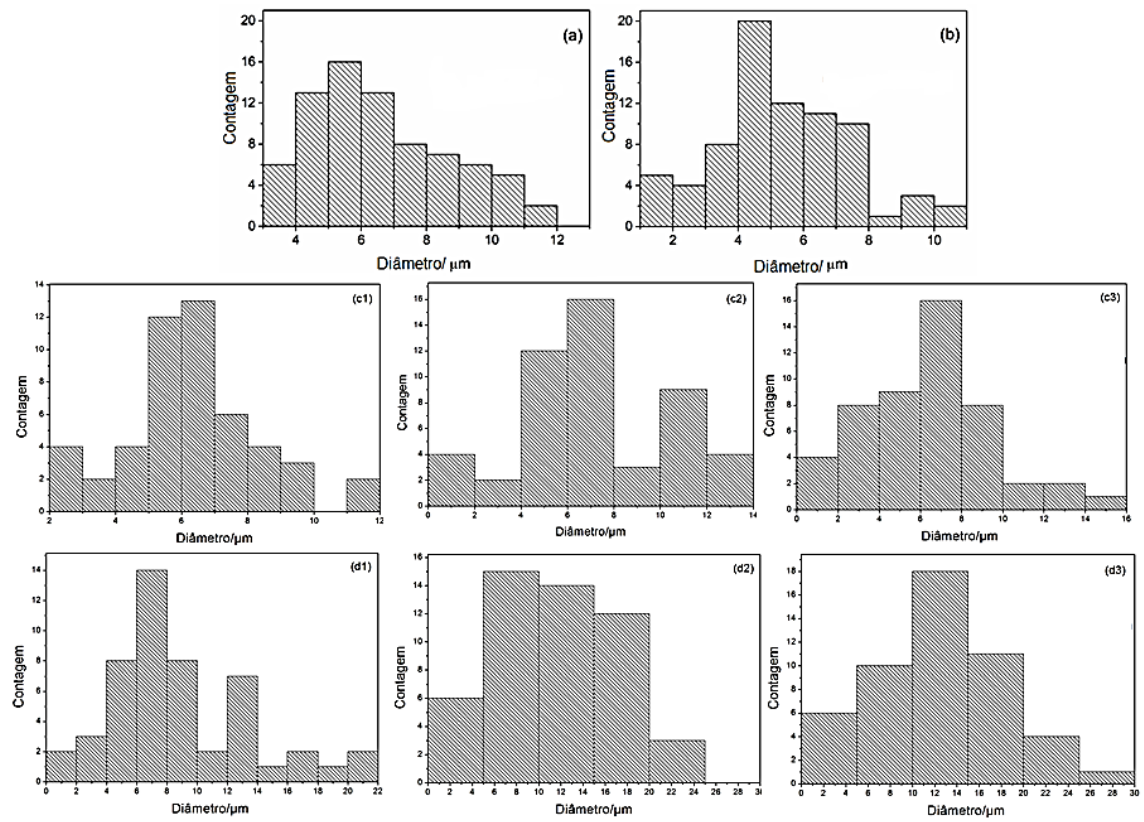
ZHU, F. Impact of ultrasound on structure, physicochemical properties, modifications, and applications of starch. **Trends in Food Science & Technology**, v. 43, n. 1, p. 1-17, 2015.

ZHU, F. Relationships between amylopectin internal molecular structure and physicochemical properties of starch. **Trends in Food Science & Technology**, v. 78, p. 234-242, 2018.

ZIA, U. D.; XIONG, H.; FEI, P. Physical and chemical modification of starches: A review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 57, n. 12, p. 2691-2705, 2017.

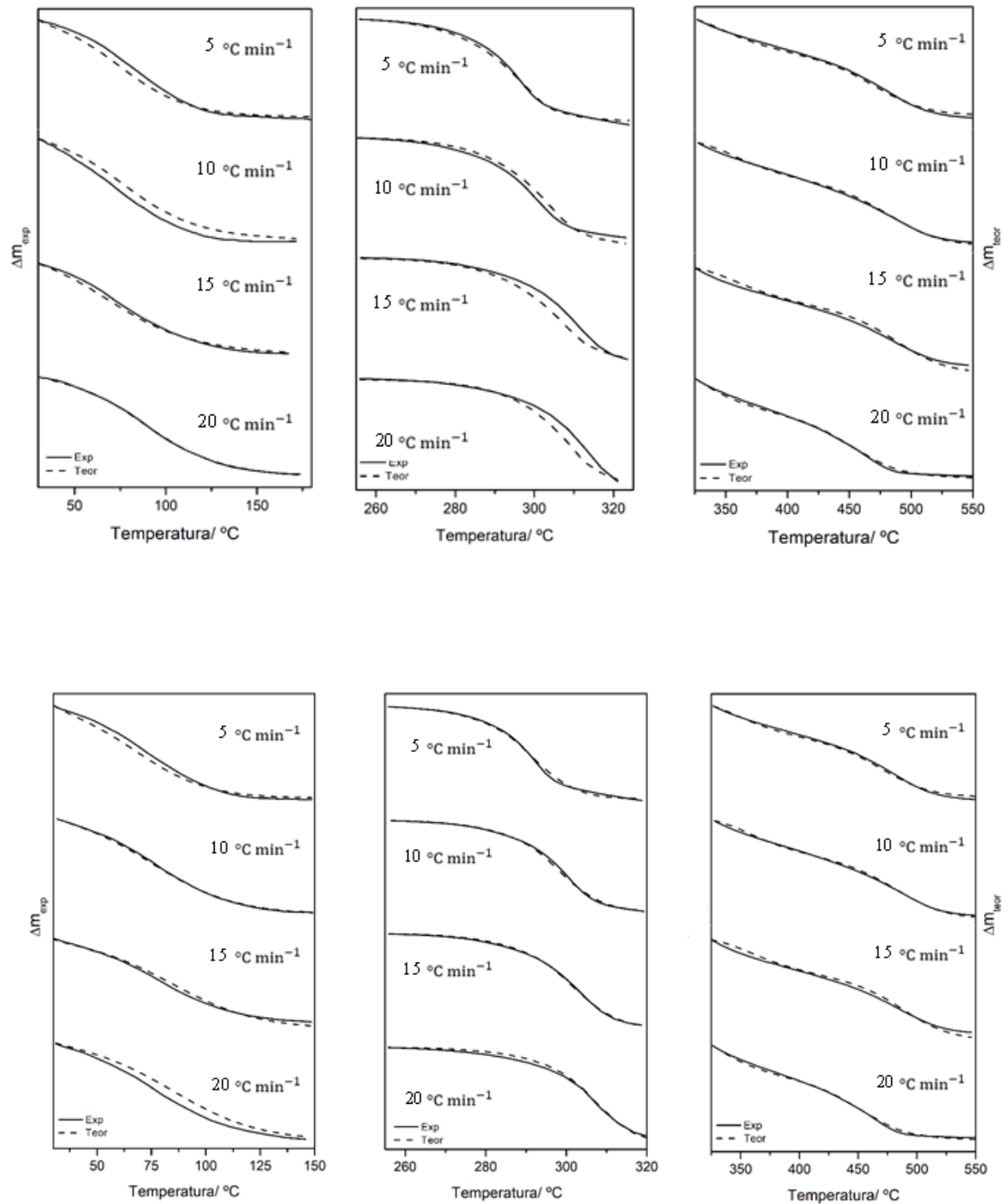
**APÊNDICE A – HISTOGRAMAS DE DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO
AMIDO NATIVO E MODIFICADO**

Apêndice A – Histogramas de distribuição granulométrica do amido nativo e modificado



**APÊNDICE B – DADOS EXPERIMENTAIS E TEÓRICOS DA PERDA DE MASSA
PARA O AMIDO NATIVO E MOÍDO**

Apêndice B – Dados experimentais e teóricos da perda de massa obtidos para o amido nativo e moído em diferentes razões de aquecimento



**ANEXO A - ARTIGO PUBLICADO NA REVISTA *JOURNAL OF THERMAL
ANALYSIS AND CALORIMETRY***

Anexo A - Artigo publicado na revista *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry
<https://doi.org/10.1007/s10973-020-09498-x>



Effect of the milling process on the thermal behavior and crystallinity of buckwheat starch

Renata Lela Demario Vieira¹ · Caroline Gaglieri² · Cristina Soltovski de Oliveira¹ · Laura Teófilo Ferreira² · Egon Schnitzler¹ · Gilbert Bannach² 

Received: 5 August 2019 / Accepted: 27 February 2020
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2020

Abstract

Buckwheat starch is an alternative source to supply the high global demand for starch. The properties of starch can be modified through chemical and physical methods; one of them is the milling process, which can be considered as green method according with the green chemistry principles. Thus, this work aims to use the milling process and study its effects on thermal and crystalline properties of starch extracted from common buckwheat (*Fagopyrum esculentum*). It was observed in differential scanning calorimetry and X-ray powder diffraction that after the milling process, the starch losted its crystallinity and was pre-gelatinized. Nevertheless, the samples showed similar decomposition, dehydration and oxidation profiles, as observed by thermogravimetry and differential thermal analysis curves. The thermal stability did not show considerable difference (less than 5 °C) after the milling process. Moreover, the medium infrared spectroscopy showed that the milling process did not change the functional groups of starch. The morphology of the starch granules, as observed by scanning electron microscope presented surface roughness, and also the decrease of the average diameter of the modified starch was observed.

Keywords *Fagopyrum esculentum* · Physical modification · Starch non-isothermal kinetic · Thermal properties