

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*
MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

CÁSSIA RIBEIRO KOKI HILBERT

**UTILIZAÇÃO DE *HEAT-MOISTURE TREATMENT* COM ÁCIDOS ORGÂNICOS:
AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS, DE PASTA, MORFOLÓGICAS,
ESTRUTURAIS E DIGESTIBILIDADE *IN VITRO* EM AMIDOS DE DIFERENTES
FONTES BOTÂNICAS**

**PONTA GROSSA
2021**

CÁSSIA RIBEIRO KOKI HILBERT

**UTILIZAÇÃO DE *HEAT-MOISTURE TREATMENT* COM ÁCIDOS ORGÂNICOS:
AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS, DE PASTA, MORFOLÓGICAS,
ESTRUTURAIS E DIGESTIBILIDADE *IN VITRO* EM AMIDOS DE DIFERENTES
FONTES BOTÂNICAS**

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos na Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área Ciências Agrárias.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Gustavo Lacerda

**PONTA GROSSA
2021**

H641

Hilbert, Cássia Ribeiro Koki

Utilização de *Heat-moisture Treatment* com ácidos orgânicos: avaliação das propriedades térmicas, de pasta, morfológicas, estruturais e digestibilidade *in vitro* em amidos de diferentes fontes botânicas / Cássia Ribeiro Koki Hilbert. Ponta Grossa, 2021.

73 f.

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

Orientador: Prof. Dr. Luiz Gustavo Lacerda.

1. Amido resistente. 2. Amido modificado. 3. Prebiótico. 4. Tratamento hidrotérmico. I. Lacerda, Luiz Gustavo. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Avaliação Tecnológica de Matérias Primas. III.T.

CDD: 664.2

TERMO DE APROVAÇÃO

CÁSSIA RIBEIRO KOKI HILBERT

“Utilização de *Heat-moisture Treatment* com ácidos orgânicos: avaliação das propriedades térmicas, de pasta, morfológicas, estruturais e digestibilidade *in vitro* em amidos de diferentes fontes botânicas”

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

Orientador: Prof. Dr. Luiz Gustavo Lacerda

Prof. Dr. Luiz Gustavo Lacerda - UEPG-PR - Presidente

EDUARDO
BITTENCOURT
SYDNEY:04412836910

Assinado digitalmente por EDUARDO BITTENCOURT SYDNEY:
04412836910
DN: C=BR, O=ICP-Brasil, OU=VideoConferencia,
OU=1542010300170, OU=Secretaria de Receita Federal do Brasil -
RFB, OU=RFB e-CPF A1, OU=(sem branco), CN=EDUARDO
BITTENCOURT SYDNEY.04412836910
Resão: Eu sou o autor deste documento
Localização: sua localização de assinatura aqui
Data: 2021.12.14 10:25:03-0700
Post PDF Reader Versão: 11.0.1

Prof. Eduardo Bittencourt Sydney – UTFPR-PR - Membro Titular

Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate - UEPG-PR - Membro Titular

Ponta Grossa, 10 de dezembro de 2021.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela saúde proporcionada a mim e minha família durante toda a execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Luiz Gustavo Lacerda pela orientação, ensinamentos e pela contribuição de seus conhecimentos que enriqueceram esta dissertação.

Ao grupo de pesquisa pelos ensinamentos e por todo o auxílio necessário.

À amiga de mestrado Daniele por estar junto a mim em muitos momentos importantes deste mestrado.

A minha família, em especial Rodrigo, pela importância e apoio.

À CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, a Universidade Estadual de Ponta Grossa, em especial aos professores do departamento de Engenharia de Alimentos, ao C-Labmu, Complexo de Laboratórios Multiusuários, por todo suporte dado para o êxito dessa pesquisa, meus sinceros agradecimentos.

A todos que direta e indiretamente contribuíram para conclusão desta pesquisa e obtenção deste título.

RESUMO

Os amidos representam uma importante fonte de carboidratos para a alimentação humana. No entanto, na sua forma nativa, podem apresentar algumas restrições como insolubilidade em água fria, baixa estabilidade frente a ciclos de congelamento e descongelamento além de apresentar tendência a retrogradação. Assim, as modificações destes biopolímeros são de grande importância para a indústria alimentícia, promovendo melhorias tecnológicas em sua produção. Tratamentos hidrotérmicos como *Heat-moisture Treatment* (HMT), em adição, possibilitam o aumento nos teores de amido de lenta digestibilidade (SDS) e amido resistente (RS), considerado um alimento prébiótico. Amidos de diferentes fontes botânicas (batata, feijão preto e trigo sarraceno) foram avaliados neste estudo, combinando o HMT com ácidos orgânicos (cítrico, láctico e tartárico), capazes de potencializar as modificações. As fontes botânicas comportaram-se de maneira diferente por conta de suas propriedades nativas particulares, no entanto apresentaram diferenças, significativas e mais expressivas, no aumento da cristalinidade relativa de 5,39 % e decréscimo da variação de entalpia de gelatinização em 50,4 % para o amido de batata, incremento nas temperaturas de evento de gelatinização para os amidos de feijão e trigo sarraceno, além do aumento dos conteúdos de SDS em 2,6 vezes para o amido de trigo sarraceno e RS em 20,5 % para o amido de feijão. O ácido tartárico, pouco estudado anteriormente, mostrou-se eficiente quando aliado ao tratamento hidrotérmico, assim como o ácido cítrico e láctico, apresentando modificações nas superfícies dos grânulos observados por microscopia eletrônica. Os resultados deste estudo mostram-se positivos para a utilização dessas modificações em amidos com aplicações alimentícias a fim de melhorar características tecnológicas e de digestibilidade.

Palavras-chave: Amido resistente. Amido modificado. Prebiótico. Tratamento hidrotérmico.

ABSTRACT

The starches represent an important source of carbohydrates for the human food nutrition. However, in their native form, they might present some restrictions such as the insolubility in cold water, low stability against freezing and unfreezing cycles, besides showing a tendency to retrograde. Thus, as the modifications of these biopolymers are of great importance for the food industry, promoting technological improvements in their production. The hydrothermal treatments such as Heat-moisture Treatment (HMT), in addition, can increase the levels of slowly digestible starch (SDS) and resistant starch (RS), which is considered a prebiotic food. Starches from different botanical sources (potatoes, black beans and buckwheat) were evaluated during this study, combining the HMT with organic acids (citric, lactic and tartaric), capable of potentialize the modifications. The botanical sources behaved differently because of their particular native properties, however they presented significant and more expressive differences, in the increase of the relative crystallinity of 5.39 % and decrease of the variation of gelatinization enthalpy of 50.4 % for potato starch, increase in gelatinization event temperatures for bean and buckwheat starches, in addition to an increase in SDS contents by 2.6 times for buckwheat starch and RS of 20.5 % for bean starch. The tartaric acid, previously studied, proved to be efficient when combined with hydrothermal treatment, as well as citric and lactic acid, showing modifications on the granule surfaces observed by the electron microscopy. The results of this study can be considered positive for the use of these modifications in starches with food applications in order to improve technological and digestibility characteristics.

Keywords: Resistant starch. Modified starch. Prebiotic. Hydrothermal treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma do processo de extração do amido de Batata.....	34
Figura 2 - Fluxograma do processo de extração do amido de Feijão.	35
Figura 3 - Fluxograma do processo de extração do amido de Trigo Sarraceno.....	36
Figura 4 - Microimagens dos amidos nativos de batata (a), feijão (b) e trigo sarraceno (c) com aumento de 2 kx.....	43
Figura 5 - Microimagens dos amidos de batata (a), feijão (b) e trigo sarraceno (c) nativos e tratados com HMT.	45
Figura 6 - Curvas DSC para amido de batata nativo e modificados.	47
Figura 7 - Curvas DSC para amido de feijão nativo e modificados.....	48
Figura 8 - Curvas DSC para amido de trigo sarraceno nativo e modificados.....	48
Figura 9 - Perfil RVA do amido de batata nativo e tratados com HMT e ácidos orgânicos.	52
Figura 10 - Difratoogramas dos amidos de batata nativo e modificados.	55
Figura 11 - Difratoogramas dos amidos de feijão nativo e modificados.....	56
Figura 12 - Difratoogramas dos amidos de trigo sarraceno nativo e modificados.....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Conteúdo de amilose aparente.	41
Tabela 2 - Tamanho dos grânulos dos amidos nativos.	43
Tabela 3 - Dados da análise DSC dos amidos de batata, feijão e trigo sarraceno nativos e tratados com HMT e ácidos orgânicos.	49
Tabela 4 - Dados da análise viscoamilográfica RVA dos amidos de batata, feijão e trigo sarraceno nativos e tratados com HMT e ácidos orgânicos.....	53
Tabela 5 - Cristalinidade relativa dos amidos de batata, feijão preto e trigo sarraceno nativos e tratados.....	58
Tabela 6 - Conteúdo de RDS, SDS e RS dos amidos de batata. feijão e trigo sarraceno nativos e modificados.....	60

LISTA DE SIGLAS

DRX – Difractometria de raios X

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

HMT – *Heat-moisture treatment*

MEV-FEG – Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo

RDS – Amido de rápida digestibilidade

RS – Amido resistente

RVA – *Rapid Visco Analyzer*

SDS – Amido de lenta digestibilidade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	13
2.1	OBJETIVO GERAL.....	13
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
3	REVISÃO DA LITERATURA	14
3.1	IMPORTÂNCIA DOS AMIDOS	14
3.2	AMIDO E SUAS CARACTERÍSTICAS.....	14
3.3.1	Propriedades tecnológicas dos amidos	16
3.3.2	Propriedades nutricionais dos amidos	18
3.4	AMIDO DE BATATA	19
3.5	AMIDO DE FEIJÃO	21
3.6	AMIDO DE TRIGO SARRACENO	23
3.7	MODIFICAÇÕES DE AMIDOS	24
3.6.1	Modificação de amidos por <i>Heat-moiture Treatment</i>	25
3.6.2	Ácidos orgânicos e HMT: efeito no aumento de amido resistente (RS)	27
4	MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1	AMOSTRAS E REAGENTES	32
4.2	EXTRAÇÃO DOS AMIDOS	32
4.2.1	Preparo das amostras	32
4.2.2	Processo de Extração	32
4.3	TRATAMENTO POR <i>HEAT-MOISTURE TREATMENT</i> E ÁCIDOS ORGÂNICOS	37
4.4	AMILOSE APARENTE	37
4.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM EMISSÃO DE CAMPO (MEV-FEG)	38
4.6	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	38
4.7	PROPRIEDADES DE PASTA (RVA)	39
4.8	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX) PELO MÉTODO DO PÓ	39
4.9	DIGESTIBILIDADE (RDS, SDS E RS).....	39
4.10	ANÁLISE ESTATÍSTICA	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1	AMILOSE APARENTE	41
5.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV-FEG)	42
5.3	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	46
5.4	PROPRIEDADES DE PASTA (RVA)	51

5.5	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX) PELO MÉTODO DO PÓ	55
5.6	DIGESTIBILIDADE	59
6	CONCLUSÃO	64
	REFERÊNCIAS	65

1 INTRODUÇÃO

O amido é um carboidrato presente diariamente na dieta das pessoas e encontrado em diversos alimentos como cereais, pseudocereais, raízes, tubérculos e leguminosas. O efeito benéfico da ingestão desses alimentos para a saúde humana é principalmente a fonte de energia para atividades vitais. Além disso, as indústrias, alimentícias e outras, utilizam o amido para dar características diferenciadas em seus produtos, como textura, adesividade e viscosidade, com a vantagem de ser praticamente incolor e inodoro.

Após ser extraído de suas diversas fontes, o amido encontra-se na forma nativa e na maioria dos casos apresenta características tecnológicas limitadas no emprego industrial, como a baixa resistência térmica e uma alta tendência à retrogradação. Outra particularidade do amido nativo está relacionada à sua digestibilidade. Nesse sentido, Englyst; Kingman; Cummings (1992) consideraram os amidos como de rápida digestibilidade (RDS), lenta digestibilidade (SDS) e resistente (RS). Na forma nativa, o amido de muitas fontes botânicas pode apresentar grande quantidade de RDS, o que pode contribuir para o surgimento e agravamento de diversos problemas de saúde pública como a obesidade, diabetes tipo 2 e câncer (LEGA; LIPSCOMBE, 2020). A Diabetes atinge 537 milhões de adultos, com idades entre 20 e 79 anos, sendo destes, 32 milhões ocorrendo nas Américas do Sul e Central. Há previsão que o número de diabéticos chegue a 643 milhões em 2030 e 784 milhões em 2045. Deste total, aproximadamente 90% são manifestações da Diabetes Tipo 2 (IDF, 2019).

Modificações físicas, químicas, biológicas ou mesmo combinadas são utilizadas para contornar essas limitações e melhorar a versatilidade dos amidos. Esses mesmos métodos são previamente empregados em escala laboratorial para estudar outras características dos amidos de diversas fontes. Pesquisas recentes avaliaram a digestibilidade de amidos por meio de modificações físicas por *Heat-moisture Treatment* (HMT), utilizando umidades abaixo de 30% e temperaturas acima de 90 °C (DUDU *et al.*, 2019; HE *et al.*, 2020; MARBOH; MAHANTA, 2021). Assim, mesmo com temperaturas elevadas, o amido permanece na sua forma granular por não haver umidade suficiente para o processo de gelatinização. Um aumento na fração de amido resistente foi notado, sugerindo potencial uso deste método para

torná-lo com característica de alimento prebiótico. Alguns ácidos orgânicos, utilizados em conjunto com o tratamento térmico, tem demonstrado um aumento mais significativo no conteúdo de amido resistente, tornando seu uso interessante, pois se tratam de insumos geralmente já disponíveis e amplamente utilizados em indústrias alimentícias, além de que seus possíveis resíduos no amido não causam problemas para a saúde dos consumidores (BARRETTI *et al.*, 2020, MAIOR *et al.*, 2021, VAN HUNG *et al.*, 2017).

Sabe-se que as características dos amidos variam dentre suas origens e é por isso que a investigação da modificação utilizando matérias-primas de diferentes fontes botânicas é importante para ampliar o entendimento dos tratamentos propostos. Desta forma, o presente trabalho objetiva caracterizar amidos de batata, feijão e trigo sarraceno, nativos e modificados por *Heat-moiture Treatment* com adição de ácidos orgânicos e avaliar suas propriedades térmicas, de pasta, estruturais, além de sua sua digestibilidade *in vitro*.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Caracterizar e avaliar as propriedades térmicas, de pasta, estruturais e a digestibilidade de amidos de batata, feijão preto e trigo sarraceno no seu estado nativo e após modificação por *Heat-moisture Treatment* em presença de ácidos orgânicos e água.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Isolar a fração amilácea das amostras de batata, feijão preto e trigo sarraceno;
- Modificar as amostras de amidos por método físico *Heat-moisture Treatment* com umidade e tempo definidos, em presença de ácidos orgânicos e água;
- Caracterizar as propriedades termoanalíticas, de pasta, estruturais e morfológicas das amostras nativas e tratadas dos amidos de batata, feijão preto e trigo sarraceno;
- Avaliar o efeito do tratamento sobre a digestibilidade dos amidos tratados, comparando-os com a forma nativa.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 IMPORTÂNCIA DOS AMIDOS

De acordo com a legislação nacional (Brasil, 2005), amidos são os produtos amiláceos extraídos de partes comestíveis de cereais, pseudocereais, tubérculos, raízes ou rizomas. Os primeiros relatos de extração e uso deste material datam de 170 a.C. em documento romano (SCHAFRANSKI; ITO; LACERDA, 2021).

O amido é obtido a partir de diversas fontes como milho, batata, mandioca, arroz, trigo, sorgo e cevada. No Brasil, as principais matérias-primas são o milho, milho ceroso (*waxy*) e mandioca (REVISTA-FI, 2015a). O estado do Paraná é o maior responsável pela produção de amido de milho no Brasil, e toda a produção brasileira deve bater recorde de exportação de mais de 24,7 mil toneladas no ano de 2021 (ABAM, 2021).

A ingestão de amido é responsável por cerca de 70% do consumo de carboidratos em humanos, sendo considerada a principal fonte de energia. Desta forma há grande importância industrial no uso dos amidos por sua capacidade de nutrição e por suas características tecnológicas como textura, consistência e estabilidade. Amidos são utilizados em molhos, bebidas, produtos de panificação, confeitos, sopas, temperos e condimentos, empanados, produtos lácteos e cárneos. Aplicações de amidos também são encontradas em indústrias de papel, químicas, farmacêuticas e têxteis (REVISTA-FI, 2015a).

3.2 AMIDO E SUAS CARACTERÍSTICAS

O amido é importante e abundante fonte de energia presente na natureza, onde ocorre na forma de grânulos semicristalinos encontrados em todos os tecidos vegetais. O carboidrato, presente nos grânulos, é um biopolímero composto de cadeias essencialmente lineares e longas de amilose, glicoses unidas por ligações glicosídicas do tipo α -1,4 e amilopectina, glicoses conectadas também por ligações glicosídicas do tipo α -1,4, mas altamente ramificada em ligações glicosídicas do tipo α -1,6. Esta composição representa cerca de 98 a 99% do grânulo de amido (DESAM *et al.*, 2018; YASSAROH; WOORTMAN; LOOS, 2019).

Amidos comuns, como de milho, arroz, trigo e batata possuem em torno de 20 a 30% de amilose e 70% a 80% de amilopectina, apresentando também quantidades menores de proteínas, lipídeos e fósforo. A amilose atua fortemente no fenômeno da retrogradação, forma géis mais duros e filmes fortes, ao contrário da amilopectina. Em solução aquosa, a amilose apresenta formação helicoidal não estável, formando, quase que instantaneamente, complexos com diversos agentes complexantes. Na ausência desses agentes, a amilose forma configuração de dupla hélice. A amilopectina apresenta maior complexidade e tamanho que a amilose, sendo considerada uma macromolécula. Possui cadeias A, não substituídas, ligadas por ligações glicosídicas do tipo α -1,6, cadeias B, substituídas com cadeias A ou B, e uma única cadeia C, contendo o terminal redutor (PÉREZ; BERTOFT, 2010).

Estruturalmente, o grânulo de amido apresenta um hilo, ponto de formação inicial, envolto por anéis de crescimento, sugerindo um depósito diário de material amorfo e semicristalino recém-sintetizado. As regiões amorfas são compostas por amilose e amilopectina depositadas de maneira organizada no grânulo. As regiões semicristalinas são alternadas a cada 9 a 11 nm por uma rede cristalina e organizada formada novamente pelos dois biopolímeros, seguido de uma nova região amorfa, composta pelas ramificações da amilopectina da camada anterior somadas à novas cadeias de amilopectina e amilose, por este motivo o grânulo apresenta-se birrefringente sob a luz polarizada (MATHOBO *et al.*, 2021; SCHAFRANSKI; ITO; LACERDA, 2021). Informações sobre a estrutura cristalina são dadas por meio de técnicas de difratometria de raios X (DRX) (COLUSSI *et al.*, 2017). A parte cristalina corresponde de 15% a 45% de sua massa, e exhibe modelos de difração de raios X de padrão tipo A, presente na maioria dos cereais, como milho, arroz, trigo e aveia, padrão tipo B, presente em tubérculos, arroz com alto teor de amilose e amido retrogradado, e padrão tipo C, um modelo intermediário entre os padrões de cristalinidade dos tipos A e B (DENARDIN; SILVA, 2009).

Propriedades tecnológicas dos amidos, como absorção de água, gelatinização e retrogradação são determinadas pela quantidade e o comprimento das cadeias de amilose, e a distribuição das ramificações na cadeia de amilopectina. Na natureza, há uma alta variabilidade desses amidos devido à genes e fatores ambientais podendo ser claramente notada pela diferença de tamanho, que variam de 0,1 μ m a 200 μ m, dependendo da origem botânica, e forma dos grânulos, grau de

cristalinidade e organização (PÉREZ; BERTOFT, 2010; WANG; SHARP; COPELAND, 2011). A morfologia dos grânulos de amido é observada através de técnicas de microscopia. Nesse sentido, a microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) é uma ferramenta importante para esta caracterização com bastante precisão.

Na indústria alimentícia, o amido é amplamente utilizado para diversos fins, como agente espessante, estabilizante e geleificante, mas sua funcionalidade pode ser limitada devido à sua decomposição térmica e retrogradação (DESAM *et al.*, 2018).

3.3.1 Propriedades tecnológicas dos amidos

Nas indústrias alimentícias, os amidos são utilizados como aditivos alimentares, promovendo uma alteração de textura nos produtos finais, onde são comumente utilizados com espessantes, estabilizantes coloidais, melhoradores de géis, agentes de volume e de retenção de água (MATHOBO *et al.*, 2021).

Os amidos aquecidos em suspensão com excesso de água sofrem o processo de gelatinização. A faixa de temperatura na qual este fenômeno ocorre, para a maior parte dos amidos, é de 60 °C e 80 °C. Durante o processo, os grânulos absorvem água e incham e sua estrutura cristalina se desestabiliza. Com isso, há quebra das ligações de hidrogênio, perda de birrefringência, promovendo uma ruptura parcial ou total de sua estrutura, de maneira irreversível, ocasionando lixiviação da amilose e aumentando a viscosidade da dispersão (ALVAREZ-RAMÍREZ *et al.*, 2019; BASHIR; AGGARWAL, 2019; LIU, YI *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2018). Fatores como quantidade de água da dispersão, adição de açúcares, razão de aquecimento e congelamento antes do aquecimento podem afetar o processo de gelatinização. Alguns fenômenos que ocorrem pela variação de entalpia (ΔH) necessária para que ocorra a gelatinização do amido, podem ser caracterizados a partir da análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Além da gelatinização do amido, é possível com a técnica citada avaliar outras propriedades de materiais poliméricos como fusão, cristalização e temperatura de transição vítrea (T_g) (CONTARDO *et al.*, 2016).

As propriedades de pasta estão relacionadas ao processo de gelatinização do amido, que contribuem para o desenvolvimento de viscosidade na suspensão. A análise por meio de um viscoamílografo, como o *Rapid Visco Analyzer* (RVA), consiste

no cisalhamento de uma pá em uma suspensão de amido sob aquecimento e posterior resfriamento, no qual o torque necessário é medido (LIU, S. *et al.*, 2019). O gráfico indica a temperatura mínima necessária para o cozimento da amostra, temperatura de pasta, onde os grânulos de amido começam a inchar, seguido da capacidade de retenção de água, viscosidade de pico, finalizando no poder de formar gel após o cozimento, viscosidade final. A viscosidade de quebra ocorre quando grânulos de amido se rompem à temperatura de 95 °C e agitação, promovendo diminuição da viscosidade e o *Setback* representa a reassociação das cadeias de amilose e amilopectina durante o resfriamento. Os valores de viscosidade obtidos e o *setback* variam de acordo com a taxa de aquecimento e propriedades dos diferentes amidos (COZZOLINO, 2016).

A gelatinização, utilizando amidos modificados, tende a apresentar um menor inchamento dos grânulos, menor lixiviação de amilose e, conseqüentemente, alterações de pico e viscosidade final. A utilização de amidos na indústria de alimentos está altamente relacionada com o fenômeno da gelatinização, pois o gel formado dá características como textura, viscosidade e digestibilidade, encontrando-se presente na fabricação de pães, molhos, recheios e extrusão a quente de produtos à base de cereais (SCHIRMER, JEKLE, BECKER, 2015; ZHANG *et al.*, 2018).

Normalmente, a relação entre a quantidade de amilose e a viscosidade é inversa, sendo a amilopectina principal responsável pelo inchamento dos grânulos, e ligações com proteínas também afetam as propriedades de pasta (AI; JANE, 2015; BASHIR; AGGARWAL, 2019). Após o resfriamento, algumas pastas podem formar géis firmes e sem fluidez, como nos amidos de trigo e milho. Já para amidos de milho ceroso e batata, os géis formados são fracos (AI; JANE, 2015).

O gel é considerado instável termodinamicamente, pois durante o resfriamento e armazenamento do amido cozido, ocorre aumento na dureza causado pelo fenômeno da retrogradação. No curto prazo, esse fenômeno é caracterizado por uma recristalização das frações de amilose, enquanto no longo prazo a reordenação parcial ocorre nas cadeias de amilopectina. A sinérese, decorrente da retrogradação, caracteriza-se pela liberação de água em decorrência da reorganização das moléculas. Durante o armazenamento de produtos alimentícios à base de amido, o fenômeno da retrogradação diminui a qualidade desses alimentos, bem como seus prazos de validade (CHANG *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2016; LIU YUNFEI *et al.*, 2019).

Temperatura de armazenamento, relação amido-água, relação amilose-amilopectina e aditivos podem mudar as características da retrogradação (CHANG *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2016; LIU YUNFEI *et al.*, 2019).

A produção de muitos alimentos conta com a incorporação de amidos em suas fórmulas, como é o caso de massas congeladas, sorvetes, sobremesas, entre outros, e durante armazenamento, transporte e consumo, estes podem passar por mudanças de temperaturas. Produtos congelados devem ser adicionados de amidos com uma boa estabilidade ao congelamento e descongelamento. À medida que a água congela, a concentração de amido aumenta formando uma matriz, sendo esta, semelhante a uma esponja composta de amido grosseiramente agregado. Durante ciclos de congelamento e descongelamento a separação da água é facilitada, fenômeno conhecido como sinérese. Para amidos nativos, a condição dessa estabilidade é determinante para seu uso na indústria alimentícia (SRICHUWONG *et al.*, 2012). A estabilidade ao congelamento e descongelamento é a capacidade que uma pasta de amido tem em permanecer em sua forma e evitar a sinérese após mudanças bruscas de temperatura (BASHIR; AGGARWAL, 2019).

3.3.2 Propriedades nutricionais dos amidos

A energia metabólica necessária para atividades diárias dos humanos é fornecida pelos amidos presentes em diversas fontes botânicas. Salvo exceções, o amido é ingerido cozido e, por conta disso, sua digestibilidade aumenta no duodeno e no intestino delgado, causando degradação no cólon (ALVAREZ-RAMÍREZ *et al.*, 2019; CHEN *et al.*, 2017).

Sob aspectos nutricionais o amido pode ser classificado em amido de rápida digestibilidade (RDS), amido de lenta digestibilidade (SDS) e amido resistente (RS) (ENGLYST *et al.*, 1996). O RDS é digerido rápido e totalmente em aproximadamente 20 min, elevando o nível de glicose e insulina no sangue, e seu consumo em longo prazo pode causar doenças cardiovasculares e diabetes. Para o SDS, a digestão ocorre de 20 a 120 min após a ingestão, sendo considerada lenta e sem grandes variações do nível de glicose no sangue. O consumo de alimentos com este tipo de amido ajuda a melhorar o controle glicêmico. Há uma grande atenção aos amidos SDS como um ingrediente funcional em alimentos, pois seu consumo pode reduzir lipídios no sangue e aumentar a tolerância à glicose (LEE *et al.*, 2012). O RS, por sua

vez, tem ação comparada às fibras dietéticas, pois é resistente à hidrólise. No cólon, esse amido é fermentado e tem efeito benéfico aos humanos (CHEN *et al.*, 2017).

Cinco subtipos de RS podem ser encontrados nos amidos, de acordo com sua origem: amido encapsulado, protegido (RS₁), grânulos resistentes de amido cru encontrados em batata crua, banana verde e amidos com alto teor de amilose (RS₂), amilose retrogradada, formada durante o resfriamento do amido gelatinizado (RS₃), amido quimicamente modificado (RS₄) e complexo amilose-lipídio (RS₅) (JEONG *et al.*, 2019; ZHAO, ANDERSSON; ANDERSSON, 2018).

O RS pode ser considerado um potencial prebiótico por ser um carboidrato não digerido, servindo de fonte primária de energia para microbiota intestinal, aumentando o volume fecal, diminuindo o pH do cólon, tendo impacto positivo na saúde intestinal (JEONG *et al.*, 2019; KHANGWAL; SHUKLA, 2019). Jeong *et al.* (2019) relatam a melhora do controle de diabetes tipo 2, redução de cálculos biliares, melhora na saúde cardiovascular e maior absorção de cálcio e ferro no intestino pela ingestão de RS.

A técnica da digestão *in vitro* desenvolvida por Englyst; Kingman; Cummings (1992) analisa a taxa de liberação de glicose por meio da hidrólise enzimática, simulando condições gastrointestinais, resultando nos valores de RDS, SDS e RS. Os valores obtidos podem variar para diferentes fontes do amido, condições do processamento, tamanho do grânulo, relação entre amilose e amilopectina e cristalinidade (COLUSSI *et al.*, 2017). Desta forma, os amidos de batata, feijão e trigo sarraceno são interessantes para o estudo, pois contém diferentes padrões de difração de raios X e diferentes tamanhos de grânulos, os quais serão apresentados nos próximos itens (3.3, 3.4 e 3.5).

3.4 AMIDO DE BATATA

Em 2019 foram produzidas mais de 370,4 milhões de t de batata (*Solanum tuberosum* L.) em todo o mundo, e aproximadamente 3,7 milhões, no Brasil (FAOSTAT, 2021). Esse tubérculo é muito consumido globalmente, tendo como atributos a fonte de carboidratos (16%) e de nutrientes como minerais, proteínas (2%), fibras (2%) e vitaminas, além de ácidos fenólicos, antocianinas e carotenóides presentes em sua casca e polpa (TIAN *et al.*, 2016).

A batata é originária da Cordilheira dos Andes, na América do Sul, há mais de oito mil anos. No século XVII foi levada à Europa e América do Norte, onde ficou popularmente conhecida. O tubérculo é uma porção do caule subterrâneo transformado, semelhante às raízes, que serve de armazenador de alimentos para a planta e sua reprodução é propagada vegetativamente por meio de clones (EMBRAPA, 2015).

Várias regiões produzem esse alimento no Brasil, mas é nos estados do Sul e Sudeste que a produção se dá em escala comercial (SANTOS *et al.*, 2016). Nestes estados, a principal safra é plantada de julho a setembro, sendo colhida por volta de quatro meses depois. Em outras áreas do país, a batata também é plantada de outubro a janeiro, safra de verão, janeiro a março, safra da seca, e de abril a julho, safra de inverno (EMBRAPA, 2015). Menos de 50% da produção de batatas é consumida fresca, sendo a maior parte industrializada em produtos como batata frita congelada e salgadinhos *chips* (SANTOS *et al.*, 2016). A fécula de batata pode aumentar a viscosidade em produtos que contenham amidos de trigo e milho, servindo de espessante para molhos, sobremesas, sopas infantis e ligante em produtos cárneos (EMBRAPA, 2015). O amido corresponde cerca de 15% a 20% do peso, base úmida, das batatas (COLUSSI *et al.*, 2017). Van Hung *et al.* (2017) observaram que a batata possui grânulos pequenos e grandes, de superfície lisa, sem rachaduras e de formas esféricas e ovais.

O teor de amilose varia entre 23% a 34% (COLUSSI *et al.*, 2017; VAN HUNG *et al.*, 2017). Van Hung *et al.* (2017) encontrou um grau de pureza no amido de batata de 98,2%, sendo o restante de sua massa composta de proteínas (0,9%), lipídeos (0,6%) e cinzas (0,3%). Com relação à cristalinidade da origem botânica, o padrão de difração de raios X é do tipo B com picos em 2θ de 5,6°, 15°, 17,1° e 22-24° (COLUSSI *et al.*, 2017; YASSAROH; WOORTMAN; LOOS, 2019).

A faixa de temperatura de gelatinização varia, do início ao fim, de 61 °C a 76 °C (ŠÁRKA; DVOŘÁČEK, 2017; VAN HUNG *et al.*, 2017). Durante esse processo há maior inchamento dos grânulos em relação a amidos de cereais, estando associado ao fato de que há uma quantidade maior de amilopectina no amido de batata. A amilopectina apresenta uma estrutura menos compactada permitindo assim a entrada de água em sua cadeia durante este processo. A estrutura do amido de batata também é menos resistente ao calor e por consequência a viscosidade da pasta de amido

formada após a gelatinização exibe uma grande queda posterior ao atingir o seu ponto máximo (COLUSSI *et al.*, 2017).

Durante a gelatinização a estrutura cristalina se rompe e após, a análise de raios X confirma a natureza amorfa da pasta de amido formada. A sinérese apresenta-se em torno de 46% logo após o resfriamento e aumenta para em torno de 51% após alguns dias de estocagem. A transmitância de luz do amido recém cozido é de 71% e diminui para 35% após sete dias de estocagem. A sinérese e a transmitância de luz são fenômenos relacionados ao processo de retrogradação onde há um rearranjo das cadeias de amilopectina durante o resfriamento e armazenamento do amido gelatinizado (COLUSSI *et al.*, 2017). Hsieh *et al.* (2019) observaram a aparência da pasta de amido de batata, e notaram que esta poderia fluir mais em relação ao amido de milho. A pasta formada no mesmo estudo era clara com alta transmitância de luz em comparação a outras fontes botânicas. As pastas mais claras de amido de batata são devido ao alto teor de monoésteres de fosfato (0,089% em base seca), onde, devido a suas cargas negativas, podem fornecer uma força repulsiva durante a reassociação das moléculas. Van Hung *et al.* (2017) analisaram os teores de RDS, SDS e RS e obtiveram como resultados os valores de 58%, 19% e 22%, respectivamente.

3.5 AMIDO DE FEIJÃO

No Brasil, o feijão (*Phaseolus vulgaris* L.), consumido cozido e combinado com o arroz, é um alimento ingerido diariamente por uma grande parte da população. Esse grão pertence à família das leguminosas (Fabaceae) e é rico em amido, proteínas e fibras dietéticas. Feijões carioca e preto correspondem a, respectivamente, 70% e 15% do mercado brasileiro (DEMIATE *et al.*, 2016). Na safra 2019, o Brasil foi o terceiro maior produtor de feijão do mundo com mais de 2,9 milhões de t, correspondendo a 10% da produção mundial, calculada em, aproximadamente, 28,9 milhões de t (FAOSTAT, 2021).

Durante o armazenamento, a temperatura e umidade dos feijões afetam diretamente a qualidade do produto após a sua colheita. Quando armazenado com alto teores destas condições, os feijões podem desenvolver um defeito chamado *hard-to-cook* (HTC), aumentando seu tempo de cozimento. As causas relacionadas ao HTC

são compactação da parede celular, interação entre polifenóis e taninos com proteínas e, entre proteínas e amido, entre outras (FERREIRA *et al.*, 2017).

As leguminosas apresentam cerca de 22% a 45% de amido, o carboidrato mais abundante nessa origem botânica (MA *et al.*, 2017). Na composição centesimal de feijões preto estão incluídos 1,5% a 2,7% de lipídeos, 20,3% a 24,2% de proteínas, de 26,8% a 73,4% de carboidratos e de 1,7% a 35,7% de fibras dietéticas (LOS *et al.*, 2018).

O amido corresponde de 20% a 45% do peso seco nos grãos de feijão, sendo este seu principal constituinte (FERREIRA *et al.*, 2017). Estudos recentes analisaram o amido nativo de feijão preto, encontraram valores aproximados entre 19 μm e 27 μm para o tamanho médio de seus grânulos (DEMIATE *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2018; MA *et al.*, 2017). Ferreira *et al.* (2017) observaram a morfologia de grânulos de amido nativo de feijão preto como sendo elíptica ou esférica.

O teor de amilose em grânulos de amido de feijão preto varia de 18% a 49% (DEMIATE *et al.*, 2016; FERREIRA *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2018; MA *et al.*, 2017). Em leguminosas, a quantidade de amilose tem influência nas propriedades funcionais e físico-químicas do amido (MA *et al.*, 2017). No estudo de Li *et al.* (2018), o valor encontrado para teor de proteína nos grânulos de amido de feijão foi de aproximadamente 0,2%. Em análise de RVA, o amido de feijão apresenta maiores viscosidades finais e *setback* que as dos amidos de milho e batata. Na análise de difração de raios X, o amido de feijão exibe o padrão do tipo C, mistura dos padrões tipos A e B, com picos em 17^o, 23^o e com menor intensidade em 5^o (FERREIRA *et al.*, 2017).

Estudos *in vitro* e *in vivo* (LI *et al.*, 2018) mostram que o amido do feijão, na sua forma nativa, é considerado de baixa digestibilidade quando comparados com outros alimentos com alto teor de amido, sendo as causas prováveis o conteúdo de proteínas e fibras presentes nos grânulos (ROSA-MILLÁN *et al.*, 2019). Para o amido de feijão preto, os valores obtidos para RDS, SDS e RS são de 91%, 5% e 4%, respectivamente (DEMIATE *et al.*, 2016).

3.6 AMIDO DE TRIGO SARRACENO

O trigo sarraceno (*Fagopyrum esculentum*) também chamado de trigo mourisco, mouro ou preto é originário da Europa e Ásia, locais onde havia uma grande produção até o século XIX. A partir do século XX houve uma diminuição da produção possivelmente devido ao plantio de trigo comum e introdução de fertilizantes nitrogenados. Esta planta é de fácil adaptação podendo crescer em condições adversas de solo e, climáticas (ZHU, 2016). Segundo Faostat (2020), houve produção de 1,6 milhões de t em 2019 sendo a Rússia e China os maiores produtores, somando mais de 2 milhões de t. O Brasil aparece como quinto maior produtor mundial com 65 mil t em 2019. Na região dos Campos Gerais, Paraná, cerca de 90% da produção deste grão é exportada para o Japão e o restante é comercializado na forma de farinha, ração ou grão descascado (BORSATO, 2019).

O trigo sarraceno é um pseudocereal de cultivo e utilidade semelhantes aos cereais. É uma planta dicotiledônea, assim como a ervilha e o feijão. Suas sementes são de forma triangular revestidas por uma casca fibrosa, rígida e de coloração escura. Sua composição centesimal compreende, em base seca, cerca de 93,7% de carboidratos, 2,3% de proteínas, 0,3% de lipídeos, 0,7% de fibras e 3% de cinzas (BORSATO, 2019). É considerado um alimento funcional que traz diversos benefícios à saúde, como um equilíbrio em aminoácidos essenciais com destaque para a lisina, limitante em cereais, níveis de compostos fenólicos e atividades antioxidantes maiores que em aveia, cevada, trigo e centeio, indicação para dietas para doença celíaca por não conter glúten, entre outros (TAMURA *et al.*, 2021).

Em peso seco, o amido corresponde a cerca de 70% do grão de trigo sarraceno (GAO *et al.*, 2020b; ZHU, 2016). Borsato (2019), Gao *et al.* (2020a) e Zhu (2016) observaram através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) que o grânulo de amido de trigo sarraceno apresenta forma poligonal irregular e são demasiadamente menores que os grânulos de amido de batata. O diâmetro médio dos grânulos varia de 6 μm a 7,3 μm e alguns recuos podem ser observados na superfície, remetendo à ação da enzima amilase nas sementes (ZHU, 2016).

O teor de amilose encontrado por Gao *et al.* (2020a) foi de 39,04%, porém, a genética, condições de cultivo e o método de quantificação podem variar significativamente o resultado. Em diferentes genótipos o teor de amilose oscilou entre

23,4% a 29,1% e para alguns trigos sarracenos mutantes, esse teor variou de 3,8 a 16% (ZHU, 2016). O amido de trigo sarraceno apresenta padrões de difração de raios X do tipo A, com picos em 15°, 17°, 18° e 23°, e com cristalinidade relativa variando entre 24,7% a 27,2% (GAO *et al.*, 2020b).

O processo de gelatinização do amido de trigo sarraceno de diferentes variedades apresenta início em temperatura de 61,8 °C e fim em 77,1 °C, com pico variando de 65,7 °C a 71,5 °C e ΔH de 6,2 J.g⁻¹ a 8,3 J.g⁻¹ (BORSATO, 2019; GAO *et al.*, 2020b). Para Gao *et al.* (2020b) a diferença das faixas de temperatura de gelatinização se deve aos diferentes teores de amilose das variedades estudadas, afetando as propriedades térmicas dos amidos.

3.7 MODIFICAÇÕES DE AMIDOS

Algumas peculiaridades dos amidos nativos podem ser melhoradas para que sua utilização industrial seja de melhor aproveitamento. Sob cisalhamento mecânico ou condições ácidas os amidos perdem viscosidade e também, quando gelatinizados, tendem a retrogradar durante armazenamento (HSIEH *et al.*, 2019). As modificações em amidos mudam características como a baixa estabilidade ao calor e a forte tendência a retrogradação (GALKOWSKA; JUSZCZAK, 2019), e podem ser divididas em modificações químicas, biológicas e físicas.

A Oxidação é um método químico, onde os grupos hidroxilas livres podem reagir com um agente oxidante, sob pH controlado, para formar novos derivados. Amidos modificados por esse método geralmente apresentam baixa viscosidade, clareza e pouca estabilidade à temperatura. A Esterificação pode converter as hidroxilas livres para grupamentos alquil e aril, sendo a acetilação o método mais comum utilizado nesta modificação, podendo alterar propriedades de retrogradação. Para a reação de Esterificação, as hidroxilas livres podem formar, por meio de ligações éter, grupamentos carboximetil, hidroxipropil e/ou hidroxietilo. Esterificação e Eterificação também são métodos químicos (MASINA *et al.*, 2017).

Modificações enzimáticas são realizadas utilizando α -amilase, β -amilase, amilosucrase, pululanase, entre outras. As enzimas têm ação em ligações específicas, podendo quebrar, desramificar e rearranjar as cadeias de amilose e amilopectina presentes no amido. Essa modificação pode ser combinada com outros métodos

como um pré-tratamento das cadeias, fazendo com que essas possam formar uma maior quantidade de complexos com ácidos, por exemplo (ZHANG *et al.*, 2019).

Amidos cerosos e com alto teor de amilose são mutantes encontrados na natureza, porém o seu melhoramento genético a partir destas condições é considerado uma modificação biológica. Genes capazes de expressar essas características através de enzimas são multiplicados ou inativados (WANG, K. *et al.*, 2015; ZHAO, ANDERSSON; ANDERSSON, 2018). Amidos com alto teor de amilose são interessantes nutricionalmente, pois podem conter maiores teores de AR em sua composição (ZHAO, ANDERSSON; ANDERSSON, 2018). Outro exemplo dessa modificação, é a mandioca BRS Novo Horizonte, produzida por Embrapa (2018), que contém cerca de 33% de amido em suas raízes, sendo superior ao conteúdo encontrado em mandiocas presentes no mercado.

Os tratamentos térmicos são os mais utilizados em modificações físicas, como por exemplo, a pré-gelatinização, que torna o amido solúvel em água fria e com maior viscosidade em água quente. O Anelamento utiliza umidade acima de 40% e temperatura acima da transição vítrea e abaixo da gelatinização, 50 °C a 60 °C (WANG *et al.*, 2018). O *Heat-moisture treatment* (HMT), considerado uma modificação física, utiliza baixos teores de umidade em altas temperaturas, promovendo mudanças térmicas, estruturais, de pasta e sobre a digestibilidade dos amidos (MARBOH; MAHANTA, 2021). Outros tratamentos físicos não utilizam fonte de calor, como é o caso de Ultrassom, Moagem, Alta Pressão e Irradiação (BEMILLER; HUBER, 2015). No geral, métodos físicos podem ser considerados mais simples e seguros quando comparados com as modificações químicas, sendo indicadas para indústrias alimentícias. A utilização de insumos químicos pode trazer riscos à saúde à humana nos amidos tratados, além da provável geração de efluentes tóxicos que irão necessitar de processos adicionais (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

3.6.1 Modificação de amidos por *Heat-moisture Treatment*

Heat-Moisture Treatment (HMT) é um método hidrotérmico, considerado uma modificação física quando aplicado aos amidos (LI *et al.*, 2020). O primeiro registro de sua utilização foi datado em 1944, utilizado para modificação de amido de milho, e a partir de 1981 outras fontes começaram a ser estudadas como trigo e batata

(SCHAFRANSKI; ITO; LACERDA, 2021). Recentemente, modificações em diversas fontes não convencionais como Sohphlang, tubérculo originário da Índia (MARBOH; MAHANTA, 2021), bulbo de lírio (LI *et al.*, 2020), abacate (LACERDA *et al.*, 2015) e pinhão (PINTO *et al.*, 2015) foram documentadas.

O tratamento utiliza condições hidrotermais com umidades abaixo de 30% e temperaturas relativamente altas e acima das temperaturas de gelatinização, geralmente acima de 100 °C, por determinado período que pode ser de alguns minutos ou várias horas (DUDU *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2020). Apesar da temperatura empregada nesse tratamento ser favorável ao processo de gelatinização, o teor de umidade é insuficiente para que ocorra esse fenômeno (BARRETTI *et al.*, 2020).

O HMT promove modificações físico-químicas no grânulo sem alterar sua composição molecular (MATHOBO *et al.*, 2021). É comum notar um aumento da temperatura de pasta e uma diminuição da viscosidade de pico, pois este tratamento aumenta a associação entre as moléculas de amido. Há, também, restrição do inchaço dos grânulos, preservando sua integridade após o cozimento (AI; JANE, 2015) e, conseqüentemente, ocorre menor lixiviação de amilose. Macarrões de amidos, por exemplo, necessitam destas propriedades, além da estabilidade ao calor, para obterem características de integridade e translucidez após o cozimento (MATHOBO *et al.*, 2021).

Este tratamento pode alterar o padrão cristalográfico dos amidos, o que induz a transformação de frações de AM amorfa em cristalina (MATHOBO *et al.*, 2021). Van Hung *et al.* (2017) estudou HMT com ácidos cítrico e láctico em amidos de mandioca e batata. O amido de mandioca permaneceu com sua cristalinidade tipo A inalterada, mas para o amido de batata ocorreu alteração do tipo B para o tipo C. Em estudos com batata e inhame, o HMT alterou padrões de difração de raios X, onde amidos do tipo B foram modificados para uma combinação dos tipos B e A. A ruptura de regiões cristalinas e de duplas hélices e novas associações das cadeias são as causas prováveis de aumento da temperatura de gelatinização e da suscetibilidade enzimática após o tratamento (LEE *et al.*, 2012).

Chen *et al.*, 2017 explicam que no início do processo do HMT, as moléculas de água converteram energia térmica em cinética, fazendo com que os grânulos fossem atacados por elas, e sendo capaz de penetrar por poros e canais superficiais, causando certa degradação nas camadas semicristalinas. Este processo causou

perda da cristalinidade, observada por DRX. O empacotamento já não era denso como no amido nativo, e houve diminuição da heterogeneidade do grânulo, observada por DSC. As moléculas sofreram quebras nas ligações glicosídicas e se rearranjaram, aumentando o número de hélices simples do tipo V.

3.6.2 Ácidos orgânicos e HMT: efeito no aumento de amido resistente (RS)

O amido nativo apresenta diferentes níveis de digestibilidade no trato digestivo humano (ENGLYST; KINGMAN; CUMMINGS, 1992). Uma elevada porcentagem é digerida rapidamente, em aproximadamente 20 min após a ingestão. Isto significa dizer que há elevação rápida do índice glicêmico no sangue, já que o amido é composto por unidades fundamentais de glicose. No longo prazo, a ingestão desse tipo de alimento pode ocasionar doenças cardiovasculares, obesidade e diabetes do tipo 2, caracterizada pela resistência do organismo à ação da insulina ou produção insuficiente da mesma (IDF, 2019). Segundo o 9º Atlas da Diabetes, 1 em cada 11 adultos, entre 20 e 79 anos no mundo, tem diabetes e cerca da metade sequer sabe que possui esta doença. Do total de pessoas que são acometidas pela diabetes, 90% possuem a do tipo 2. A diabetes tipo 2 pode ser controlada com exercícios físicos e dieta alimentar, mas em casos mais graves, pode ser necessário o uso de insulina e/ou outros medicamentos (IDF, 2019). Outra parte do amido é digerida mais lentamente (LI *et al.*, 2020). Neste caso, a glicose é liberada aos poucos no organismo, não havendo problemas quanto à glicemia. Uma pequena fração corresponde ao amido resistente, sendo este considerado um prebiótico, pois não é digerido pelo intestino, mas sim, fermentado pela microbiota no cólon. Componentes alimentares com essa característica são benéficos ao organismo humano pois estimulam a proliferação da microbiota intestinal (HE *et al.*, 2020).

Marboh e Mahanta (2021) estudaram a digestibilidade *in vitro* de amido não cozido e cozido de Sohphlang, um tubérculo originário da Índia, após o tratamento com HMT. A quantidade de RDS diminuiu, enquanto os conteúdos de SDS e RS aumentaram, com o aumento das umidades utilizadas. Os autores sugerem que o tratamento com HMT causa mudanças nas propriedades físico-químicas, provocam novas interações entre cadeias de amilose e de amilose e amilopectina, e também

podem promover interações entre amilose e lipídeos. Essas novas estruturas compactas e de alta estabilidade seriam restritivas à ação das enzimas digestivas.

He *et al.* (2020) realizaram o HMT em amido de arroz com e sem a adição de ácidos oléico e linoléico, comuns na composição centesimal dos alimentos. O RDS teve aumento em seus resultados para a maioria dos tratamentos realizados. Porém, o estudo traz valiosas informações sobre os níveis do RS, que aumentou em todos os tratamentos. Incluindo o ácido linoléico, os tratamentos obtiveram aumento de até 13,6% no teor de RS. O estudo sugere que o HMT facilita a formação de complexos entre o amido de arroz e os ácidos.

Para Chen *et al.*, 2017, ao menos dois fatores podem influenciar a digestibilidade dos amidos. A hidrólise enzimática necessita que haja a ligação entre a enzima e o substrato no amido. A α -amilase possui um padrão de ligação lateral, unindo-se às moléculas de amido paralelamente às duplas hélices. Amidos de milho ceroso e normal, por exemplo, são digeridos da direção do hilo para o exterior dos grânulos, sugerindo uma maior facilidade de digestão em grânulos com empacotamento menos denso. Outro fator é o número de locais de ligação entre enzima e substrato. Uma vez que o tratamento por HMT desfça ligações de hidrogênio, a estrutura do grânulo não estará compactada como antes, e as ligações glicosídicas estarão mais suscetíveis à hidrólise enzimática.

A combinação de HMT com ácidos orgânicos como cítrico, láctico e acético vem sendo estudada por alguns pesquisadores. Barretti *et al.* (2020) modificaram amido de milho regular com ácidos orgânicos e obtiveram um aumento superior de 9,54 % de RS em relação ao amido tratado apenas com HMT e água. Van Hung *et al.* (2017) realizaram HMT com adição de ácidos orgânicos em amido de batata, onde o incremento da fração de RS foi superior ao amido tratado apenas com HMT e água em 10,5 %. Os ácidos cítrico e láctico demonstram elevações mais significativas do teor de RS se comparados ao ácido acético, sendo sua menor força ácida uma das possíveis causas (BARRETTI *et al.*, 2020; VAN HUNG *et al.*, 2017).

Ácidos orgânicos são aditivos alimentares amplamente utilizados nas indústrias alimentícias conferindo principalmente sabor e acidez aos alimentos (REVISTA-FI, 2015b). Comercialmente, a produção do ácido cítrico ocorre através de fermentação na presença de *Aspergillus Níger* e na indústria é utilizado como acidulante e antioxidante na fabricação de refrigerantes, sobremesas, frutas em

conserva, geleias, doces e vinhos. O ácido láctico é um ingrediente importante para produção de produtos cárneos curados, leites fermentados, picles e produtos marinados. (REVISTA-FI, 2016). O ácido tartárico é um subproduto da fermentação do vinho e pode ser utilizado como inativador de metais (REVISTA-FI, 2015b). Este, apresenta-se como um ácido mais forte ($pK_a \approx 3,01$) que os ácidos cítrico e láctico (respectivamente, $pK_a \approx 3,15$ e $pK_a \approx 3,86$) sendo assim, um ácido potencialmente interessante para a aplicação em modificações de amidos em conjunto com HMT.

As condições utilizadas em estudos com modificações de amidos por HMT e os resultados obtidos em relação à digestibilidade podem ser observadas no Quadro 1.

Quadro 1 - Condições utilizadas em estudos de modificações de amidos por HMT e resumo de resultados sobre a digestibilidade *in vitro*.

(continua)

Fonte do Amido	Condições HMT					Resultados sobre Digestibilidade <i>in vitro</i> após HMT	Autores
	Umidade (%)	Recipiente utilizado para amostra	Temperatura (°C) (Equipamento)	Tempo	Ácidos utilizados		
Milho	20	Garrafa hermética	110 (estufa)	8h	Ácidos láctico, acético e cítrico	Diminuição de SDS e aumento de RDS e RS	Maior <i>et al.</i> (2021)
Sohphlang (tubérculo originário da Índia)	20, 25 e 30	Pote de vidro lacrado	100 (estufa de ar quente)	16h	Não utilizados	Diminuição do RDS e aumento dos SDS e RS	Marboh e Mahanta, (2021)
Milho normal e ceroso	20	Frascos resistentes à pressão	110 (estufa)	9h	Ácidos láctico, acético e cítrico	Diminuição do SDS e aumento do RS	Barretti <i>et al.</i> (2020)
Arroz	25	Reator de aço inoxidável rosqueado	110 (banho de óleo)	4h	Ácidos oléico e linoléico	Aumento do RDS na maioria dos tratamentos, diminuição do SDS e aumento do RS	He <i>et al.</i> (2020)
Bulbo de Lírio	15, 20, 25, 30 e 35	Saco de polietileno selado	110 (autoclave)	1h	Não utilizados	Aumento do RDS na maioria dos tratamentos, aumento de SDS e diminuição de RS	Li <i>et al.</i> (2020)
Mandioca	15 e 19	Frasco de vidro com tampa de rosca	120 (pote de vapor de alta pressão - Panasonic MLS-3751 L-PC)	10 min e 20 min	Não utilizados	Digestibilidade não avaliada	Dudu <i>et al.</i> (2019)
Batata e batata doce	10, 15 e 20	Recipiente hermético	121 (autoclave)	1h	Não utilizados	Digestibilidade não avaliada	Oliveira <i>et al.</i> (2018)
Milho normal e ceroso	25	Reator de aço inoxidável	120 (forno elétrico)	3h e 9h	Não utilizados	Aumento do RDS e SDS e diminuição do RS	Chen <i>et al.</i> (2017)
Batata e Mandioca	30	Garrafa com tampa de rosca	110 (não especificado)	8h	Ácidos cítrico e láctico	Diminuição dos RDS e SDS na maioria dos tratamentos e aumento do RS	Van Hung <i>et al.</i> (2017)

Quadro 1 - Condições utilizadas em estudos de modificações de amidos por HMT e resumo de resultados sobre a digestibilidade *in vitro*.

(continuação)

Fonte do Amido	Condições HMT					Resultados sobre Digestibilidade <i>in vitro</i> após HMT	Autores
	Umidade (%)	Recipiente utilizado para amostra	Temperatura (°C) (Equipamento)	Tempo	Ácidos utilizados		
Milho	30	Frascos de Duran selados	120 (forno de ar forçado)	15 min, 30 min e 1h	Ácido clorídrico	Digestibilidade não avaliada	Xing <i>et al.</i> (2017)
Arroz	30	Frasco com tampa de rosca	110 (não especificado)	8h	Ácidos láctico, acético e cítrico	Aumento de RS	Van Hung; Vien; Phi (2016)
Milho regular e com alto teor de amilose	20, 25 e 30	Recipiente de 500 mL	120 (banho de óleo)	2h	Não utilizados	Diminuição do RDS e aumento dos SDS e RS	Wang <i>et al.</i> (2016)
Abacate	10, 20 e 30	Frascos resistentes à pressão	120 (autoclave)	1h	Não utilizados	Digestibilidade não avaliada	Lacerda <i>et al.</i> (2015)
Pinhão	22	Frascos selados	100 (autoclave)	1h	Não utilizados	Digestibilidade não avaliada	Pinto <i>et al.</i> (2015)
Batata doce e Inhame	30	Frasco com tampa de rosca	110 (não especificado)	8h	Ácidos láctico, acético e cítrico	Aumento de SDS e RS	Van Hung; My; Phi (2014)
Batata cerosa	20, 25 e 30	Frasco de vidro selado	110, 130 e 150 (forno de ar forçado)	1h, 5h e 9h	Não utilizados	Aumento do SDS e diminuição de RS	Lee <i>et al.</i> (2012)

Fonte: a autora.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 AMOSTRAS E REAGENTES

A amostra de trigo sarraceno descascado foi cedida pela empresa Gran Molino, Ponta Grossa – PR. As amostras de batata e feijão preto foram adquiridas no comércio local. As fontes foram escolhidas por serem de diferentes padrões de difração de raios X e por conterem diferentes tamanhos de grânulos, como citado anteriormente nos itens 3.3, 3.4 e 3.5. As enzimas alfa-Amilase (EC 3.2.1.1, tipo VI-B pancreática suína, 19.6 U/mg) e AMG (EC 3.2.1.3, oriundo de *Rhizopus* sp. 21,1 U/mg) foram obtidas da Sigma Chemical Co. (St. Louis). Todos os reagentes utilizados na execução deste projeto são de grau analítico. Os utensílios e equipamentos utilizados foram disponibilizados pelo Centro de Tecnologia Agroalimentar (CTA) do Departamento de Engenharia de Alimentos e pelo Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

4.2 EXTRAÇÃO DOS AMIDOS

A extração dos amidos foi realizada como o descrito por Van Hung *et al.* (2017) com adaptações e estão detalhadamente descritas a seguir.

4.2.1 Preparo das amostras

As batatas foram lavadas, descascadas e partidas em quatro pedaços. Os grãos de feijão foram submersos em solução de 0,016 mol/L de bissulfito de sódio (NaHSO_3), na proporção 1:2 (feijão:solução, m/v) durante 24 h, e após foram descascados manualmente. A partir da amostra de trigo sarraceno descascado, obteve-se a farinha através da moagem em liquidificador doméstico em bateladas de 150 g por 1,5 min.

4.2.2 Processo de Extração

Cada uma das amostras foi suspensa em uma solução de 0,016 mol/L de bissulfito de sódio e homogeneizada durante três min em liquidificador industrial. A

mistura homogênea foi submetida à passagem por peneiras de 60, 150, 270 e/ou 325 mesh (as particularidades do processo de extração de cada fonte de amido podem ser visualizadas nas Figuras 1, 2 e 3), sendo que a fração retida foi novamente homogeneizada com a solução de bissulfito de sódio e tamisada. A amostra obtida foi mantida sob refrigeração para que as partículas sólidas decantassem durante 24 h. O sobrenadante foi descartado e a amostra foi suspensa em água deionizada e posteriormente centrifugada em centrífuga Rotina 420R (Hetiich, Tuttlingen, Alemanha) a $8514 \times g$, 25 °C. O sobrenadante foi descartado e a camada mais escura de proteínas foi removida com auxílio de uma espátula. Adicionou-se volume de água deionizada suficiente para remover todo o amido do recipiente. A amostra foi acondicionada em estufa de circulação forçada a 40 °C por 24 h. A fração correspondente ao amido seco foi moída com auxílio de almofariz e pistilo e mantida em potes de vidro em dessecador.

Figura 1 - Fluxograma do processo de extração do amido de Batata.

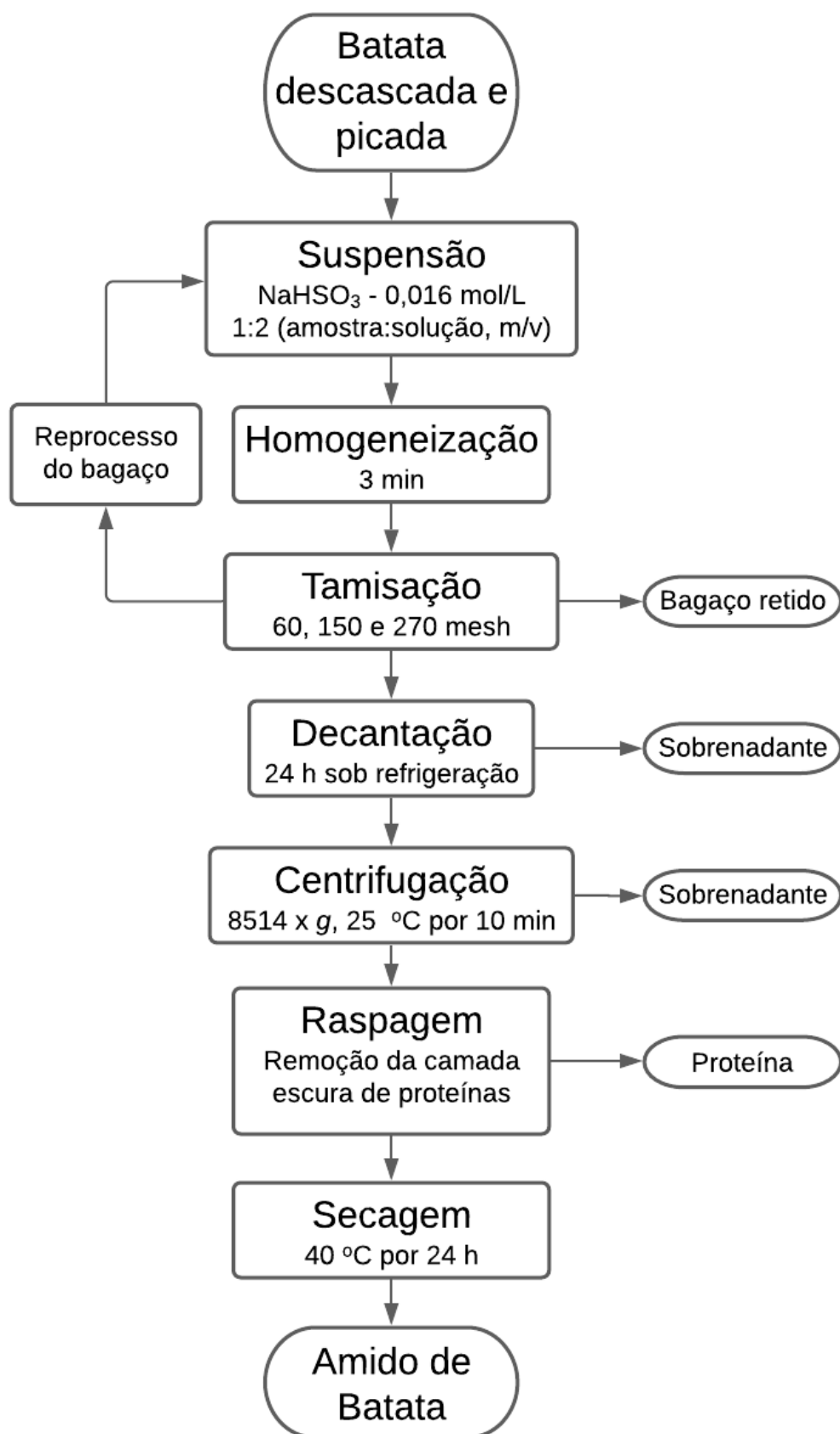
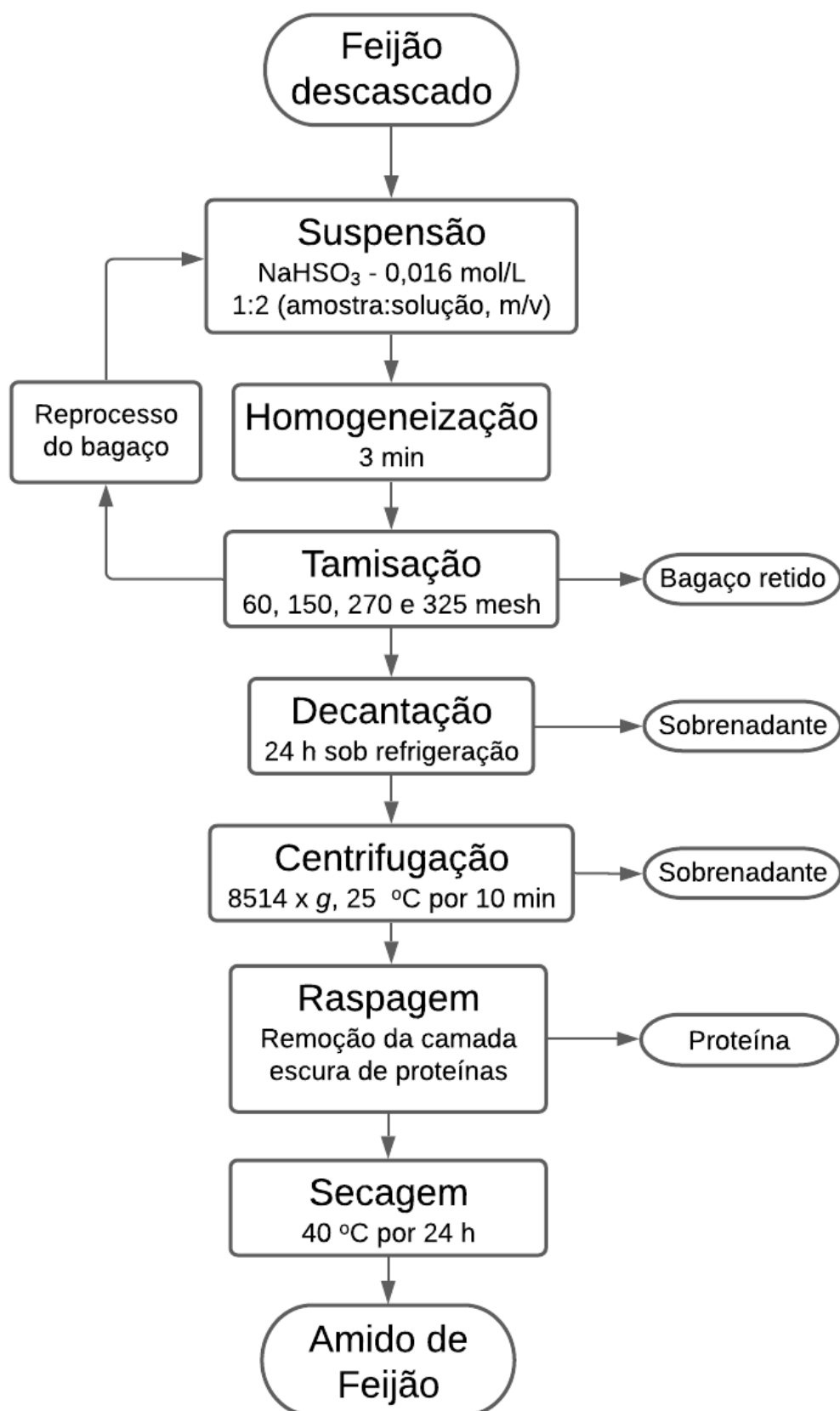
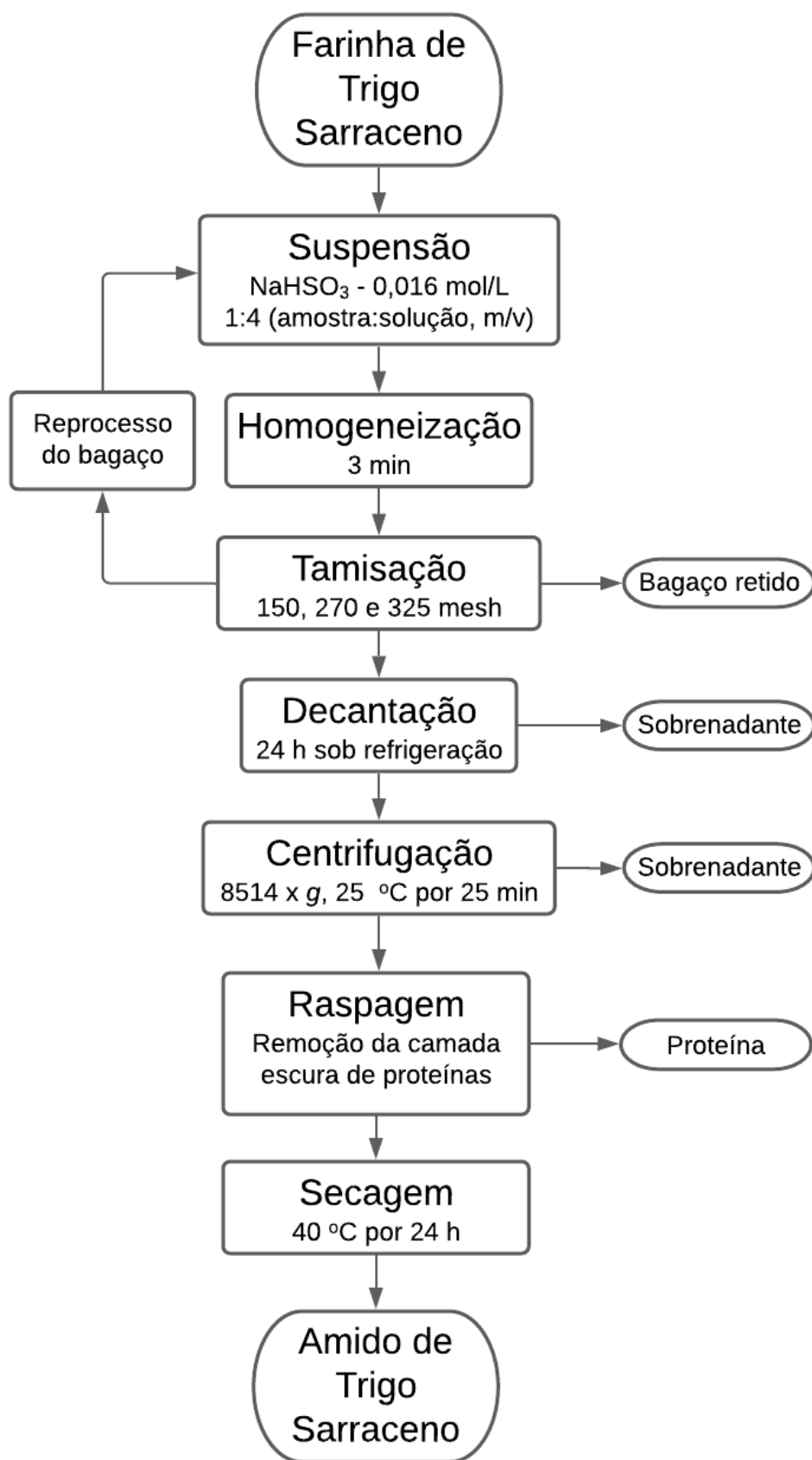


Figura 2 - Fluxograma do processo de extração do amido de Feijão.



Fonte: a autora.

Figura 3 - Fluxograma do processo de extração do amido de Trigo Sarraceno.



4.3 TRATAMENTO POR *HEAT-MOISTURE TREATMENT* E ÁCIDOS ORGÂNICOS

Os tratamentos seguiram a metodologia de *Maior et al.* (2021) com modificações, baseado em resultados promissores utilizando o tratamento combinado de HMT e ácidos orgânicos. Os amidos de cada fonte foram separados em quatro frações de 20 g em base seca. Cada fração recebeu uma dose dos ácidos orgânicos (cítrico, láctico e tartárico) ou de água, sendo esta dose calculada a partir da umidade da amostra para que se atingisse $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de concentração dos ácidos e 20 % de umidade final. As amostras foram adicionadas à frascos de 250 mL de borosilicato, resistentes à pressão, com tampas rosqueáveis e permaneceram em repouso para equilíbrio durante 24 h antes de serem submetidos ao tratamento térmico (HMT) a uma temperatura de $110 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 9 h em estufa. Os amidos nativos e tratados foram referenciados seguindo as abreviações apresentadas no Quadro 2.

Quadro 2 - Siglas utilizadas em cada tratamento.

Fonte	Nativo	<i>Heat-moisture Treatment</i> (HMT)			
		H ₂ O	Ácido Cítrico	Ácido Láctico	Ácido Tartárico
Batata	B NATIVO	B HMT H ₂ O	B HMT AC	B HMT AL	B HMT AT
Feijão Preto	F NATIVO	F HMT H ₂ O	F HMT AC	F HMT AL	B HMT AT
Trigo Sarraceno	TS NATIVO	TS HMT H ₂ O	TS HMT AC	TS HMT AL	TS HMT AT

Fonte: a autora.

Após o tratamento, as amostras foram neutralizadas com uma solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de sódio, lavadas com água destilada utilizando uma bomba à vácuo e secas em estufa a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. Todas as amostras permaneceram em dessecador até que fossem analisadas.

4.4 AMILOSE APARENTE

Amostras dos amidos foram desengorduradas com 85% (v/v) de metanol usando extratores de Soxhlet por 24 h (*DEMIATE et al.*, 2016). Cerca de 0,1 g, em base seca) foram adicionadas em béquer de 250 mL, juntamente com 1 mL de água deionizada e 5 mL de KOH (1 N). A mistura ficou sob agitação por 30 min, sofrendo um processo de gelatinização química do amido. Adicionou-se cerca de 3 gotas do indicador de pH alaranjado de metilo e titulou-se HCl (0,5 N) até que ocorresse a neutralização, indicado pela mudança de coloração da solução. Em seguida, foram

adicionados 10 mL de KI (0,5 N) e uma massa de água até um total de 100,9 g. O teor de amilose aparente foi determinado por método potenciométrico, por titulação de uma solução estoque de KI e KCl, utilizando o equipamento Titrino Plus (Metrohm, Suíça) auto-titulador com eletrodo, bureta e software de titulação (BERTOFT, 2017). Para o cálculo do teor de amilose, o valor de amido (IAs) foi dividido pelo IA de amilose (20%) usando a Equação 1 (DEMIATE *et al.*, 2016).

$$\text{Amilose (\%)} = 100 \% \frac{IAs}{0,2} \quad (1)$$

4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM EMISSÃO DE CAMPO (MEV-FEG)

A observação da morfologia característica dos grânulos e dimensão dos mesmos foi possível através do Microscópio Eletrônico de Emissão de Campo (MEV-FEG) MIRA 3 (Tescan, República Tcheca). A tensão do feixe de elétrons foi 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 como o amido não é condutor de elétrons, se fez necessária a metalização (150 s; 20 mA) sob pressão reduzida de todas as amostras com ouro e paládio, para promover a passagem de elétrons (BET *et al.*, 2016).

4.6 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial foi realizada utilizando-se um equipamento DSC Q-200 (TA Instruments, EUA) calibrado com índio de alto grau de pureza de 99.99%, ponto de fusão em 156.6 °C e $\Delta H_{\text{fusão}} = 28.56 \text{ J.g}^{-1}$, com condições de fluxo de ar de 50 mL.min⁻¹, faixa de aquecimento de 30 a 100 °C e razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹. Uma massa de aproximadamente 2,5 mg de cada amostra foi pesada e homogeneizada em 10 µL de água deionizada em cadinhos de alumínio hermeticamente seláveis (LACERDA *et al.*, 2015).

4.7 PROPRIEDADES DE PASTA (RVA)

As propriedades de pasta dos amidos nativo e modificados foram avaliadas por um equipamento RVA-4 (Newport Scientific, Austrália). Uma suspensão em água a 8% (m/m) de amido em base seca (28 g de massa total) foi preparada e submetida a um ciclo de aquecimento até 95 °C e resfriamento controlado sob agitação circular constante. A programação utilizada foi de temperatura mantida a 50 °C por 2 min, seguido de aquecimento até 95 °C a uma razão de aquecimento de 6 °C min⁻¹, temperatura mantida a 95 °C durante 5 min, seguido de arrefecimento até 50 °C a 6 °C min⁻¹. Ao fim do ciclo a temperatura foi mantida por 2 min a 50 °C (LACERDA *et al.*, 2015).

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

A Difractometria de raios X foi realizada utilizando-se o equipamento Ultima IV (Rigaku, Japão), localizado no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) da UEPG, e empregando-se radiação CuK α ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$), sendo configurada a tensão de 40 kV e corrente de 20 mA. A radiação dispersa foi detectada em um intervalo angular de 3 ° a 40 ° a 2(θ) com velocidade de escaneamento de 2 ° min⁻¹, e um passo de 0,06 ° (KUBIAKI *et al.*, 2016). A cristalinidade relativa (CR) foi calculada de acordo com a Equação 2 (NARA; KOMIYA, 1983), onde Ac corresponde à área cristalina e Aa, à área amorfa.

$$CR (\%) = \frac{Ac}{Ac + Aa} \times 100 \quad (2)$$

4.9 DIGESTIBILIDADE (RDS, SDS E RS)

As porcentagens das frações de amido, incluindo amido de rápida digestibilidade (% RDS), amido de lenta digestibilidade (% SDS) e amido resistente (% RS) das amostras nativas e tratadas foram medidas com base no método de Englyst; Kingman; Cummings (1992). Cada amostra de amido, 0,9 g em base seca, foi suspensa em 20 mL de tampão acetato de sódio (pH 6.0) e equilibrada em banho a 37 °C durante 15 min. Após, adicionou-se 5 mL de solução enzimática de alfa-

amilase pancreática e amiloglicosidase, permanecendo no banho sob agitação de 1000 x *g*. Após 20 min e 120 min, 0,25 mL do hidrolisado foi coletado em tubos contendo 10 mL de álcool 66%. As amostras foram centrifugadas por 5 min a 1000 x *g*. As concentrações G_{20} e G_{120} , foram quantificadas pelo método de GOPOD. O teor de glicose total (GT) foi obtido convertendo a massa de amido. O teor de RDS, SDS e RS (%) foi calculado por meio das Equações 3, 4 e 5, respectivamente, sendo 0,9 fator de conversão do amido em glicose.

$$RDS (\%) = G_{20} \times 0,9 \quad (3)$$

$$SDS (\%) = (G_{120} - G_{20}) \times 0,9 \quad (4)$$

$$RS (\%) = (GT - G_{120}) \times 0,9 \quad (5)$$

4.10 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados obtidos foram submetidos a análise de variância (ANOVA) e o teste de Tukey, utilizado para comparação das médias entre as amostras com 95% de confiança ($p < 0,05$), com o auxílio de software Minitab 17.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 AMILOSE APARENTE

O teor de amilose aparente nos amidos nativos pode influenciar e alterar em maior ou menor proporção as propriedades térmicas, de pasta, estruturais e de digestibilidade dos amidos tratados com HMT, água e ácidos orgânicos (BARRETTI *et al.*, 2020; VAN HUNG; MY; PHI, 2014). O conteúdo de amilose aparente nos amidos nativos e tratados pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1 - Conteúdo de amilose aparente.

Amidos Tratamentos	Amilose Aparente / g.100g ⁻¹
Batata	
B NATIVO	52,6 ^a ± 1,0
B HMT H2O	45,6 ^{bc} ± 1,0
B HMT AC	38,7 ^d ± 0,7
B HMT AL	46,7 ^b ± 1,2
B HMT AT	43,7 ^c ± 1,2
Feijão	
F NATIVO	49,3 ^c ± 0,6
F HMT H2O	57,7 ^a ± 0,7
F HMT AC	49,5 ^c ± 0,5
F HMT AL	55,6 ^b ± 0,9
F HMT AT	38,5 ^d ± 0,5
Trigo Sarraceno	
TS NATIVO	39,4 ^{ab} ± 1,2
TS HMT H2O	41,1 ^a ± 0,9
TS HMT AC	31,6 ^c ± 0,7
TS HMT AL	37,0 ^b ± 0,9
TS HMT AT	27,9 ^d ± 0,7

Fonte: a autora.

Nota: NATIVO: amido nativo, HMT H2O: *heat-moisture treatment* com água destilada, HMT AC: *heat-moisture treatment* com ácido cítrico; HMT AL: *heat-moisture treatment* com ácido láctico, HMT AT: *heat-moisture treatment* com ácido tartárico. Valores apresentados como valores médios ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa, entre amidos de mesma fonte, de acordo com o teste de Tukey (p <0,05).

O amido de batata nativo apresentou teor de amilose aparente superior ao relatado na literatura. Ahmed *et al.* (2018) avaliaram 29 genótipos de batata e observaram uma grande variabilidade deste parâmetro, atribuindo-o a diferentes

métodos de análise, origens geográficas, condições de cultivo e antecedentes genéticos.

Todos os tratamentos utilizando amido de batata obtiveram redução no teor de amilose aparente em relação ao B NATIVO, após os tratamentos térmicos, sendo mais expressiva em B HMT AC, com diminuição de $13,9 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$, seguido do B HMT AT, com diminuição de $8,9 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$. Essa redução pode ser explicada através da fragmentação de cadeias de amilose na superfície dos grânulos (REYES *et al.*, 2020).

Os tratamentos F HMT H₂O e F HMT AL obtiveram aumento significativo de para $8,4 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ e $6,3 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Em altas temperaturas, amilopectina pode se decompor formando novas cadeias de amilose e contribuindo para seu aumento (AHMAD MALIK; SAXENA, 2016).

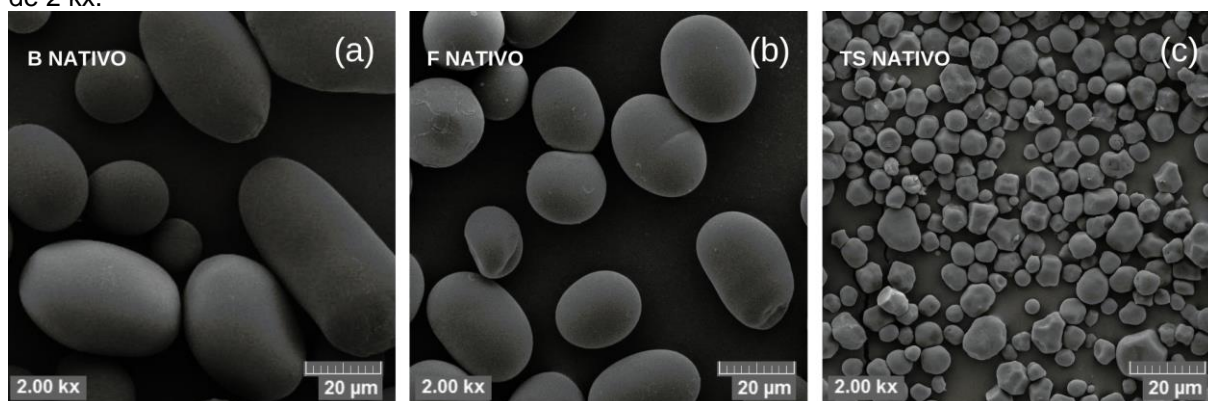
O teor de amilose aparente para os tratamentos HMT e ácidos orgânicos do amido de trigo sarraceno obtiveram redução significativa, em relação ao TS NATIVO. Esse resultado foi relatado por Ahmad Malik e Saxena (2016) utilizando a mesma fonte, HMT e ácido clorídrico (HCl). Os ácidos utilizados nesses tratamentos podem promover a hidrólise de regiões amorfas dos grânulos de amido, compostas principalmente por amilose (AHMAD MALIK; SAXENA, 2016).

Van Hung; My; Phi (2014) relataram que o maior teor de amilose aparente do amido de inhame proporcionaram o maior aumento do RS em relação ao amido de batata doce após as mesmas condições de HMT com água e ácidos orgânicos. Essa correlação positiva pode ser explicada devido à estrutura linear de amilose mais compactada e, conseqüentemente, mais resistente à digestão enzimática (BARRETTI *et al.*, 2020).

5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV-FEG)

As microimagens e os tamanhos médios dos grânulos dos amidos de batata, feijão e trigo sarraceno nativos estão demonstrados na Figura 4 e na Tabela 2, respectivamente.

Figura 4 - Microimagens dos amidos nativos de batata (a), feijão (b) e trigo sarraceno (c) com aumento de 2 kx.



Fonte: a autora.

Tabela 2 - Tamanho dos grânulos dos amidos nativos.

Amidos	Tamanho dos grânulos / µm
Batata	
B NATIVO	39,78 ^a ± 18,54
B HMT H ₂ O	40,17 ^a ± 12,02
B HMT AC	52,44 ^a ± 14,68
B HMT AL	42,44 ^a ± 21,05
B HMT AL	48,74 ^a ± 17,53
Feijão	
F NATIVO	24,73 ^a ± 6,19
F HMT H ₂ O	26,29 ^a ± 6,15
F HMT AC	27,11 ^a ± 5,98
F HMT AL	26,51 ^a ± 5,19
F HMT AT	27,29 ^a ± 7,06
Trigo Sarraceno	
T NATIVO	8,10 ^a ± 2,95
T HMT H ₂ O	6,46 ^a ± 1,68
T HMT AC	7,40 ^a ± 1,26
T HMT AL	8,04 ^a ± 2,15
T HMT AT	8,64 ^a ± 1,42

Fonte: a autora

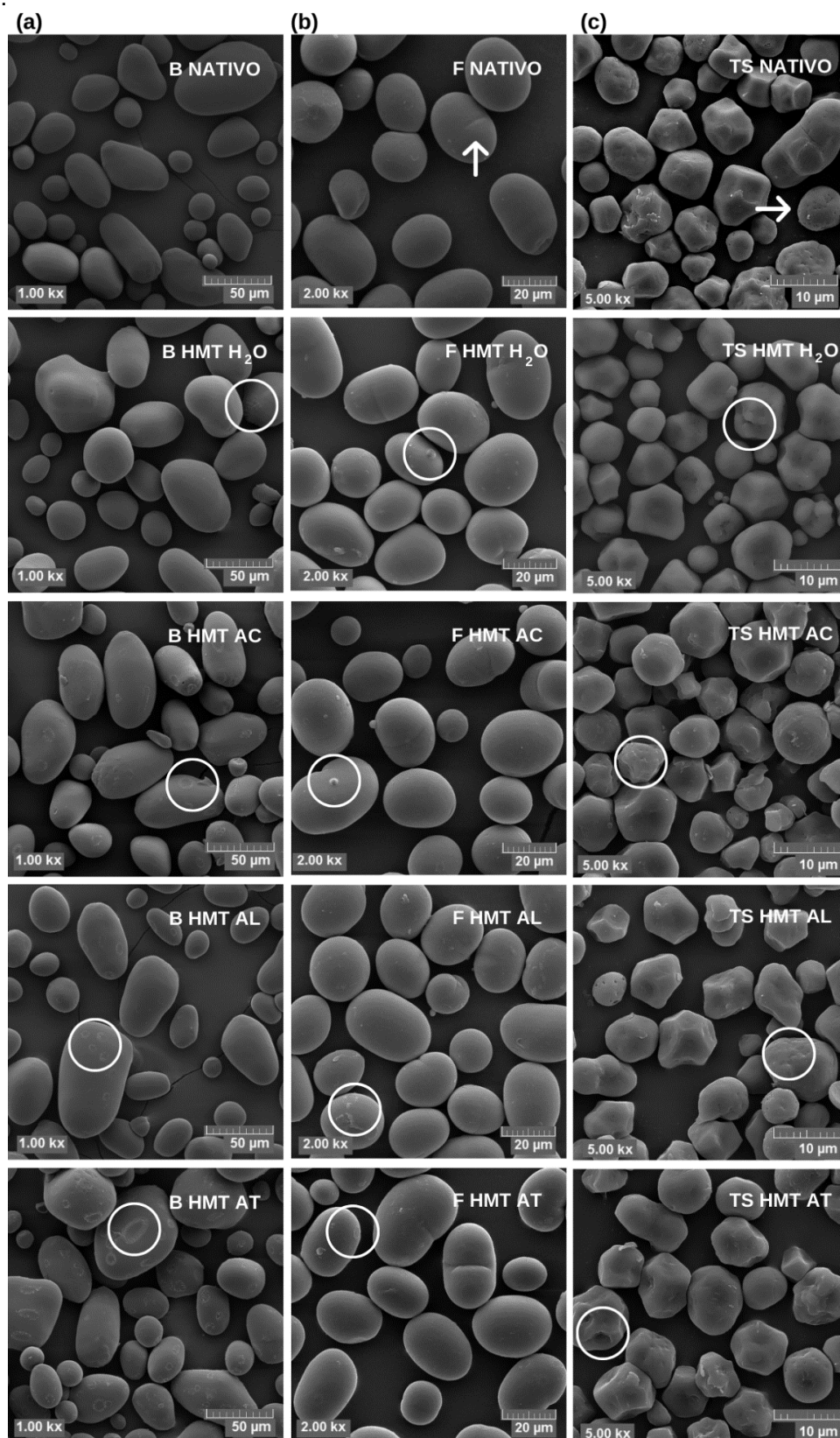
Comparando-se as microimagens é notável a diferença de tamanho dos grânulos entre as fontes estudadas, fundamentada também pelos diâmetros médios apresentados, sendo os amidos de batata e feijão cerca de 4,9 vezes e 3,1 vezes maiores que o amido de trigo sarraceno, respectivamente. Desta forma, em uma mesma amostra de amido, o número de grânulos de trigo sarraceno presente é muito

maior, sugerindo uma maior área de contato desses com o processo de digestão enzimática, como descrito por Khatun; Waters e Liu (2019) para amido de arroz, que também possui um padrão de difração de raios X do tipo A e grânulos pequenos de 4 μm a 8 μm , aproximadamente.

O amido nativo de batata apresentou a maior variabilidade de tamanhos presentes na amostra, com amplitude de 16,46 μm a 64,49 μm conforme o relatado por Alvarez-Ramírez *et al.* (2019) e Van Hung *et al.* (2017). Os grânulos menores apresentaram formatos mais esféricos, os grânulos médios apresentaram formas ovais e os grânulos maiores apresentaram formas ovais delgadas em conformidade com o relatado por Dong *et al.* (2021). Superfície lisa e alguns recortes foram observados nos grânulos de amido nativo de feijão preto relatado também por Demiate *et al.* (2016), além de formatos ovais e esféricos em conformidade com Ferreira *et al.* (2017) e Li *et al.* (2018). Os grânulos de amido nativo de trigo sarraceno apresentaram formatos poligonais irregulares, cantos e bordas expressivos, e alguns apresentaram-se em tamanhos menores de formatos esféricos, conforme com Gao *et al.* (2020a). Foi possível notar alguns grânulos com superfície lisa e outros com fissuras e micro furos.

Na Figura 5, é possível observar as microimagens dos amidos nativos e modificados das fontes de batata, feijão e trigo sarraceno.

Figura 5 - Microimagens dos amidos de batata (a), feijão (b) e trigo sarraceno (c) nativos e tratados com HMT.



Fonte: a autora.

Nota: seta vertical indica recortes, seta horizontal indica micro furos e círculos indicam modificações semelhantes à abaulamentos. Amidos de batata, feijão e trigo sarraceno estão demonstrados com aproximação de 1 kx, 2 kx e 5 kx, respectivamente, para melhor visualização.

Os amidos tratados com HMT sofreram modificações na superfície dos grânulos. Foram observados abaulamentos, rachaduras e fissuras com maior intensidade nos amidos de batata e trigo sarraceno, bem como nos tratamentos com ácidos orgânicos. Não foram observadas diferenças significativas em relação ao tamanho dos grânulos após a modificação. Resultados semelhantes foram obtidos no estudo de Van Hung *et al.* (2017), no qual sugere uma gelatinização nas camadas superficiais dos grânulos de amidos de batata e mandioca após o tratamento por HMT. Modificações na superfície dos grânulos de amido de feijão (*Vicia faba* var. Minor) ocorreram no tratamento por HMT em temperatura de 120 °C e umidade de 30% no estudo de Piecyk e Domain (2021), não sendo observado o mesmo efeito no tratamento com menor temperatura e umidade, 100 °C e 15%, respectivamente.

Embora a quebra dos grânulos não seja observada, este acontecimento foi relatado por Van Hung *et al.* (2017) para a combinação de HMT com ácido lático. Para o tratamento com ácido cítrico, o autor sugere que este pode penetrar através de canais e cavidades, rompendo a estrutura cristalina e criando ligações cruzadas intermoleculares nas regiões amorfas e cristalinas, resultando no não inchamento do grânulo e, conseqüentemente, na não quebra.

Regiões ocas no centro dos grânulos foram observadas nas microimagens de amido de batata ceroso após o tratamento com HMT e as modificações mais expressivas foram observadas quanto maiores foram as temperaturas, umidades e tempos utilizados. O centro do grânulo corresponde a região do hilo, onde sugere-se que haja menor organização do tecido, sendo mais suscetível ao rearranjo da estrutura molecular e à desintegração (LEE *et al.*, 2012).

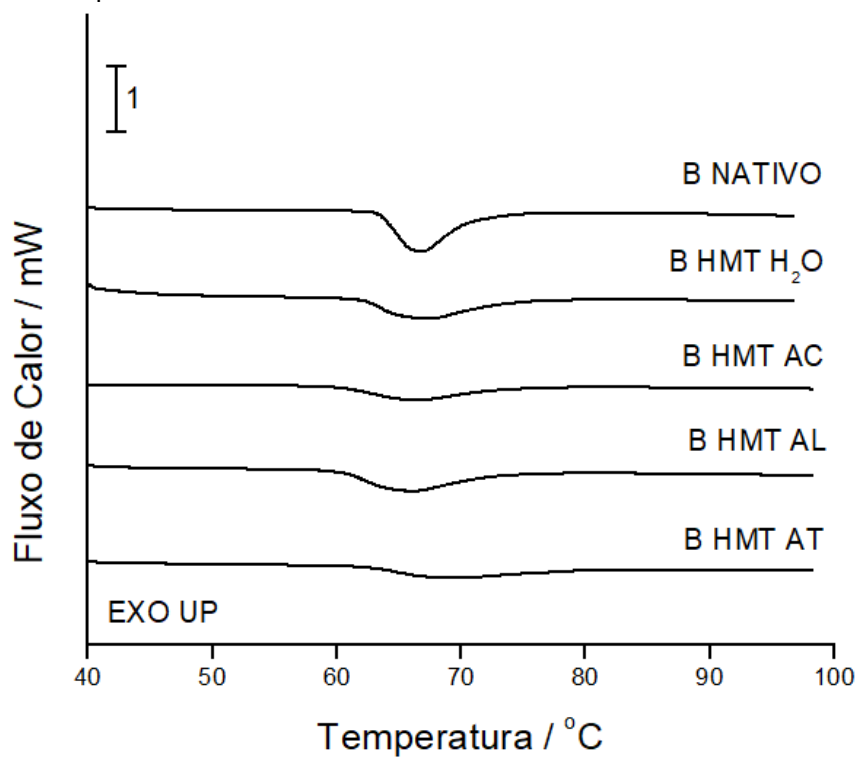
Aglomerções dos grânulos após tratamento com HMT são relatadas em estudos, sugerindo a gelatinização parcial como a causa deste efeito (CHEN *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2020), bem como a formação de complexos proteína-lipídeo-amido durante o tratamento, causando essa aproximação dos grânulos após o resfriamento (MAIOR *et al.*, 2021).

5.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A análise DSC de amidos nativos e modificados apresenta informações energéticas do evento de gelatinização (SCHAFRANSKI; ITO; LACERDA, 2021). As

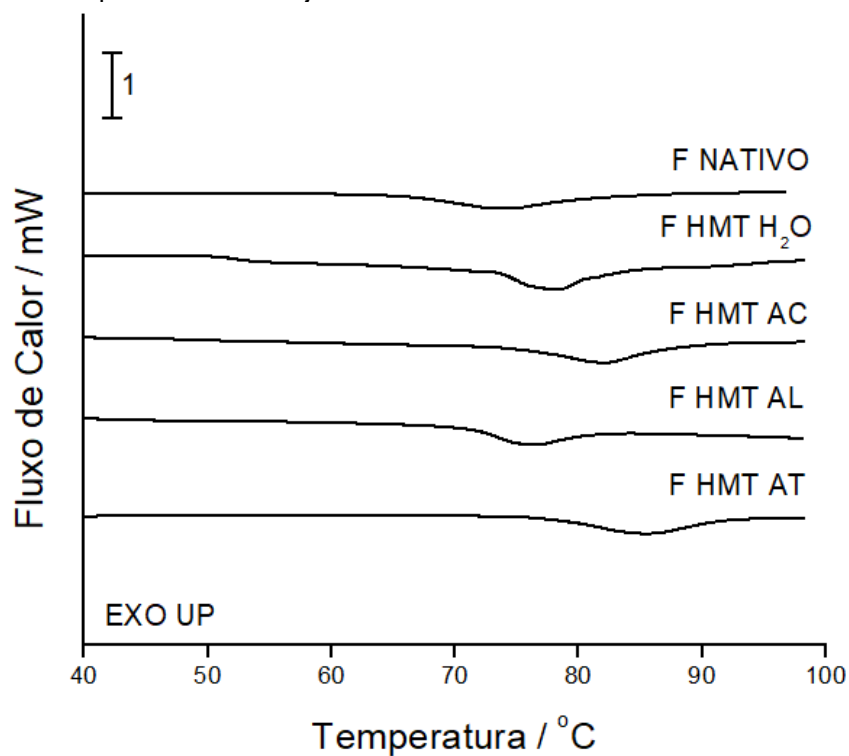
curvas DSC dos amidos nativos e modificados podem ser observados nas Figuras 6, 7 e 8, e os dados desta análise podem ser observados na Tabela 3.

Figura 6 - Curvas DSC para amido de batata nativo e modificados.



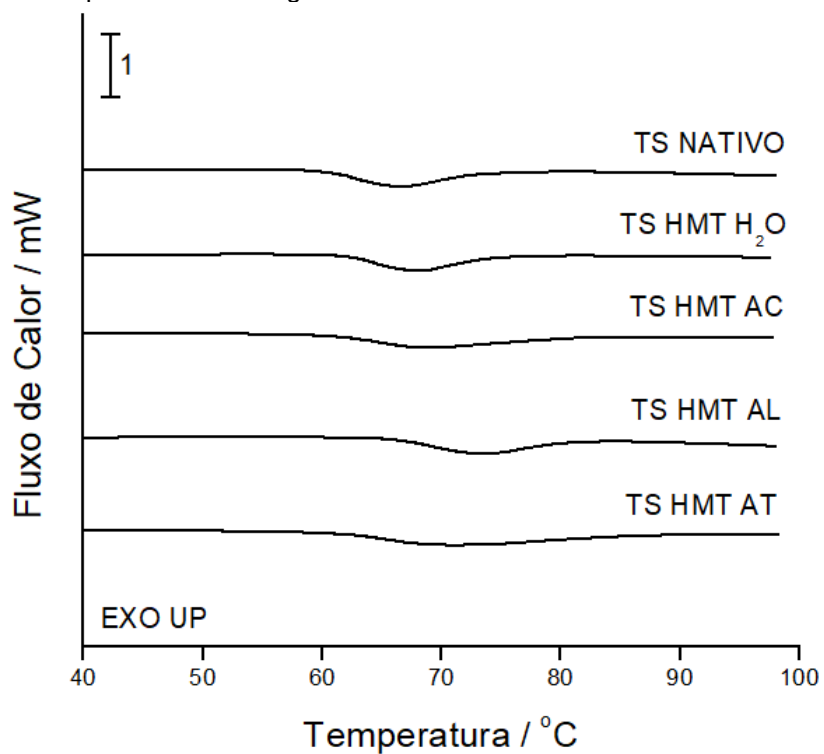
Fonte: a autora.

Figura 7 - Curvas DSC para amido de feijão nativo e modificados.



Fonte: a autora.

Figura 8 - Curvas DSC para amido de trigo sarraceno nativo e modificados.



Fonte: a autora.

Tabela 3 - Dados da análise DSC dos amidos de batata, feijão e trigo sarraceno nativos e tratados com HMT e ácidos orgânicos.

	$T_o / ^\circ\text{C}$	$T_p / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$T_c - T_o / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{gel}} / \text{J.g}^{-1}$
Batata					
B NATIVO	63,51 ^a ± 0,01	66,84 ^c ± 0,05	76,75 ^{bc} ± 1,00	13,25 ^b ± 1,01	15,33 ^a ± 0,27
B HMT H ₂ O	62,08 ^c ± 0,03	67,15 ^b ± 0,00	75,50 ^c ± 1,26	13,42 ^b ± 1,29	11,00 ^c ± 0,73
B HMT AC	60,28 ^e ± 0,03	66,34 ^d ± 0,00	79,00 ^{ab} ± 0,05	18,72 ^a ± 0,05	9,13 ^d ± 0,08
B HMT AL	60,51 ^d ± 0,02	65,98 ^e ± 0,00	77,53 ^{abc} ± 0,92	17,02 ^a ± 0,94	13,04 ^b ± 0,35
B HMT AL	62,54 ^b ± 0,08	69,16 ^a ± 0,00	79,82 ^a ± 0,54	17,27 ^a ± 0,62	7,60 ^e ± 0,35
Feijão					
F NATIVO	65,63 ^e ± 0,05	74,14 ^e ± 0,00	88,44 ^b ± 1,62	22,80 ^a ± 1,58	12,19 ^b ± 0,39
F HMT H ₂ O	72,86 ^c ± 0,08	78,12 ^c ± 0,00	92,03 ^a ± 0,78	19,17 ^b ± 0,86	14,53 ^a ± 0,97
F HMT AC	75,42 ^b ± 0,16	82,03 ^b ± 0,00	91,16 ^a ± 0,68	15,74 ^c ± 0,83	9,13 ^c ± 0,51
F HMT AL	71,35 ^d ± 0,09	76,24 ^d ± 0,00	85,21 ^c ± 0,89	13,87 ^c ± 0,91	7,52 ^d ± 0,14
F HMT AT	78,21 ^a ± 0,19	85,43 ^a ± 0,00	93,53 ^a ± 0,39	15,33 ^c ± 0,57	9,54 ^c ± 0,51
Trigo Sarraceno					
T NATIVO	60,44 ^d ± 0,02	66,58 ^e ± 0,00	78,17 ^d ± 0,05	17,73 ^b ± 0,07	10,29 ^b ± 0,06
T HMT H ₂ O	62,28 ^b ± 0,01	68,12 ^d ± 0,00	78,91 ^{cd} ± 0,39	16,63 ^{bc} ± 0,39	9,58 ^b ± 0,06
T HMT AC	61,73 ^c ± 0,16	68,87 ^c ± 0,05	80,51 ^{bc} ± 1,46	18,78 ^b ± 1,61	8,94 ^b ± 0,86
T HMT AL	66,55 ^a ± 0,15	73,39 ^a ± 0,00	81,63 ^b ± 1,20	15,08 ^c ± 1,34	9,48 ^b ± 0,88
T HMT AT	62,24 ^b ± 0,09	70,95 ^b ± 0,00	90,58 ^a ± 0,15	28,34 ^a ± 0,06	14,33 ^a ± 0,18

Fonte: a autora.

Nota: T_o – temperatura inicial, T_p – temperatura de pico, T_c – temperatura de conclusão, $T_c - T_o$ – faixa de temperatura do evento, ΔH_{gel} – entalpia de gelatinização. NATIVO: amido nativo, HMT H₂O: *heat-moisture treatment* com água destilada, HMT AC: *heat-moisture treatment* com ácido cítrico; HMT AL: *heat-moisture treatment* com ácido láctico, HMT AT: *heat-moisture treatment* com ácido tartárico. Valores apresentados como valores médios ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa, entre amidos de mesma fonte, de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

As temperaturas de início (T_o), pico (T_p) e conclusão (T_c) referem-se ao evento endotérmico das diferentes fontes de amidos. Oliveira *et al.* (2018) relatam resultados da análise DSC para o amido de batata nativo de $T_o = 63,60$ °C e $T_c - T_o = 16,8$ °C. Demiate *et al.* (2016) estudaram amidos de diferentes variedades de feijão e obtiveram $T_o = 65,9$ °C e $T_p = 73,2$ °C para amido de feijão preto. Gao *et al.* (2016) descreve $T_p = 66,2$ °C e $T_c = 69,1$ °C. Os resultados são condizentes, no entanto possuem pequenas variações. A amplitude da faixa de gelatinização ($T_c - T_o$) para os amidos nativos diferiram-se entre as fontes, podendo ser explicado pela variação da origem botânica e cultivares (DUDU *et al.*, 2019; MA *et al.*, 2017). Após os tratamentos térmicos, a mudança desta faixa está relacionada à formação de cristalitos com diferentes estabilidades térmicas (LEE *et al.*, 2012).

O amido nativo de feijão apresentou as maiores temperaturas de gelatinização em relação as outras fontes. Ma *et al.* (2017) explica que esse parâmetro está correlacionado positivamente com o comprimento mais longo das ramificações das cadeias de amilopectina. Os amidos de feijão e trigo sarraceno apresentaram deslocamento da curva endotérmica de gelatinização para a direita. As temperaturas, T_o , T_p e T_c do fenômeno exibiram aumento significativo em relação aos amidos nativos de 12,58 °C e 6,11 °C para T_o , 11,29 °C e 6,81 °C para T_p e, 5,09 °C e 12,41 °C para T_c , respectivamente. Essa alteração, após a modificação por HMT em presença de água e sua combinação com ácidos orgânicos, é relatada em amidos de milho (MAIOR *et al.*, 2021), milho ceroso (BARRETTI *et al.* 2020) e mandioca (VAN HUNG *et al.* 2017) e pode ser explicada pela formação de cristalitos ordenados através do fortalecimento amilose-amilose e amilose-amilopectina após a modificação, requisitando, assim, uma temperatura mais elevada para a ruptura estrutural (DUDU *et al.*, 2019; FONSECA *et al.*, 2021; LI *et al.*, 2020). Apesar de apresentar T_o menores após os tratamentos de modificação, o amido de batata se comportou de maneira semelhante às outras fontes, justificando-se pela elevação da faixa de temperatura de gelatinização.

Os tratamentos HMT utilizando água e ácidos orgânicos apresentaram queda na entalpia de gelatinização. Uma gelatinização parcial de regiões menos estáveis pode ter ocorrido durante os tratamentos, fazendo com que a rede interna dos grânulos se tornasse enfraquecidas. As modificações também podem ter gerado danos nas estruturas das duplas hélices, necessitando de menor energia para romper a quantidade de hélices duplas restantes. (LI *et al.*, 2020). Essa é uma possível explicação para os efeitos das modificações em relação aos resultados encontrados na análise de DRX, que será discutida mais à frente neste trabalho.

É possível notar uma diminuição mais acentuada da ΔH_{gel} para os tratamentos utilizando ácidos orgânicos. O mesmo comportamento foi observado por Barretti *et al.* (2020) e Van Hung *et al.* (2017) onde o evento endotérmico praticamente desapareceu após o tratamento com ácidos cítrico e láctico. Os autores sugerem que a força ácida pode ter atuado mais fortemente no rompimento das ligações de duplas hélices (BARRETTI *et al.* 2020; VAN HUNG *et al.*, 2017).

A diminuição da entalpia para o evento de gelatinização dos grânulos modificados reflete principalmente os danos causados às regiões amorfas com perda

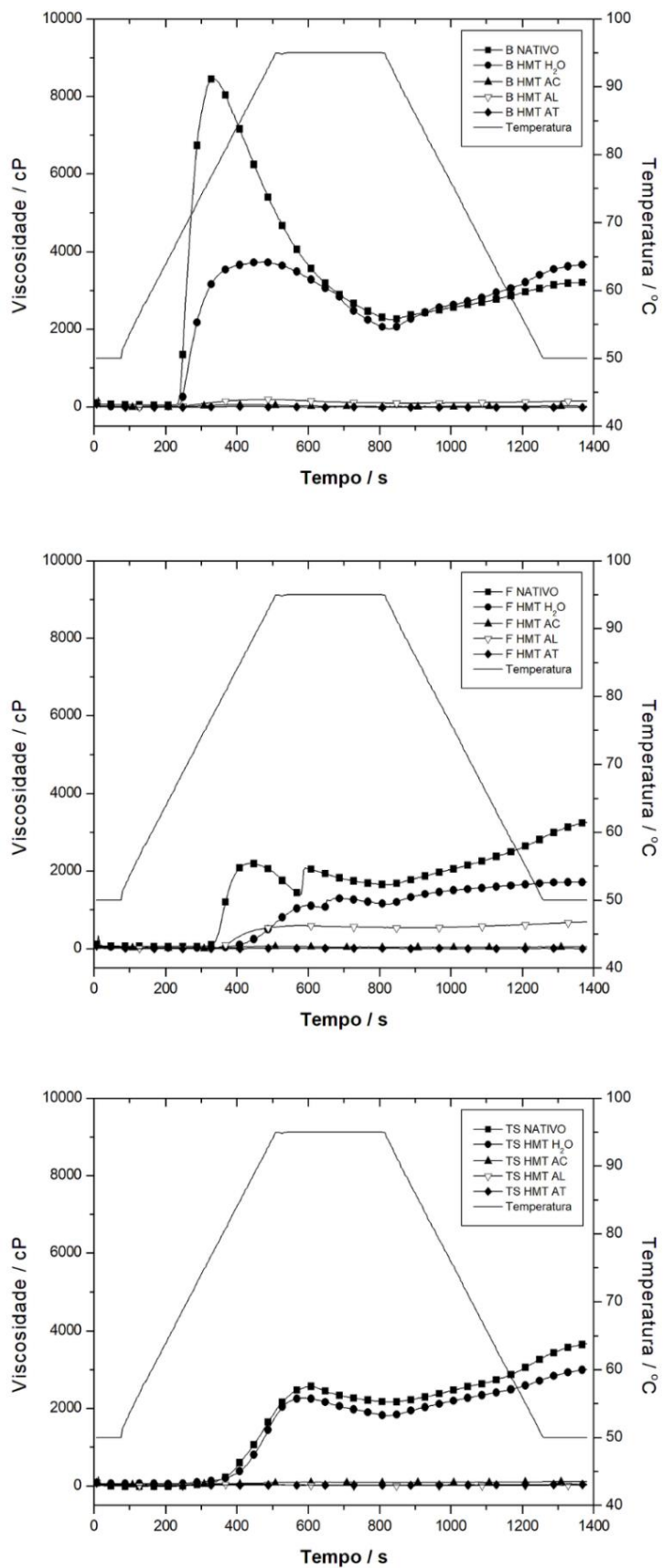
da ordem das duplas hélices, ao invés da perda da cristalinidade, a qual será discutida a diante no item 5.5. A gelatinização, por consequência, precisou de menor energia para danificar duplas hélices restantes (LI *et al.*, 2020).

Temperaturas do evento mais elevadas (T_o , T_p e T_c), aumento da faixa de temperatura ($T_c - T_o$) e entalpias de gelatinização (ΔH_{gel}) mais baixas encontradas na análise de DSC para os amidos modificados representam a maior estabilidade térmica dos amidos tratados e podem ser aplicados na produção de alimentos expostos a altas temperaturas (FONSECA *et al.*, 2021).

5.4 PROPRIEDADES DE PASTA (RVA)

Os amidos nativos e modificados exibiram perfis de viscosidade demonstrados na Figura 9 e os dados extraídos da análise estão apresentados na Tabela 4. A viscosidade atingida pelo amido nativo de batata mostrou-se superior às outras fontes, demonstrando sua alta capacidade de absorção de água. Sua temperatura de pico foi menor e seu valor de *Breakdown* maior que os amidos de feijão e trigo sarraceno, apresentando uma maior estabilidade ao cozimento. Os grânulos de amido de batata possuem grupamentos fosfato-monoésteres que carregam cargas negativas, repelindo-se entre si e resultando no maior inchamento dos grânulos e na temperatura de pico mais baixa (AI; JANE, 2015).

Figura 9 - Perfil RVA do amido de batata nativo e tratados com HMT e ácidos orgânicos.



Fonte: a autora.

Tabela 4 - Dados da análise viscoamilográfica RVA dos amidos de batata, feijão e trigo sarraceno nativos e tratados com HMT e ácidos orgânicos.

Amidos Tratamentos	Pico de viscosidade / mPa.s	Breakdown / mPa.s	Viscosidade final / mPa.s	Setback / mPa.s	Temperatura de pasta / °C
Batata					
B NATIVO	8517 ^a ± 70	6277 ^a ± 81	3182 ^b ± 51	943 ^b ± 40	67,15 ^b ± 0,00
B HMT H2O	3662 ^b ± 100	1711 ^b ± 18	3638 ^a ± 40	1687 ^a ± 42	67,20 ^a ± 0,00
B HMT AC	-	-	-	-	-
B HMT AL	-	-	-	-	-
B HMT AT	-	-	-	-	-
Feijão					
F NATIVO	2245 ^a ± 68	575 ^a ± 30	3289 ^a ± 45	1619 ^a ± 6	76,78 ^b ± 0,04
F HMT H2O	1269 ^b ± 45	164 ^b ± 8	1850 ^b ± 195	745 ^b ± 247	85,20 ^a ± 2,26
F HMT AC	-	-	-	-	-
F HMT AL	594 ^c ± 4	57 ^c ± 3	689 ^c ± 9	152 ^b ± 2	80,45 ^{ab} ± 0,64
F HMT AT	-	-	-	-	-
Trigo Sarraceno					
TS NATIVO	2570 ^a ± 2	410 ^a ± 1	3686 ^a ± 32	1526 ^a ± 35	79,60 ^b ± 0,00
TS HMT H2O	2196 ^b ± 98	444 ^a ± 15	2893 ^b ± 159	1141 ^b ± 76	82,78 ^a ± 0,53
TS HMT AC	-	-	-	-	-
TS HMT AL	-	-	-	-	-
TS HMT AT	-	-	-	-	-

Fonte: a autora.

Nota: mPa.s “milipascal segundo”. NATIVO: amido nativo, HMT H2O: *heat-moisture treatment* com água destilada, HMT AC: *heat-moisture treatment* com ácido cítrico; HMT AL: *heat-moisture treatment* com ácido láctico, HMT AT: *heat-moisture treatment* com ácido tartárico. Valores apresentados como valores médios ± desvio padrão. Valores não apresentados indicam que a viscosidade da amostra não foi detectada pela análise. Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa, entre amidos de mesma fonte, de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

Após os tratamentos HMT com água e ácidos orgânicos a temperatura de pasta aumentou assim como no estudo de Barretti *et al.* (2020). Esta observação pode ser explicada pela possível formação de ligações cruzadas ou *crosslinking*, fortalecendo interações entre amilose e ramificações da amilopectina, e formação de cristalitos mais organizados, o que requer maior energia térmica para que a gelatinização ocorra (OLIVEIRA *et al.* 2018; VAN HUNG *et al.* 2017). O *crosslinking* pode afetar a capacidade de absorção de água pelos grânulos de amido reduzindo seu poder de intumescimento e provocando a queda do pico de viscosidade observada após o HMT e relatado na literatura (BARRETTI *et al.* 2020). A maior estabilidade térmica dos amidos após HMT, representada pelos menores valores de *breakdown*, foi observada neste estudo e relatado por Oliveira *et al.* (2018). Para o amido de trigo sarraceno não houve diferença significativa na estabilidade. O

tratamento HMT pode ser responsável pela reorganização das cadeias, principalmente de amilopectinas, provocando o fortalecimento intermolecular (OLIVEIRA *et al.* 2018). Essas características demonstram uma maior estabilidade ao processamento térmico e ao cisalhamento dos grânulos de amidos, mantendo-os com a estrutura mais íntegra em relação aos amidos nativos e podem ser utilizados industrialmente na produção de molhos, confeitaria, enlatados e massas (AHMAD MALIK; SAXENA, 2016; KAUR; SINGH, 2019).

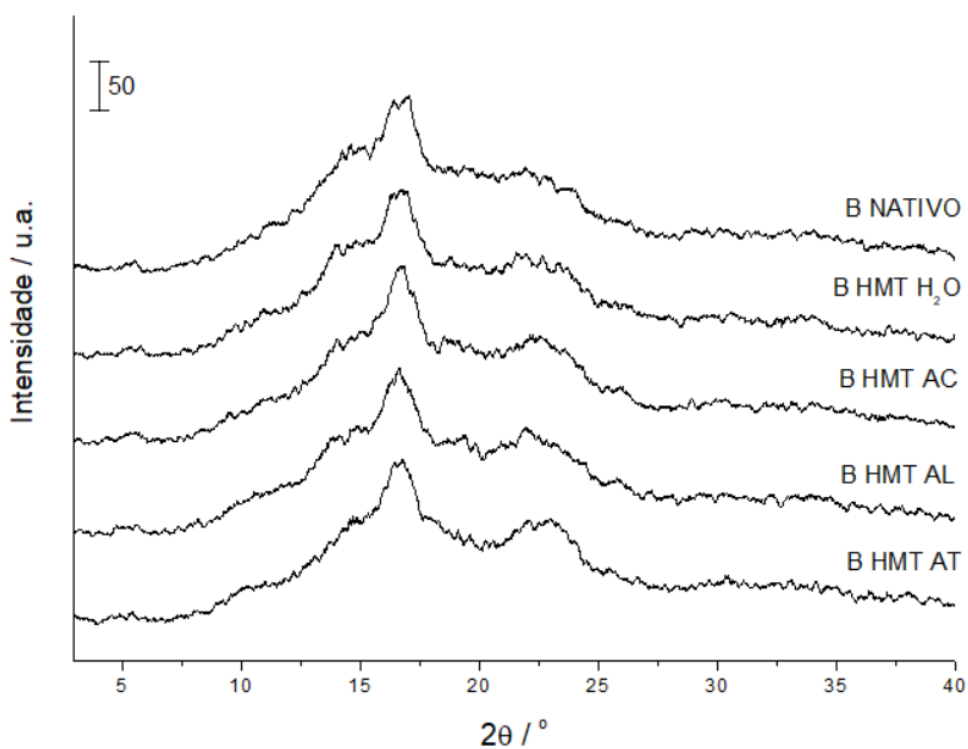
Os valores de viscosidade *setback* para os amidos tratados com HMT tiveram comportamento diferentes entre as fontes botânicas, aumentando para o amido de batata, assim como no estudo de Dudu *et al.* (2019), e diminuindo para os amidos de feijão e trigo sarraceno. Uma possível explicação para a menor tendência à retrogradação, indicada pelo *setback* mais baixo, seria pela maior quantidade de amilose lixiviada (DUDU *et al.*, 2019). Para Lan *et al.* (2008), o *setback* sofre influência, principalmente, pela interação dos tamanhos dos grânulos e pela distribuição e tamanho das cadeias de amilopectina presente nos grânulos. Amidos com menor tendência a retrogradação podem ser utilizados como espessantes em alimentos e diminuem a sinérese em iogurtes e pudins, caracterizada pela expulsão de líquido do gel na superfície do alimento (AGYEMANG *et al.* 2020). Esses resultados também representam uma maior estabilidade ao congelamento e descongelamento (WANG, S. *et al.*, 2015).

Os amidos tratados com HMT e ácidos cítrico e tartárico não apresentaram viscosidade durante o aquecimento da suspensão. Para o tratamento HMT e ácido láctico, apenas o amido de feijão teve a viscosidade detectada pelo equipamento RVA. A queda significativa da viscosidade de amidos de batata e inhame após o tratamento com HMT e ácidos orgânicos tem relato na literatura por Van Hung; My; Phi (2014). A presença de ácidos durante o tratamento térmico pode ter provocado a hidrólise ácida resultando na presença de maior número de cadeias curtas, interferindo na absorção de água pelos grânulos e perda de viscosidade durante o aquecimento das suspensões (VAN HUNG; MY; PHI, 2014). O número de grupamentos hidroxilas e carboxilas presentes nos ácidos orgânicos podem afetar a hidrólise das cadeias de amilose e amilopectina, influenciando nas mudanças significativas dos amidos tratados (BARRETTI *et al.* 2020).

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

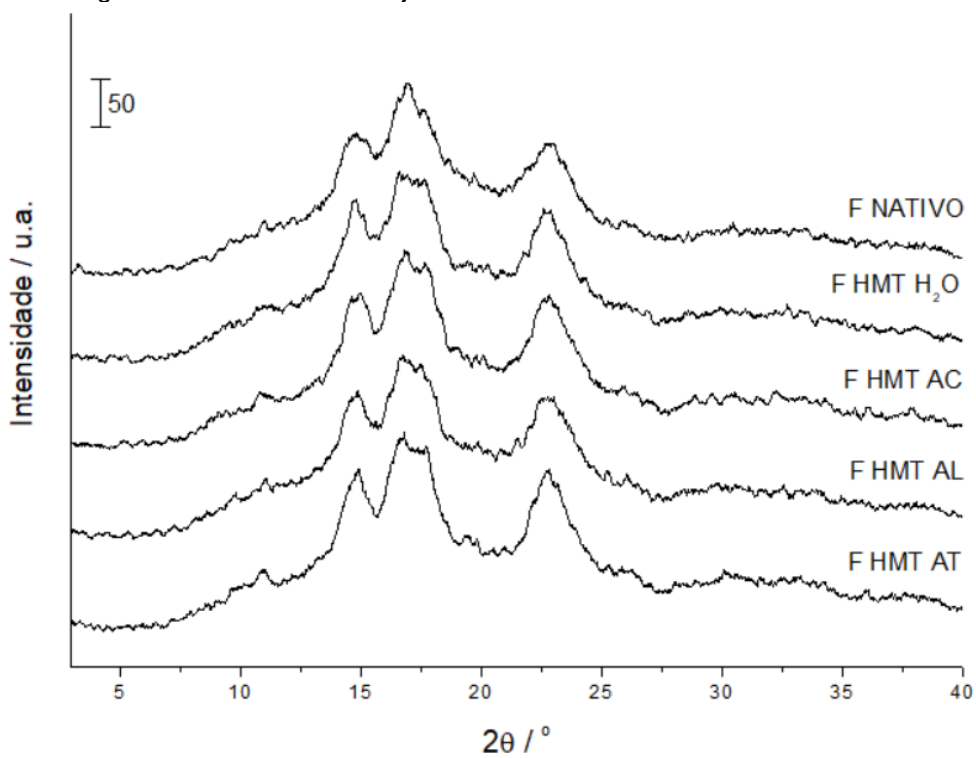
A cristalinidade é considerada como um parâmetro importante para a classificação dos amidos e pode sofrer alterações através dos tratamentos utilizados para sua modificação (GAO *et al.*, 2020a). Os difratogramas dos amidos de batata, feijão preto e trigo sarraceno podem ser observados nas Figuras 10, 11 e 12.

Figura 10 - Difratogramas dos amidos de batata nativo e modificados.



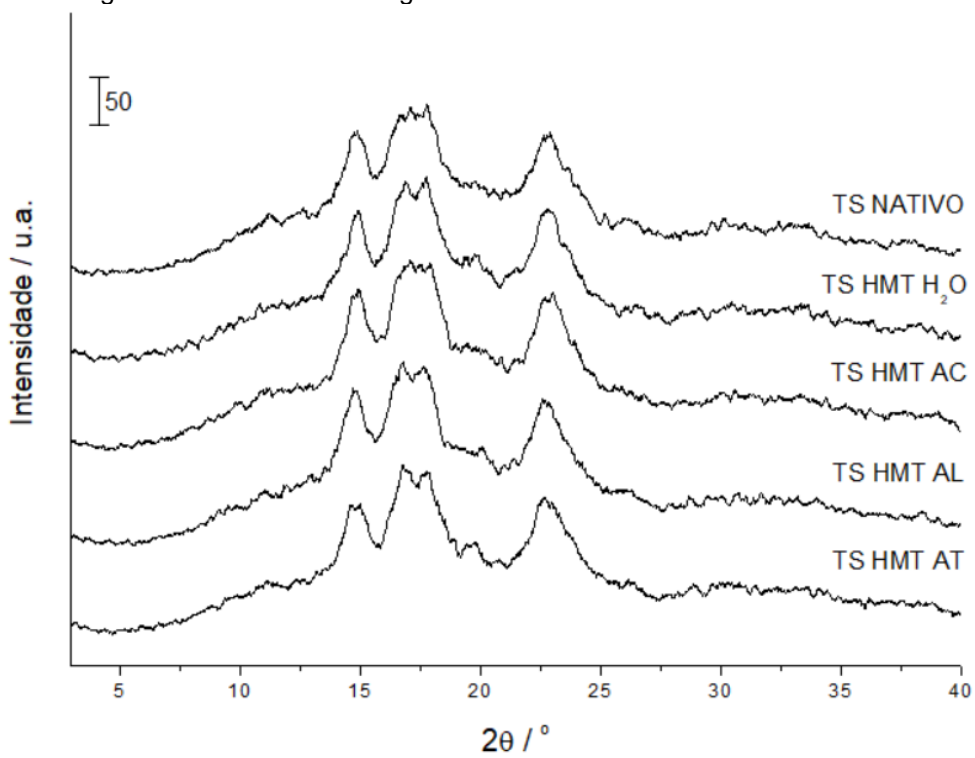
Fonte: a autora.

Figura 11 - Difratomogramas dos amidos de feijão nativo e modificados.



Fonte: a autora.

Figura 12 - Difratomogramas dos amidos de trigo sarraceno nativo e modificados.



Fonte: a autora.

O amido de batata nativo apresentou o modelo de difração de raios X de padrão B com intensidades, aproximadamente, em $2\theta \approx 5,6^\circ$, 15° , $17,1^\circ$, 22° e 24° , de acordo com outros estudos (VAN HUNG *et al.*, 2017; YASSAROH; WOORTMAN; LOOS, 2019), sendo assim para a maioria dos tubérculos (LEE *et al.*, 2012). Os amidos de batata modificados apresentaram a tendência de mudança para o padrão C (A + B), com novas intensidades, aproximadamente, em $2\theta \approx 14^\circ$ e 18° , união dos picos em $2\theta \approx 23,5^\circ$ e com alterações de intensidade nos picos observados. Estudos citam mudanças do modelo de difração de raios X padrão B de amidos nativos para o padrão A (LI *et al.*, 2020; OLIVEIRA *et al.*, 2018) e para o padrão C (VAN HUNG; MY; PHI, 2014; VAN HUNG *et al.*, 2017). Essa transformação, resultante da modificação HMT, pode ser atribuída à desidratação e ao movimento de duplas hélices para o canal central. Esse movimento pode romper e/ou alterar a orientação cristalina, partindo de uma estrutura menos estável termodinamicamente para outra mais estável (FONSECA *et al.*, 2021; LI *et al.*, 2020).

As leguminosas, de maneira geral, apresentam um modelo de difração de raios X de padrão C (LI *et al.*, 2018). Os resultados deste estudo, todavia, não demonstram a intensidade em $2\theta \approx 5,6^\circ$, em concordância com o estudo de Ferreira *et al.* (2017), indicando picos de intensidade em, aproximadamente, $2\theta \approx 15^\circ$, 17° , 18° e 23° para os amidos nativo e modificados.

Os amidos de trigo sarraceno nativo e modificados apresentaram picos intensos em, aproximadamente, $2\theta \approx 15^\circ$, 17° , 18° , suave em 20° , e 23° , condizente com outros estudos (GAO *et al.*, 2020a; GAO *et al.*, 2020b), e exibiram um modelo de difração de raios X de padrão A. A mudança do padrão de difração de raios X pode não ser observada em algumas fontes de amidos após o tratamento HMT, no entanto é comum a observação da mudança de intensidade dos picos (SCHAFRANSKI; ITO; LACERDA, 2021).

Amidos de padrão de difração de raios X do tipo A possuem amilopectinas de cadeias curtas com alta densidade de ramos. Amidos do tipo C (A + B) possuem cadeias de amilopectinas ligeiramente mais longas e ramos mais afastados em relação aos amidos do tipo A. Amidos do tipo B possuem amilopectinas de cadeias mais longas e com baixa densidade de ramos (GAENSSLE *et al.*, 2021). Gaenssle *et al.* (2021) relacionaram as cadeias mais longas de amilopectina com uma maior resistência a hidrólise enzimática, que será discutida mais à frente no item 5.6.

Os dados sobre cristalinidade relativa dos amidos são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Cristalinidade relativa dos amidos de batata, feijão preto e trigo sarraceno nativos e tratados.

Amidos Tratamentos	Cristalinidade Relativa / %
Batata	
B NATIVO	14,32 ^b ± 0,17
B HMT H2O	17,41 ^a ± 0,69
B HMT AC	17,93 ^a ± 0,12
B HMT AL	19,71 ^a ± 0,95
B HMT AT	18,21 ^a ± 1,89
Feijão	
F NATIVO	21,90 ^b ± 1,40
F HMT H2O	21,74 ^b ± 1,94
F HMT AC	26,58 ^a ± 0,87
F HMT AL	23,01 ^{ab} ± 1,75
F HMT AT	26,38 ^a ± 0,57
Trigo Sarraceno	
TS NATIVO	22,84 ^b ± 1,11
TS HMT H2O	24,12 ^b ± 0,43
TS HMT AC	23,80 ^b ± 0,31
TS HMT AL	22,97 ^b ± 0,44
TS HMT AT	27,70 ^a ± 0,66

Fonte: a autora.

Nota: NATIVO: amido nativo, HMT H2O: *heat-moisture treatment* com água destilada, HMT AC: *heat-moisture treatment* com ácido cítrico; HMT AL: *heat-moisture treatment* com ácido láctico, HMT AT: *heat-moisture treatment* com ácido tartárico. Valores apresentados como valores médios ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa, entre amidos de mesma fonte, de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

Todos os tratamentos HMT com água e ácidos orgânicos tiveram diferenças estatísticas significativas em relação ao amido nativo de batata para o parâmetro de cristalinidade relativa (CR). Os amidos de feijão tratados com HMT e ácidos cítrico e tartárico também demonstraram essa diferença. Para o amido de trigo sarraceno, apenas o tratamento com HMT e ácido tartárico obteve diferença significativa.

Observou-se o aumento da cristalinidade relativa nesses tratamentos. Resultados semelhantes foram relatados por Dudu *et al.* (2019) na modificação HMT em farinha de mandioca e por Li *et al.* (2020) em amido de lírio. Cadeias helicoidais duplas menos estáveis podem ter se deslocado durante o tratamento térmico desenvolvendo novos cristalitos nas regiões amorfas dos grânulos, recombinando

cristais menores, e assim, elevando a CR (DUDU *et al.*, 2019; WANG; LI; ZHENG, 2021).

Li *et al.* (2020) obteve aumento da cristalinidade relativa para amidos tratados com HMT e até 20 % de umidade. Em umidades superiores (25 % e 35 %) a cristalinidade relativa diminuiu. Os autores atribuem o resultado à uma gelatinização parcial que ocorre em modificações HMT com teores de umidades mais elevados. A modificação pode ter atuado mais fortemente no rompimento de duplas hélices em regiões amorfas dos grânulos e não sobre a CR, corroborando com os dados de menor entalpia de gelatinização avaliada pela análise de DSC (item 5.3) (LI *et al.*, 2020).

No entanto, a redução da CR em estudos com amidos modificados por HMT com água e ácidos orgânicos é relatada na literatura (BARRETTI *et al.*, 2020; MAIOR *et al.*, 2021). Durante o tratamento, alguns ácidos podem promover a esterificação de regiões cristalinas e amorfas. A substituição de grupos citratos quando a modificação envolve o ácido cítrico, por exemplo, pode gerar cadeias reticuladas, o que dificulta a sua mobilidade (BARRETTI *et al.*, 2020). Desta forma, a proporção de áreas amorfas e cristalinas, bem como a estrutura molecular do amido, são características que podem alterar a ação da modificação por HMT (XING *et al.*, 2017).

5.6 DIGESTIBILIDADE

O HMT é amplamente estudado por relacionar-se com o aumento do valor nutricional de produtos à base de amido (FONSECA *et al.*, 2021). O conteúdo de RDS, SDS e RS dos amidos de batata, feijão e trigo sarraceno nativos e modificados podem ser observados na Tabela 6.

Tabela 6 - Conteúdo de RDS, SDS e RS dos amidos de batata, feijão e trigo sarraceno nativos e modificados.

	RDS / g.100g ⁻¹	SDS / g.100g ⁻¹	RS / g.100g ⁻¹
Batata			
B NATIVO	1,46 ^c ± 0,39	4,06 ^b ± 1,18	94,48 ^a ± 1,37
B HMT H ₂ O	2,67 ^c ± 1,00	7,91 ^a ± 0,99	89,42 ^b ± 0,45
B HMT AC	7,73 ^a ± 0,42	9,26 ^a ± 1,55	83,01 ^d ± 1,16
B HMT AL	5,32 ^b ± 0,25	9,21 ^a ± 0,37	85,48 ^c ± 0,26
B HMT AL	8,45 ^a ± 0,65	8,43 ^a ± 0,89	83,12 ^d ± 0,25
Feijão			
F NATIVO	4,95 ^a ± 0,68	19,55 ^{ab} ± 2,84	75,49 ^d ± 2,21
F HMT H ₂ O	4,35 ^a ± 0,64	17,25 ^b ± 0,55	78,40 ^c ± 0,63
F HMT AC	2,93 ^b ± 0,26	13,80 ^c ± 1,18	83,27 ^b ± 1,05
F HMT AL	4,17 ^a ± 0,24	21,31 ^a ± 0,63	74,52 ^d ± 0,42
F HMT AT	2,57 ^b ± 0,36	6,45 ^d ± 0,51	90,98 ^a ± 0,53
Trigo Sarraceno			
T NATIVO	62,80 ^a ± 3,29	23,98 ^c ± 6,94	13,22 ^a ± 3,65
T HMT H ₂ O	59,31 ^{ab} ± 1,71	33,91 ^c ± 1,71	6,78 ^a ± 2,58
T HMT AC	53,96 ^b ± 4,47	34,84 ^c ± 7,70	11,19 ^a ± 3,23
T HMT AL	24,85 ^d ± 1,35	63,19 ^a ± 3,81	11,96 ^a ± 4,95
T HMT AT	37,51 ^c ± 2,36	49,45 ^b ± 1,49	13,04 ^a ± 2,99

Fonte: a autora.

Nota: RDS – amido de rápida digestibilidade, SDS – amido de lenta digestibilidade, RS – amido resistente. NATIVO: amido nativo, HMT H₂O: *heat-moisture treatment* com água destilada, HMT AC: *heat-moisture treatment* com ácido cítrico; HMT AL: *heat-moisture treatment* com ácido lático, HMT AT: *heat-moisture treatment* com ácido tartárico. Valores apresentados como valores médios ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa, entre amidos de mesma fonte, de acordo com o teste de Tukey (p <0,05).

O maior conteúdo de RDS foi observado para o amido de trigo sarraceno, em relação às fontes de batata e feijão nativas. Esse resultado foi semelhante ao relatado por Wang *et al.* (2016) para amido de milho regular, o qual apresentou RDS bastante elevado. Amidos de padrão de difração de raios X do tipo A possuem estrutura mais cristalina, caracterizada pelo maior conteúdo de amilopectinas, mais suscetíveis ao ataque enzimático (BARRETTI *et al.*, 2020).

O amido de batata nativo apresentou o maior valor de RS entre as fontes nativas. Sua classificação é de RS₂, um amido resistente em razão da sua conformação e estrutura. Devido a sua natureza cristalina, é bastante indigesto e sua estrutura compacta o torna inacessível às enzimas digestivas (RAIGOND; EZEKIEL; RAIGOND, 2014). Barretti *et al.* (2020) obteve resultados de correlação positiva entre o teor de amilose e o conteúdo de RS. A amilose possui uma estrutura linear mais

compacta e a presença de ligações de hidrogênio em sua cadeia a torna mais resistente à atividade enzimática (ZAMAN; SARBINI, 2016).

Valores elevados de SDS e RS foram observados para o amido de feijão nativo. É notável a quantidade elevada de RS em amidos de leguminosas devida a cadeias mais longas de amilopectina e cadeias de amiloses estabilizadas por ligações de hidrogênio, consistindo em uma estrutura cristalina e de difícil acessibilidade de enzimas digestivas (JEONG *et al.*, 2019).

Esses resultados estão de acordo com Gaenssle *et al.* (2021) ao correlacionar o padrão de difração de raios X com a resistência à hidrólise enzimática. O amido de trigo (tipo A) apresentou a maior suscetibilidade à digestão por conter cadeias de amilopectinas mais curtas e com alta densidade de ramificações, diferentemente do amido de batata (tipo B), que apresentou a maior resistência à digestão, contendo cadeias de amilopectinas mais longas e baixa densidade de ramos (GAENSSLE *et al.*, 2021).

Após as modificações, os amidos de batata apresentaram elevação de 6,99 g.100g⁻¹ do conteúdo de RDS com diferenças significativas na combinação de HMT e ácidos orgânicos. Houve aumento significativo do conteúdo de SDS, de 5,2 g.100g⁻¹ para todos os amidos de batata modificados. As regiões cristalinas nesses grânulos podem ter se rompido, fenômeno caracterizado pela mudança do padrão de difração de raios X do tipo B para o tipo C, como relatado anteriormente, enfraquecendo assim sua estrutura (Lee *et al.*, 2012). Os amidos de feijão exibiram aumento de 15,49 g.100g⁻¹ no teor de RS e consequente diminuição de RDS, de 2,38 g.100g⁻¹, e SDS, de 13,1 g.100g⁻¹. A explicação possível é a formação de novas interações entre as cadeias de amido, tornando sua estrutura menos suscetível a ação enzimática (JEONG *et al.*, 2019). Uma elevação de 39,21 g.100g⁻¹, no conteúdo de SDS e redução de 37,95 g.100g⁻¹ no RDS foi observada para os amidos de trigo sarraceno após a modificação com HMT em presença de água e ácidos orgânicos. Resultado semelhante é relatado por Liu *et al.* (2015) e Uzizerimana *et al.* (2021) para amido da mesma fonte. Uma possível explicação é a complexação de amiloses-lipídeos formadas durante o HMT, o que dificulta sua digestão (XIAO *et al.*, 2017).

Nota-se que os amidos das fontes botânicas deste estudo comportaram-se de diferentes maneiras durante o tratamento HMT em relação aos conteúdos de RDS, SDS e RS. Dong *et al.* (2021) correlaciona negativamente a elevação do conteúdo de

RS com o tamanho dos grânulos de amido. Os grânulos menores são mais suscetíveis ao ataque enzimático devido à maior área de contato com as enzimas digestivas, explicando assim a maior quantidade de SDS para o amido de trigo sarraceno, seguido do amido de feijão nativos (DONG *et al.*, 2021). Além disso, grânulos que possuem superfície mais lisa e homogênea, sem porosidades, como no amido de batata podem ser mais resistentes à digestão em sua forma granular, apresentando RS elevado (DONG *et al.*, 2021).

A razão de amilose para amilopectina e estrutura cristalina podem afetar a suscetibilidade enzimática durante a digestão *in vitro* (LIU *et al.*, 2015). No entanto, ainda que o conteúdo de amilose seja de grande importância, Uzizerimana *et al.* (2021) notou que a formação de RS não é proporcional a este teor, e que o comprimento da cadeia de amilose pode ser outro fator relevante.

Os tratamentos deste estudo utilizando ácidos orgânicos, principalmente láctico e tartárico, representaram as mudanças mais significativas. Reduções de RDS foram observadas nos tratamentos F HMT AC e F HMT AT em relação ao amido nativo de feijão, bem como o incremento nos teores de RS para os três ácidos utilizados. Nos tratamentos utilizando amido de trigo sarraceno nativo, todos os ácidos reduziram significativamente o conteúdo de RDS e aumentaram SDS. Barretti *et al.* (2020) notou a intensificação positiva dos resultados de RDS, SDS e RS dos amidos tratados com HMT em sua combinação com ácidos cítrico e láctico, justificada pela intensidade destes. O maior número de grupamentos hidroxilas e carboxilas presentes nestes ácidos indicam a força de sua natureza.

No estudo de Van Hung *et al.* (2016), os maiores incrementos significativos nos teores de RS foram observados para os tratamentos de amido de arroz com ácidos cítrico, láctico e tartárico, nesta ordem. Van Hung *et al.* (2017) relatam o aumento do conteúdo de RS utilizando HMT e ácidos orgânicos em amidos de batata e mandioca. Os aumentos mais expressivos foram observados nos tratamentos utilizando ácido cítrico, seguido do ácido láctico para ambas as fontes. Maior *et al.* (2021) apresentaram resultados semelhantes aos estudos citados acima para amido de milho modificado. Durante o HMT, hidrolizados de baixo peso molecular possivelmente se formaram com a presença dos ácidos, formando novas estruturas lineares e ramificadas de amilose e amilopectina, tornando-se cadeias menos flexíveis e sensíveis a hidrólise enzimática. Além disso, reações de esterificação entre os

ácidos e amido podem formar estruturas mais reticuladas e resistentes (VAN HUNG *et al.*, 2016; ZAVAREZE; DIAS, 2011).

A digestibilidade dos amidos ocorreu em sua forma granular, ou seja, o amido não passou por etapa de cozimento e gelatinização, processo que ocorre na produção industrial de diversos alimentos (ARP; CORREA; FERRERO, 2021). Desta forma, a aplicabilidade dos amidos com alto teor de RS com efeito prébiotico é sugerida em produtos que não passem por aquecimento, alimentos que sejam aquecidos a temperaturas menores que a temperatura de gelatinização ou que sejam aquecidos acima da temperatura de gelatinização, porém com teor de umidade insuficiente para que esta ocorra. Outra sugestão poderia ser o uso como prebiótico em cápsulas. A digestibilidade de amidos nativos e modificados gelatinizados apresentam teores de RS inferiores ao amido granular (ARP; CORREA; FERRERO, 2021; LI *et al.*, 2020).

6 CONCLUSÃO

As fontes botânicas utilizadas neste estudo, pseudocereal, tubérculo e leguminosa, obtiveram parâmetros tecnológicos e nutricionais alterados após a modificação por *Heat-moisture Treatment* com água e sua combinação com ácidos orgânicos, no entanto comportaram-se de maneiras diferentes. Esse resultado era esperado, uma vez que as diferentes fontes apresentam parâmetros particulares de propriedades térmicas, de pasta, morfológicas, estruturais e de digestibilidade em suas formas nativas. Observou-se relações entre os diferentes padrões de difração de raios X e tamanhos dos grânulos com a ação das enzimas digestivas durante a digestibilidade *in vitro*.

O teor de amilose aparente dos amidos nativos, bem como sua variação ao longo das modificações, explicaram parte dos resultados como a elevação da cristalinidade relativa e aumento do conteúdo de amido resistente e de lenta digestibilidade, demonstrando ser de grande influência. A gelatinização dos amidos tratados com HMT em presença de água e ácidos orgânicos sofreu modificação, podendo ser observada através das análises de DSC e RVA. Em geral, o evento passou a ocorrer em temperaturas iniciais, de pico e de conclusão mais altas e envolvendo menor energia, demonstrando a maior estabilidade dos grânulos de amido.

Os ácidos orgânicos foram avaliados como importantes agentes potencializadores da modificação HMT para todas as fontes estudadas. Em especial, o ácido tartárico, até então pouco estudado, demonstrou-se eficiente assim como os ácidos cítrico e lático devido a sua força ácida semelhante.

Os amidos modificados com HMT e em presença de ácidos orgânicos podem ser aplicados em indústrias alimentícias, promovendo melhorias tecnológicas que se tornam importantes para os processos produtivos como uma alta resistência térmica e ao cisalhamento, e baixa tendência à retrogradação, diminuindo a sinérese.

Nutricionalmente, os amidos apresentados com baixo teor de RDS e elevados teores de SDS e RS podem ser utilizados pelas indústrias em sua forma granular sem o processo de gelatinização, por exemplo, em massas assadas com elevado teor de gordura e baixa quantidade de água, misturas secas com preparação a frio e na forma de suplementos alimentares em cápsulas, necessitando de análises de digestibilidade *in vivo* para uma melhor compreensão de sua ação no organismo humano.

REFERÊNCIAS

- ABAM. **Brasil vai bater este ano recorde de exportação de fécula de mandioca.** 2021. Disponível em: <https://abam.com.br/> . Acesso em: 21 nov. 2021.
- AGYEMANG, P. N.; AKONOR, P. T.; TORTOE, C.; JOHNSONA, P. N. T.; MANU-ADUENING, J. Effect of the use of starches of three new Ghanaian cassava varieties as a thickener on the physicochemical, rheological and sensory properties of yoghurt. **Scientific African**, v. 9, 2020.
- AHMAD MALIK, M.; e SAXENA, D. 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.
- AHMED, S.; ZHOU, X.; PANG, Y.; XU, Y.; TONG, C.; BAO, J. Genetic diversity of potato genotypes estimated by starch physicochemical properties and microsatellite markers. **Food Chemistry**, v. 257, p. 368-375, 2018.
- AI, Y.; JANE, J. Gelatinization and rheological properties of starch. **Starch**, v, 67, p. 213–224, 2015.
- ALVAREZ-RAMÍREZ, J.; VERNON-CARTER, E. J.; CARRILLO-NAVAS, H.; MERAZ, M. Impact of Soaking Time at Room Temperature on the Physicochemical Properties of Maize and Potato Starch Granules. **Starch-Stärke**, v. 71, 2019.
- ARP, C. G.; CORREA, M. J.; FERRERO, C. Resistant starches: A smart alternative for the development of functional bread and other starch-based foods. **Food Hydrocolloids**, v. 121, 2021.
- BARRETTI, B. R.; ALMEIDA, V. S.; ITO, V. C.; SILVA, B. M.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; SYDNEY, E. B.; DEMIATE, I. M.; LACERDA, L. G. Combination of organic acids and heat-moisture treatment on the normal and waxy corn starch: thermal, structural, pasting properties, and digestibility investigation. **Food Science and Technology**, 2020.
- BASHIR, K.; AGGARWAL, M. Physicochemical, structural and functional properties of native and irradiated starch: a review. **Journal of Food Science and Technology**, v. 56, p. 513–523, 2019.
- BEMILLER, J. N.; HUBER, K. C. Physical modifications of food starch functionalities. **Annual Review of Food Science and Technology**, v. 6, p. 19-69, 2015.
- BET, C. D.; CORDOBA, L. P.; RIBEIRO, L. S.; SCHNITZLER, E. Common vetch (*Vicia sativa*) as a new starch source: its thermal, rheological and structural properties after acid hydrolysis. **Food Biophysics**, v. 11, p. 275-282, 2016.
- BERTOFT, E. **Analyzing Starch Molecular Structure**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2017.
- BORSATO, M. P. **Amido de trigo mourisco (*fagopyrum esculentum*): obtenção, modificação por tratamento com calor e baixa umidade e caracterização**. 2019.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2019.

BRASIL. Resolução-RDC nº 263, de 22 de Setembro de 2005. Regulamento técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos. **Diário Oficial da União**. Brasília, 29 ago. 2005. Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2005/rdc0263_22_09_2005.html. Acesso em: 02 ago. 2021.

CHANG, R.; LI, M.; WANG, Y.; CHEN, H.; XIAO, J.; XIONG, L.; QIU, L.; BIAN, X.; SUN, C.; SUN, Q. Retrogradation behavior of debranched starch with different degrees of polymerization. **Food Chemistry**, v. 297, 2019.

CHEN, Y.; YANG, Q.; XU, X.; QI, L.; DONG, Z.; LUO, Z.; LU, X.; PENG, X. Structural changes of waxy and normal maize starches modified by heat moisture treatment and their relationship with starch digestibility. **Carbohydrate Polymers**, v. 177, p. 232–240, 2017.

COLUSSI, R.; SINGH, J.; KAUR, L.; ZAVAREZE, E. R.; DIAS, A. R. G.; STEWART, R. B.; SINGH, H. Microstructural characteristics and gastro-small intestinal digestion in vitro of potato starch: Effects of refrigerated storage and reheating in microwave. **Food Chemistry**, v. 226, p. 171–178, 2017.

CONTARDO, I.; PARADA, J.; LEIVA, A.; BOUCHON, P. The effect of vacuum frying on starch gelatinization and its in vitro digestibility in starch–gluten matrices. **Food Chemistry**, v. 197, p. 353–358, 2016.

COZZOLINO, D. The use of the rapid visco analyser (RVA) in breeding and selection of cereals. **Journal of Cereal Science**, v. 70, p. 282-290, 2016.

DEMIATE, I. M.; FIGUEROA, A. M.; GUIDOLIN, M. E. B. Z.; SANTOS, T. P. R.; YANGCHENG, H.; CHANG, F.; JANE, J. Physicochemical characterization of starches from dry beans cultivated in Brazil. **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 812-820, 2016.

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

DESAM, G. P.; LI, J.; CHEN, G.; CAMPANELLA, O.; NARSIMHAN, G. Prediction of swelling behavior of crosslinked maize starch suspensions. **Carbohydrate Polymers**, v. 199, p. 331–340, 2018.

DONG, C.; FANG, G.; LUO, Z.; GAO, Q. Effect of granule size on the structure and digestibility of jackfruit seed starch. **Food Hydrocolloids**, v. 120, 2021.

DUDU, O. E.; OYEDEJI, A. B.; OYEYINKA, S. A.; MA, Y. Impact of steam-heat-moisture treatment on structural and functional properties of cassava flour and starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 126, p. 1056–1064, 2019.

EMBRAPA. **Sistema de Produção da Batata**. 2015. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/132923/1/Sistema-de-Producao-da-Batata.pdf>. Acesso em: 25 jul. 2020.

EMBRAPA. **BRS Novo Horizonte. Nova variedade de mandioca para uso industrial**. 2018. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/187591/1/folder-NovoHorizonte-AINFO.pdf>. Acesso em: 24 jul. 2020.

ENGLYST, H. N.; KINGMAN, S. M.; CUMMINGS, J. H. Classification and measurement of nutritionally important starch fractions. **European Journal of Clinical Nutrition**, v. 46, p 33–50, 1992.

ENGLYST, H. N.; KINGMAN, S. M.; HUDSON, G. J.; CUMMINGS, J. H. Measurement of resistant starch in vitro and in vivo. **British Journal of Nutrition**, v. 75, p. 749-755, 1996.

FAOSTAT. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data>. Acesso em: 04 ago. 2021.

FERREIRA, C. D.; ZIEGLER, V.; HALAL, S. L. M; VANIER, N. L.; ZAVAREZE, E. R.; OLIVEIRA, M. Characteristics of starch isolated from black beans (*Phaseolus vulgaris* L.) stored for 12 months at different moisture content and temperatures. **Starch-Stärke**, v. 69, p. 1-10, 2017.

FONSECA, L. M.; EL HALAL, S. L. M.; DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. R. Physical modification of starch by heat-moisture treatment and annealing and their applications: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 274, 2021.

GAENSSLE, A. L. O.; SATYAWAN, C. A.; XIANG, G.; VAN DER MAAREL, M. J. E. C.; JURAK, M. E. Long chains and crystallinity govern the enzymatic degradability of gelatinized starches from conventional and new sources. **Carbohydrate Polymers**, v. 260, 2021.

GALKOWSKA, D.; JUSZCZAK, L. Effects of amino acids on gelatinization, pasting and rheological properties of modified potato starches. **Food Hydrocolloids**, v. 92, p. 143–154, 2019.

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.

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.

HE, H.; ZHENG, B.; WANG, H.; LI, X.; CHEN, L. Insights into the multi-scale structure and in vitro digestibility changes of rice starch-oleic acid/linoleic acid complex induced by heat-moisture treatment. **Food Research International**, v. 137, 2020.

HSIEH, C. F.; LIU, W.; WHALEY, J. K.; SHI, Y. C. Structure and functional properties of waxy starches. **Food Hydrocolloids**, v. 94, p. 238–254, 2019.

IDF. **IDF Diabetes Atlas 2019**. 2019. Disponível em: <https://www.diabetesatlas.org/en/>. Acesso em 09 ago. 2021.

JACQUES, K.; LYONS, T. P.; KELSALL, D. R. **The alcohol textbook**, 3. ed. Nottingham: Nottingham Press, 1999.

JEONG, D.; HAN, J. A.; LIU, Q.; CHUNG, H. J. Effect of processing, storage, and modification on in vitro starch digestion characteristics of food legumes: A review. **Food Hydrocolloids**, v. 90, p. 367–376, 2019.

KAUR, M.; SINGH, S. Influence of heat-moisture treatment (HMT) on physicochemical and functional properties of starches from different Indian oat (*Avena sativa* L.) cultivars. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 122, p.312-319, 2019.

KHANGWAL, I.; SHUKLA, P. Potential prebiotics and their transmission mechanisms: Recent approaches. **Journal of Food and Drug Analysis**, v. 27, e. 3, p. 649-656, 2019.

KHATUN, A.; WATERS, D. L. E.; LIU, L. A Review of Rice Starch Digestibility: Effect of Composition and Heat-Moisture Processing. **Starch**, v. 71, p. 1-14, 2019.

KUBIAKI, F. T.; FIGUEROA, A. M.; OLIVEIRA, C. S.; DEMIATE, I. M.; SCHNITZLER, E.; LACERDA, L. G. Effect of acid-alcoholic treatment on the thermal, structural and pasting characteristics of European chestnut (*Castanea sativa*, Mill) starch. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, p. 587-594, 2016.

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

LAN, H.; HOOVER, R.; JAYAKODY, L.; LIU, Q.; DONNER, E.; BAGA, M.; ASARE, E. K.; HUCL, P.; CHIBBAR, R. N. Impact of annealing on the molecular structure and physicochemical properties of normal, waxy and high amylose bread wheat starches. **Food Chemistry**, v. 111, p. 663-675, 2008.

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

LEGA, I. C.; LIPSCOMBE, L. L. Review: Diabetes, Obesity, and Cancer-Pathophysiology and Clinical Implications. **Endocrine Reviews**, v. 41, p. 33–52, 2020.

LI, W.; LI, C.; GU, Z.; QIU, Y.; CHENG, L.; HONG, Y.; LI, Z. Retrogradation behavior of corn starch treated with 1,4- α -glucan branching enzyme. **Food Chemistry**, v. 203, p. 308-313, 2016.

LI, P.; DHITAL, S.; ZHANG, B.; ELE, X.; FU, X.; HUANG, Q. Surface structural features control in vitro digestion kinetics of bean starches. **Food Hydrocolloids**, v. 85, p. 343–351, 2018.

LI, H.; WANG, R.; LIU, J.; ZHANG, Q.; LI, G.; SHAN, Y.; DING, S. Effects of heat-moisture and acid treatments on the structural, physicochemical, and in vitro digestibility properties of lily starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 148, p. 956–968, 2020.

LIU, H.; GUO, X.; LI, W.; WANG, X.; IV, M.; 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, S.; YUAN, T. Z.; WANG, X.; REIMER, M.; ISAKK, C.; AI, Y. Behaviors of starches evaluated at high heating temperatures using a new model of Rapid Visco Analyzer – RVA 4800. **Food Hydrocolloids**, v. 94, p. 217–228, 2019.

LIU, YI.; YU, J.; COPELAND, L.; WANG, S.; WANG, S. Gelatinization behavior of starch: reflecting beyond the endotherm measured by differential scanning calorimetry. **Food Chemistry**, v. 284, p. 53-59, 2019.

LIU, YUNFEI.; CHEN, J.; WU, J.; LUO, S.; CHEN, R.; LIU, C.; GILBERT, R. G. Modification of retrogradation property of rice starch by improved extrusion cooking technology. **Carbohydrate Polymers**, v. 213, p. 192-198, 2019.

LOS, F. G. B.; ZIELINSKI, A. A. F.; WOJEICCHOWSKI, J. P.; NOGUEIRA, A. DEMIATE, I. M. Beans (*Phaseolus vulgaris* L.): whole seeds with complex chemical composition. **Current Opinion in Food Science**, v. 19, p. 63-71, 2018.

MA, M.; WANG, Y.; WANG, M.; JANE, J.; DU, S. Physicochemical properties and in vitro digestibility of legume starches. **Food Hydrocolloids**, v. 63, p. 249-255, 2017.

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 termal, structural, pasting properties and digestibility of maize starch. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 143, p. 265-273, 2021.

MARBOH, V.; MAHANTA, C. L. Physicochemical and rheological properties and in vitro digestibility of heat moisture treated and annealed starch of sohphlang (*Flemingia vestita*) tuber. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 168, p. 486–495, 2021.

MASINA, N.; CHOONARA, Y. E.; KUMAR, P.; DU TOIT, L. C.; GOVENDER, M.; INDERMUN, S.; PILLAY, V. A review of the chemical modification techniques of starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1226-1236, 2017.

MATHOBO, V. M.; SILUNGWE, H.; RAMASHIA, S. E.; ANYASI, T. A. Effects of heat-moisture treatment on the thermal, functional properties and composition of cereal, legume and tuber starches—a review. **Journal of Food Science and Technology**, v. 58, p. 412-426, 2021.

NARA, S.; KOMIYA, T. Studies on the Relationship Between Water-saturated State and Crystallinity by the Diffraction Method for Moistened Potato Starch. **Starch-Stärke**, v. 35, p. 407–410, 1983.

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

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

PIECYK, M.; DOMAIN, K. Efeitos das condições de tratamento de calor-umidade nas propriedades físico-químicas e digestibilidade do amido de feijão (*Vicia faba* var. Minor). **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 182, p. 425-433, 2021.

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

RAIGOND, P.; EZEKIEL, R.; RAIGOND, B. Resistant starch in food: a review. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 95, p. 1968-1978, 2014.

REVISTA-FI. Dossiê Especial: amidos. **Food Ingredients Brasil**. v.17, p. 31-56. 2015. Disponível em: https://www.revista-fi.com/upload_arquivos/201606/2016060822241001464873731.pdf. Acesso em: 02 out. 2021a.

REVISTA-FI. Os ácidos na indústria alimentícia. **Food Ingredients Brasil**. v. 35, p. 58-67. 2015. Disponível em: https://revista-fi.com.br/upload_arquivos/201606/2016060454567001464873981.pdf. Acesso em: 29 nov. 2021b.

REVISTA-FI. Ácidos alimentícios. **Food Ingredients Brasil**. v. 37, p. 64-67. 2016. Disponível em: https://revista-fi.com/upload_arquivos/201606/2016060379150001466685022.pdf. Acesso em 29 nov. 2021.

REYES, I.; HERNANDEZ-JAIMES, C.; MERAZ, ; VERNON-CARTER, E. J.; ALVAREZ-RAMIREZ, J. Effect of Combined Heat-Moisture/Lactic Acid Treatment on the Physicochemical and In Vitro Digestibility Properties of Corn Starch. **Starch-Stärke**, v. 73, 2021.

ROSA-MILLÁN, J.; HEREDIA-OLEA, E.; PEREZ-CARRILLO, E.; GUAJARDO-FLORES, D.; SALDÍVAR, S. R. O. S. Effect of decortication, germination and extrusion on physicochemical and in vitro protein and starch digestion characteristics of black beans (*Phaseolus vulgaris* L.). **LWT**, v. 102, p. 330-337, 2019.

SANTOS, T. P. R.; LEONEL, M.; GARCIA, E. L.; DO CARMO; E. L.; FRANCO, C. M. L. Crystallinity, thermal and pasting properties of starches from different potato cultivars grown in Brazil. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 82, p. 144–149, 2016.

ŠÁRKA, E.; DVOŘÁČEK, V. New processing and applications of waxy starch (a review). **Journal of Food Engineering**, v. 206, p. 77-87, 2017.

SCHAFRANSKI, K.; ITO, V. C.; LACERDA, L. G. Impacts and potential applications: A review of the modification of starches by heat-moisture treatment (HMT). **Food Hydrocolloids**, v.117, 2021.

SCHIRMER, M.; JEKLE, M.; BECKER, T. Starch gelatinization and its complexity for analysis. **Starch-Stärke**, v. 67, p. 30–41, 2015.

SRICHUWONG, S.; ISONO, N.; JIANG, H.; MICHIMA, T.; HISAMATSU, M. Freeze–thaw stability of starches from different botanical sources: Correlation with structural features. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 1275–1279, 2012.

TAMURA, M.; YOSHIMURA, Y.; SAITO, T.; KOYAMA, T. Comparison of standard and non-standard buckwheat groats for cooking, physicochemical and nutritional properties, and in vitro starch digestibility. **Future Foods**, v. 3, 2021.

TIAN, J.; CHEN, J.; YE, X.; CHEN, S. Health benefits of the potato affected by domestic cooking: A review. **Food Chemistry**, v. 202, p. 165–175, 2016.

UZIZERIMANA, F.; DANG, K.; YANG, Q.; HOSSAIN, M. S.; GAO, S.; BAHATI, P.; MUGIRANEZA, N. G.; YANG, P.; FENG, G. Physicochemical properties and in vitro digestibility of tartary buckwheat starch modified by heat moisture treatment: A comparative study. **NFS Journal**, v. 25, p. 12-20, 2021.

VAN HUNG, P.; MY, N. T. H.; PHI, N. T. L. Impact of acid and heat–moisture treatment combination on physicochemical characteristics and resistant starch contents of sweet potato and yam starches. **Starch-Stärke**,v. 66, p. 1013–1021, 2014.

VAN HUNG, P.; VIEN, N. L.; PHI, N. T. L. Resistant starch improvement of rice starches under a combination of acid and heat-moisture treatments. **Food Chemistry**, v. 191, p. 67-73, 2016.

VAN HUNG, P.; HUONG, N. T. M.; PHI, N. T. L.; TIEN, N. N. T.; Physicochemical characteristics and in vitro digestibility of potato and cassava starches under organic acid and heat-moisture treatments. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 95, p. 299–305, 2017.

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

WANG, K.; HASJIM, J.; WU, A. C.; LI, E.; HENRY, R. J.; GILBERT, R. G. Roles of GBSSI and SSIIa in determining amylose fine structure. **Carbohydrate Polymers**, v. 127, p. 264–274, 2015.

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

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

WANG, L.; ZHANG, C.; CHEN, Z.; WANG, X.; WANG, K.; LI, Y.; WANG, R.; LUO, X.; LI, Y.; LI, J. Effect of annealing on the physico-chemical properties of rice starch and the quality of rice noodles. **Journal of Cereal Science**, v. 84, p. 125-131, 2018.

WANG, Q.; LI, L.; ZHENG, X. Recent advances in heat-moisture modified cereal starch: Structure, functionality and its applications in starchy food systems. **Food Chemistry**, v. 344, 2021.

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**, v. 86, p. 285-292, 2017.

XING, J.; LI, D.; WANG, L.; ADHIKARI, B. Multiple endothermic transitions of acid hydrolyzed and heat-moisture treated corn starch. **LWT - Food Science and Technology**, v. 81, p. 195-201, 2017.

YASSAROH, Y.; WOORTMAN, A. J. J.; LOOS, K. A new way to improve physicochemical properties of potato starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 204, p. 1-8, 2019.

ZAMAN, S. A.; SARBINI, S. R. The potential of resistant starch as a prebiotic. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 36, p. 578-584. 2016.

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

ZHANG, Y.; GU, Z.; ZHU, L.; HONG, Y. Comparative study on the interaction between native corn starch and different hydrocolloids during gelatinization. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 116, p. 136–143, 2018.

ZHANG, H.; WANG, R.; CHEN, Z.; ZHONG, Q. Enzymatically modified starch with low digestibility produced from amylopectin by sequential amylosucrase and pullulanase treatments. **Food Hydrocolloids**, v. 95, p.195-202, 2019.

ZHAO, X.; ANDERSSON, M.; ANDERSSON, R. Resistant starch and other dietary fiber components in tubers from a high-amylose potato. **Food Chemistry**, v. 251, p. 58-63, 2018.

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