

**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**

PAULA MOREIRA

**UTILIZAÇÃO DE *DRY HEAT TREATMENT* EM AMIDO DE ERVILHA:
INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS, ESTRUTURAIS,
MORFOLÓGICAS, DE PASTA E DIGESTIBILIDADE *IN VITRO***

**PONTA GROSSA
2022**

PAULA MOREIRA

**UTILIZAÇÃO DE *DRY HEAT TREATMENT* EM AMIDO DE ERVILHA:
INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS, ESTRUTURAIS,
MORFOLÓGICAS, DE PASTA E DIGESTIBILIDADE *IN VITRO***

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos na Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de Avaliação Tecnológica de Matérias-primas.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Gustavo Lacerda

PONTA GROSSA

2022

TERMO DE APROVAÇÃO

PAULA MOREIRA

“Utilização de *Dry Heat Treatment* em amido de ervilha: investigação das propriedades térmicas, estruturais, morfológicas, de pasta e digestibilidade *in vitro*.”

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:

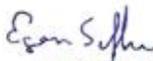
Orientador: Prof. Dr. Luiz Gustavo Lacerda



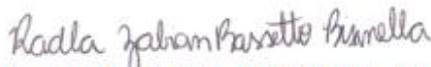
Prof. Dr. Luiz Gustavo Lacerda - UEPG-PR - Presidente



Profª. Dra. Alessandra Cristine Novak Sydney - UTFPR-PR - Membro Titular Externo



Prof. Dr. Egon Schnitzler - UEPG-PR - Membro Titular Interno



Profª. Dra. Radla Zabian Bassetto Bisinella - UEPG-PR - Membro Titular Interno

Ponta Grossa, 31 de agosto de 2022.

AGRADECIMENTOS

Ao orientador Prof. Dr. Luiz Gustavo, pelos conhecimentos ensinados, apoio e compreensão.

A minha família que sempre me deu apoio e incentivou a minha evolução profissional, em especial minha mãe e minha avó. Ao meu parceiro de vida, Marcelo, por estar ao meu lado durante todo o caminho.

Ao grupo de pesquisa da UEPG, em especial a Luane, sem a qual não teria conseguido.

A minha amiga e colega, Viviane, pelo apoio e compreensão.

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa concedida. A Universidade Estadual de Ponta Grossa, em especial aos professores do Departamento de Alimentos e ao complexo de laboratórios (C-LABMU).

A todos os envolvidos no processo, que contribuíram de alguma forma na obtenção desse título.

RESUMO

A ervilha é uma das culturas de leguminosas mais difundidas no mundo e representa uma fonte amilácea de baixo custo, quando comparada a cereais e tubérculos. O amido de ervilha é majoritariamente um subproduto da extração de proteínas e apresenta alto conteúdo de amido resistente. Entretanto, o amido de ervilha, em sua forma nativa, apresenta algumas limitações em suas aplicações tecnológicas, como por exemplo, alta tendência à retrogradação. O DHT, ou *Dry Heat Treatment*, é uma técnica de modificação física de baixo custo, baixo risco, que não gera resíduos e é capaz de alterar as propriedades físico-químicas e de digestibilidade dos amidos. Neste estudo, a técnica de DHT foi aplicada em amido de ervilha com nove tratamentos combinando três diferentes temperaturas com três diferentes tempos de tratamento, com o objetivo de avaliar as alterações causadas nas propriedades de pasta, térmicas, estruturais e na digestibilidade do amido. Os tratamentos realizados a 150 °C causaram quedas bruscas de viscosidade, de 1039,5 mPa.s⁻¹ para 327,5, 247,5 e 33,5 nos tratamentos de 2, 4 e 6 h respectivamente. Além disso, algumas amostras sofreram aumento nas temperaturas de transição e diminuição da entalpia de gelatinização, apesar de não alterar de maneira significativa a estrutura do amido. Esses resultados apontam para modificações ocorridas nas regiões amorfas do amido, sugerindo menor grau de inchamento dos grânulos e lixiviação da amilose, o que abre potencial para este amido ser aplicado na produção de massas secas. Os amidos modificados também apresentaram aumento na estabilidade frente à tensão de cisalhamento e ao calor e uma menor tendência à retrogradação. O amido nativo apresentou alto conteúdo de amido resistente (71,55%). O DHT foi capaz de aumentar esse conteúdo para 86,54 e 86,33%, nas amostras com maior aumento, DHT 150-4 e 130-2, respectivamente. Esses resultados aumentam a possibilidade de aplicação do amido de ervilha modificado em alimentos funcionais.

Palavras-chave: Modificação física. Amido modificado. Calor e baixa umidade. Fonte alternativa. Amidos não-convencionais

ABSTRACT

Pea is one of the pulses cultivars most widely defunded around the world, and it represents a cheap starch source compared to cereals and tubers. Pea starch is a byproduct of protein extraction and presents a high resistant starch content. However, pea starch in its native form has limited technological applications because of characteristics such as its tendency to retrograde. The DHT, Dry Heat Treatment, is a physical modification of low cost, low risk, and non-residue technique. It can alter the physical-chemical properties and digestibility of starches. In the present study, DHT was applied to pea starch with nine treatments, using three temperatures and three treatment times to evaluate the alteration caused in pasting, thermal, structural properties, and digestibility of pea starch. The treatments at 150 °C significantly decreased the starch viscosity, from 1039,5 mPa.s⁻¹ to 327,5, 247,5 e 33,5 for thr 2, 4 e 6 h treatments, respectively. Also, enhanced the transition temperatures, and decreased the gelatinization enthalpies of some samples, although there was no significant alteration in starch structure. These results point to modifications that occurred in the amorphous regions, suggesting lower swelling degree and lower amylose leaching, which makes the starch suitable for applications in pasta production. The modified starches were also more stable to applied shear force and heat and showed a decreased tendency towards retrogradation. The native starch showed a great resistant starch content (71,55%). The DHT treatment enhanced this content to 86,54 and 86,33%, for the samples with greatest increase, DHT 150-4 and 130-2, respectively. These results enhance the application of modified pea starch in functional foods possibilities.

Keywords: Physical treatment. Modified starch. Heat and low moisture. Alternative source. Non-convencional starch

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Representação estrutural da amilose..... | 15 |
| Figura 2 - Representação estrutural da amilopectina | 15 |
| Figura 3 - Efeito do DHT nas propriedades térmicas do amido de ervilha..... | 37 |
| Figura 4 - Difratomogramas do amido nativo das amostras após tratamento por DHT | 38 |
| Figura 5 - Efeitos do DHT na estrutura do amido de ervilha..... | 40 |
| Figura 6 - MEV-FEG de amido de ervilha nativo. Imagem com aumento de 2kx. | 40 |
| Figura 7 - Amido de ervilha modificado por DHT. a) DHT 110-2h, b) DHT 110-4h, c) DHT 110-6h, d) DHT 130-2h, e) DHT 130-4h f) DHT 130-6h, g) DHT 150-2h, h) DHT 150-4h, i) DHT 150-6h. Imagens com aumento de 2kx. | 41 |
| Figura 8 - Medidas dos grânulos de amido nativo feitas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) | 42 |
| Figura 9 - Curvas viscoamilográficas para amido de ervilha nativo e modificados por DHT à 110 °C..... | 43 |
| Figura 10 - Curvas viscoamilográficas para amido de ervilha nativo e modificados por DHT à 130 °C..... | 44 |
| Figura 11 - Curvas viscoamilográficas para amido de ervilha nativo e modificados por DHT à 150 °C..... | 44 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Resultados das curvas DSC das amostras nativa e tratadas por DHT..... | 34 |
| Tabela 2 - Cristalinidade relativa e tamanho (diâmetro) médio dos grânulos da amostra nativa e após tratamento por DHT..... | 39 |
| Tabela 3 - Resultados das curvas viscoamilográficas do amido e das amostras após tratamentos por DHT | 45 |
| Tabela 4 - Valores de teor de amilose das amostras nativa e após tratamento por DHT | 49 |
| Tabela 5 - Conteúdo de RDS, SDS, RS das amostras de amido de ervilha nativo e após os tratamentos por DHT | 51 |

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|-----|--|
| DHT | <i>Dry Heat Treatment</i> |
| DRX | Difratometria por Raios X. |
| DSC | <i>Differential Scanning Calorimetry</i> (calorimetria exploratória diferencial) |
| HMT | <i>Heat Moisture Treatment</i> |
| RDS | Amido de rápida digestão (%) |
| RS | Amido resistente (%) |
| RVA | <i>Rapid Visco Analyser</i> |
| SDS | Amido de lenta digestão (%) |

| | |
|---|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 11 |
| 2 OBJETIVOS | 13 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL..... | 13 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 13 |
| 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 14 |
| 3.1 AMIDO..... | 14 |
| 3.1.1 Amilose e amilopectina..... | 14 |
| 3.1.2 Propriedades tecnológicas e análise do amido | 17 |
| 3.1.3 Cristalinidade do amido | 17 |
| 3.1.4 Gelatinização do amido | 19 |
| 3.1.5 Propriedades de pasta | 20 |
| 3.1.6 Digestibilidade | 21 |
| 3.2 AMIDOS MODIFICADOS | 22 |
| 3.2.1 Dry heat treatment (DHT) | 24 |
| 3.3 ERVILHA E AMIDO DE ERVILHA..... | 25 |
| 3.3.1 Ervilha | 25 |
| 3.3.2 Amido de ervilha..... | 26 |
| 3.3.3 Amido de ervilha modificado | 27 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS | 29 |
| 4.1 AMOSTRAS E REAGENTES..... | 29 |
| 4.2 EXTRAÇÃO DO AMIDO..... | 29 |
| 4.3 MODIFICAÇÃO DO AMIDO | 29 |
| 4.4 METODOLOGIA DE ANÁLISES | 30 |
| 4.4.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) | 30 |
| 4.4.2 Difractometria por Raios X (DRX) pelo método do pó..... | 31 |
| 4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV - FEG) | 31 |
| 4.4.4 Propriedades de pasta pelo <i>rapid visco analyser</i> (RVA) | 31 |
| 4.4.5 Determinação do teor de amilose..... | 32 |
| 4.4.6 Digestibilidade <i>In Vitro</i> | 32 |
| 4.4.7 Análise estatística | 33 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 34 |
| 5.1 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) | 34 |

| | |
|--|-----------|
| 5.2 DIFRATOMETRIA POR RAIOS X (DRX) PELO MÉTODO DO PÓ..... | 37 |
| 5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR EMISSÃO DE CAMPO (MEV - FEG)..... | 40 |
| 5.4 PROPRIEDADES DE PASTA PELO RAPID VISCO ANALYSER (RVA) | 43 |
| 5.5 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE AMILOSE | 48 |
| 5.6 DIGESTIBILIDADE IN VITRO | 50 |
| 6 CONCLUSÃO | 53 |
| REFERÊNCIAS..... | 55 |

1 INTRODUÇÃO

A ervilha (*Pisum sativum* L.) é uma das leguminosas mais consumidas no mundo e tem grande valor nutricional. Dados do IBGE mostram que no Brasil, em 2021, foram produzidas 3062 toneladas de ervilha, em 853 ha de área plantada com um valor de 14.908.000 de reais (IBGE). Normalmente é comercializada na sua forma in natura ou em forma de sopas, farinhas, congelada ou enlatada (DE SOUZA GOMES, 2018). Recentemente um estudo apontou o cultivo de ervilha como sendo o segundo maior no mundo entre grãos leguminosos (MAJEED *et al.*, 2018). O amido de ervilha é, muitas vezes, um subproduto da extração de proteínas, o que o torna um produto de custo relativamente baixo, quando comparado a outras fontes amiláceas (RATNAYAKE *et al.*, 2002; TALAB, 2016). O amido, polissacarídeo formado por dois polímeros, amilose e amilopectina, é vastamente encontrado na natureza. Suas propriedades funcionais o tornam muito utilizado na indústria em diferentes segmentos, como o têxtil, alimentício e farmacêutico (DE SOUZA GOMES *et al.*, 2018). Na indústria de alimentos, é utilizado como estabilizante coloidal, agente gelificante, espessante, melhorador de textura, dentre outras aplicações. Entretanto, sua forma nativa apresenta algumas limitações que acabam por restringir o seu uso, como, por exemplo, altas temperaturas de gelatinização, alta tendência à retrogradação e resistência ao inchamento (MAJEED *et al.*, 2018).

Assim, de acordo com Maniglia *et al.* (2021), a modificação de amidos pode alterar e, desta forma, melhorar diversas características do amido granular como por exemplo, efeitos na retrogradação, gelatinização, solubilidade, inchamento ou digestibilidade. O amido pode ser modificado química, enzimática, ou ainda fisicamente. Técnicas de modificação física são ecologicamente sustentáveis, tem custo baixo, são mais rápidas e não utilizam de substâncias tóxicas para os tratamentos (MAJEED *et al.*, 2018). As modificações físicas podem ser divididas em térmicas e não-térmicas, sendo os tratamentos térmicos *Dry Heat Treatment* (DHT) ou tratamento por calor seco e *Heat Moisture Treatment* (HMT) ou tratamento por calor úmido (MANIGLIA *et al.*, 2021). O DHT é um método de modificação física simples e seguro. Apesar de demandar energia para a geração de calor, não produz resíduos diretos oriundos da modificação (MANIGLIA *et al.*, 2021). Sugere-se que este método possa modificar as propriedades do grânulo de amido sem destruí-lo (OH *et al.*, 2018).

O DHT é um método consiste em tratamento térmico do amido em altas temperaturas, acima do ponto de gelatinização, porém sob umidade abaixo de 10% por intervalos de tempo que podem variar de 1 a 20 h (AALIYA *et al.*, 2021). Tendo isso em vista, o objetivo deste trabalho foi investigar os efeitos do DHT nas propriedades térmicas, estruturais, de pasta, morfológicas e de digestibilidade *in vitro* do amido de ervilha, buscando obter um amido alternativo e modificado para ampliar a sua gama em possíveis aplicações na indústria de alimentos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar os efeitos do emprego de DHT nas propriedades térmicas, estruturais, de pasta, morfológicas e de digestibilidade *in vitro* do amido extraído de ervilha.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Isolar o amido de ervilha e submeter o material granular ao tratamento por DHT em diferentes temperaturas e tempos de tratamento;
- Verificar o comportamento estrutural do material granular através de análises de difratometria por raios X (DRX);
- Estudar a morfologia das amostras através de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-MEV);
- Analisar as propriedades de pasta das amostras através de análises viscoamilográficas (RVA);
- Avaliar as propriedades térmicas do amido através da obtenção de dados por calorimetria exploratória diferencial (DSC);
- Verificar os efeitos do tratamento nas características de digestibilidade do amido de ervilha ao mensurar o teor de amilose e digestibilidade *in vitro*.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

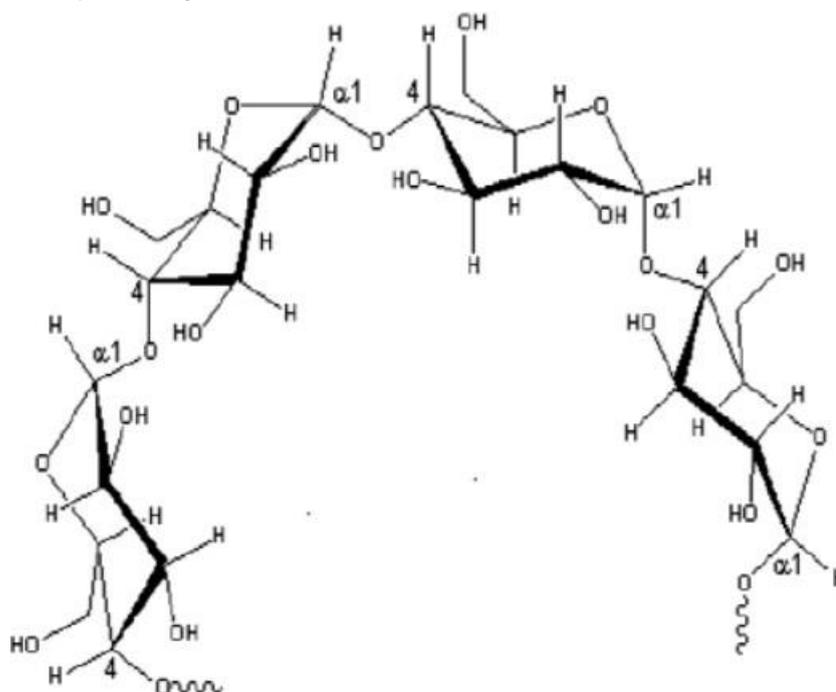
3.1 AMIDO

Os carboidratos desempenham um papel central em todos os organismos vivos. O metabolismo primário é dependente da conversão de carbono e energia, independente da nutrição autotrófica ou heterotrófica, e, portanto, é centralizado em torno dos carboidratos. Portanto, não é surpreendente que os polissacarídeos sejam um dos polímeros mais abundantes na biosfera. O amido é quantitativamente o carboidrato de armazenamento mais dominante na Terra e é sintetizado principalmente em plantas e algumas cianobactérias (APRYIANTO; COMPART; FETTKE, 2022). Este biopolímero pode ser encontrado em raízes, tubérculos, frutos, sementes, folhas e ramos (AI; JANE, 2015). É considerado o principal carboidrato de reserva das plantas (MAGALLANES-CRUZ *et al.*, 2017). O amido apresenta birrefringência, ou seja, para diferentes direções de propagação da luz polarizada, apresentam diferentes índices de refração. Essa característica não se aplica necessariamente a formas cristalinas, porém indica um alto nível de organização molecular (BARRETI, 2020). Quando observados sob luz polarizada em microscópio eletrônico, os grânulos de amido apresentam a cruz de malta, que se estende a partir do hilo, considerado a origem do grânulo (BERTOFT, 2017). Em sua composição encontram-se, majoritariamente, amilose e amilopectina. A amilose é um polímero de glicose, essencialmente linear, formado por ligações glicosídicas do tipo α 1-4, e algumas ligações esporádicas do tipo α 1-6. Já a amilopectina, contém cerca de 5% das ligações glicosídicas do tipo α 1-6, sendo um polímero altamente ramificado (AI; JANE, 2015).

3.1.1 Amilose e amilopectina

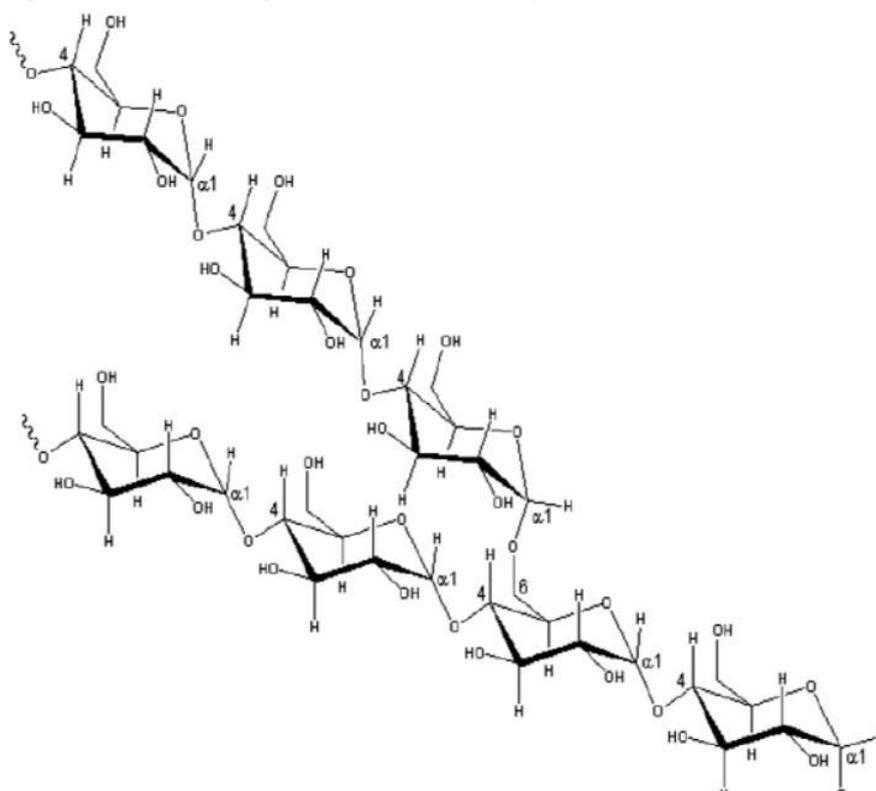
A amilopectina e a amilose podem estar presentes nos grânulos de amido em diferentes proporções. Dependendo dessa proporção, os amidos podem ser divididos em: ceroso (0-8% de amilose), normal (20 - 30% de amilose) e de alta amilose (>40% de amilose) (AI; JANE, 2015). As representações estruturais podem ser verificadas nas Figuras 1 e 2 a seguir:

Figura 1 - Representação estrutural da amilose



Fonte: Denardim e Silva, 2009.

Figura 2 - Representação estrutural da amilopectina



Fonte: Denardim e Silva, 2009.

A proporção amilose/amilopectina está relacionada com propriedades funcionais dos amidos. Amidos de alta amilose apresentam maiores taxas de

retrogradação e menor absorção de água, enquanto amidos cerosos, com alta porcentagem de amilopectina, apresentam menor tendência a retrogradar e maiores viscosidades (MAGALLANES-CRUZ *et al.*, 2017).

A amilose presente no amido é importante para a formação de gel (SUN *et al.*, 2021). A formação do gel se dá através da interação da amilose com a amilopectina, que leva a formação de redes, responsáveis por reter a água nos grânulos inchados. Amidos com altas quantidades de amilose tendem a formar géis firmes com rapidez. Já a recristalização da amilopectina, garante a firmeza do gel a longo prazo durante a vida de prateleira (AI; JANE, 2015). O alto conteúdo de amilose é comumente relacionado com altas temperaturas de gelatinização. Li e Gong (2020), porém, apontam que esse efeito, na realidade, tem maior relação com altos conteúdos de amilose associados com a presença de longas cadeias de amilopectina. A distribuição do comprimento das cadeias de amilopectina nos grânulos de amido pode afetar as propriedades de gelatinização do mesmo. As cadeias curtas de amilopectina formam dupla-hélices e compõem a porção cristalina dos grânulos de amido. Cadeias mais longas necessitam de maiores quantidades de energia para a ocorrência da dissociação dessas dupla-hélices. As propriedades de pasta podem também ser afetadas pelas estruturas da amilose e da amilopectina. Quando a amilose apresenta alto peso molecular e a amilopectina é menos ramificada ou apresenta ramificações mais curtas, as viscosidades de quebra e de pico tendem a ser maiores, enquanto à uma diminuição do *setback* e da viscosidade final (SANDEEP *et al.*, 2010).

O arranjo molecular da amilopectina está relacionado ao tamanho do grânulo de amido e o formato da molécula é afetado pela razão entre cadeias longas e curtas. Esse fator afeta também o empacotamento da amilopectina e, conseqüentemente, a morfologia e o tamanho dos grânulos (SANDEEP *et al.*, 2010). A amilopectina é responsável pelo desenvolvimento da viscosidade do amido durante o cozimento e pelo poder de inchamento do grânulo, enquanto a amilose tende a restringir o inchamento (AI; JANE, 2015). Entretanto, a distribuição dos comprimentos de cadeia da amilopectina e o tamanho das cadeias de amilose exercem efeito sinérgico na viscosidade (SANDEEP *et al.*, 2010). A amilopectina normalmente é o maior componente do amido, e a distribuição das suas ramificações interfere na organização cristalina do grânulo (BARRETI, 2020). A amilopectina pode ser mais sensível a tratamentos térmicos do que a amilose, pois suas ligações glicosídicas do tipo α 1-6 são menores e mais facilmente rompidas que as ligações α 1-4 (ZHANG *et al.*, 2021).

3.1.2 Propriedades tecnológicas e análise do amido

Os grânulos de amido em sua forma nativa são amplamente inertes e insolúveis em água; assim, a modificação das características do amido é importante. Apesar da diversidade de amidos derivados de várias fontes de cultivo, apenas alguns são comercialmente significativos (APRIYANTO *et al.*, 2022). Apenas amidos de cereais e tubérculos são comercializados de forma globalizada. Isso influencia os custos, a demanda da cadeia produtiva e impacta a sustentabilidade ambiental. Entretanto, houve um aumento nas pesquisas de amidos de fontes não convencionais motivado pela produção sustentável, disponibilidade regional, aproveitamento de subprodutos, vantagens tecnológicas e pela importância social e cultural da fonte pesquisada (TAGLIAPIETRA *et al.*, 2021). O amido apresenta uma densidade relativa elevada de aproximadamente 1,5 g/cm. Conseqüentemente, após a sua homogeneização, como partículas insolúveis em água, pode ser facilmente separado da maioria das proteínas, ácidos nucléicos, lipídios e açúcares solúveis por meio de extração aquosa e após centrifugação. Existem vários métodos e técnicas para a análise da sua forma granular. Muitos deles se sobrepõem e a leitura de informações resultante depende em grande parte do nível estrutural do amido usado (APRIYANTO *et al.*, 2022). Análises detalhadas de amidos não convencionais devem ser realizadas para propor usos tecnológicos apropriados e, assim, aumentar seu valor agregado. Dentre as análises utilizadas para caracterizar amido estão o conteúdo de amilose, a Microscopia Eletrônica de Varredura, Difractometria de raios X. Essas análises podem ajudar a elucidar o comportamento do amido nos eventos de gelatinização e retrogradação. As análises de Calorimetria Exploratória Diferencial e RVA podem ser usadas para entender as propriedades térmicas do amido na presença de água (TAGLIAPIETRA *et al.*, 2021).

3.1.3 Cristalinidade do amido

Desde a década de 1930 houveram inúmeras tentativas de identificar e caracterizar os diferentes componentes cristalinos do amido usando técnicas de difração. O tamanho nanométrico dos domínios cristalinos desses materiais provou ser um desafio, mesmo para as técnicas de difração de raios X usadas na

determinação e refinamento da estrutura cristalina de materiais convencionais (RODRIGUEZ-GARCIA *et al.*, 2021). Em sua forma nativa, o amido é organizado em grânulos empacotados em uma estrutura semi-cristalina. Diferentes fontes botânicas produzem grânulos de amido com diferentes tamanhos e formas, o que pode influenciar em suas propriedades funcionais e de digestibilidade. Sua estrutura semi-cristalina é bastante estável e impede que o amido se solubilize em água em temperatura ambiente. Essa estrutura, no entanto, pode ser alterada por tratamentos térmicos, como por exemplo o cozimento. A estrutura semi-cristalina dos grânulos de amido apresenta regiões amorfas e regiões cristalinas, nas quais a amilose e a amilopectina se organizam (MAGALLANES-CRUZ *et al.*, 2017).

A estrutura da amilopectina contribui para a formação de regiões cristalinas através das dupla-hélices formadas por suas ramificações. A amilose, no entanto, é amorfa e se encontra intercalada com as moléculas de amilopectina (AI; JANE, 2015). O grau de cristalinidade dos grânulos de amido normalmente varia entre 15 e 45%, e depende de fatores como teor de água, empacotamento das dupla-hélices e do comprimento das cadeias de amilopectina De Souza Gomes (2018). As regiões cristalinas dos grânulos de amido produzem padrões de raios X específicos (MAGALLANES-CRUZ *et al.*, 2017).

Esses padrões podem ser dos tipos A, B ou C, e dependem do comprimento das cadeias das ramificações da amilopectina. O padrão de difração do tipo A consiste de cadeias mais curtas enquanto o tipo B consiste de cadeias mais longas. Já o tipo C consiste de uma mistura dos tipos A e B (AI; JANE, 2015). O tipo A é normalmente encontrado em amidos de cereais, nos quais o baixo teor de água presente entre as moléculas torna a estrutura mais compacta. Difractogramas de raio de amido do tipo A apresentam, tipicamente, picos nos ângulos $15,3^\circ$, $17,1^\circ$, $18,2^\circ$ e $23,5^\circ$. Já os amidos de tubérculos ou bananas, normalmente apresentam estrutura cristalina do tipo B. A estrutura cristalina de amidos do tipo B é mais aberta e permite ligação com maior número de moléculas de água. Os picos do difratograma de raios X deste tipo de amido aparecem nos ângulos $5,6^\circ$, $14,4^\circ$, $17,2^\circ$, $22,2^\circ$ e 24° em 2 theta. O padrão do tipo C apresenta picos nos ângulos $5,6^\circ$, $15,3^\circ$, $17,3^\circ$ e $23,5^\circ$ em 2 theta (DE SOUZA GOMES, 2018). Os padrões de difração de raios X do amido podem influenciar na sua digestibilidade. Além disso, essa técnica pode ser usada para auxiliar na identificação da fonte botânica do amido (MAGALLANES-CRUZ *et al.*, 2017).

3.1.4 Gelatinização do amido

O amido é um ingrediente amplamente utilizado na indústria com diferentes aplicações. A escolha do amido para cada aplicação é feita com base em suas propriedades funcionais. Na indústria de alimentos o amido pode ser utilizado como emulsificante, espessante, agente gelificante, agente encapsulante dentre outras. Dentre as propriedades funcionais mais importantes para determinar o uso de um amido, estão as propriedades reológicas e de gelatinização (BASHIR, K.; AGGARWAL, 2019).

Partindo de condições ambientais, o evento só ocorre no caso do amido granular ser suspenso em água em abundância e ser submetido ao processo de aquecimento. A gelatinização do amido começa com a transição vítrea das regiões amorfas e a lixiviação das moléculas de amilose para fora dos grânulos. A água então migra para dentro das regiões cristalinas do amido, causando a dissociação das dupla-hélices da amilopectina (LI; GONG, 2020). Durante o processo de gelatinização, o grânulo de amido perde sua estrutura semicristalina e a cruz de malta. Esse processo ocorre normalmente pelo aquecimento do amido na presença de água (AI; JANE, 2015). A perda da estrutura, da ordem molecular e a solubilização do amido que ocorrem durante o evento de gelatinização podem ser atribuídos à formação de pontes de hidrogênio entre a água e as moléculas de amido, o que é capaz de desordenar a região cristalina. A gelatinização do amido aumenta a taxa de hidrólise do mesmo, tornando-o mais suscetível ao ataque enzimático, e conseqüentemente aumentando a digestibilidade (SINGH *et al.*, 2010). A extensão do processo de gelatinização é determinada por fatores como taxa de aquecimento, temperatura e umidade (DONMEZ *et al.*, 2021).

As temperaturas de “onset” (T_o), de pico (T_p) e de conclusão ou “endset” (T_c) da gelatinização do amido podem ser medidas através de calorimetria exploratória diferencial, ou do inglês “*differential scanning calorimetry*” (DSC) (GU *et al.*, 2019). A temperatura de “onset” está relacionada com o início da desordenação da região cristalina, ou quando os cristais começam a perder sua configuração original. Cristais menos estáveis em temperaturas mais baixas (T_o) e cristais mais estáveis tendem a perder sua estrutura em temperaturas mais altas (T_c). Portanto, quanto maior a faixa de temperatura de gelatinização ($T_c - T_o$), menos homogênea é a

região cristalina do amido. A difusão da água em direção a região cristalina já começa cerca de 7 °C abaixo da temperatura de “onset” (LI; GONG, 2020)..

Além do DSC, técnicas como microscopia de luz polarizada, análise termoquímica e espectroscopia de ressonância magnética podem ser usadas para determinar a temperatura de gelatinização do amido. Após a gelatinização, o amido em sua forma amorfa absorve água formando uma pasta e adquirindo viscosidade. Alguns tipos de amido são capazes de formar géis após o resfriamento. Os géis se diferenciam das pastas por apresentar uma forma definida sem fluidez (AI; JANE, 2015).

3.1.5 Propriedades de pasta

As propriedades reológicas do amido podem ser entendidas como a forma que este responde a um estresse aplicado. Dependendo da estrutura, diferentes tipos de amido vão apresentar diferentes deformações quando submetidos a uma tensão cisalhante. Dentre as principais propriedades reológicas do amido estão a propriedade de pasta, a viscosidade da pasta e as características reológicas do gel formado (AI; JANE, 2015). A viscosidade mensura a resistência de um fluido ou semi-fluido de fluir quando submetido a uma tensão de cisalhamento. Essa propriedade é importante pois o biopolímero é frequentemente usado como espessante em aplicações industriais. O processo de incremento de viscosidade da suspensão em que o amido inicialmente se encontra é chamado de formação de pasta. A viscosidade da pasta pode determinar o seu poder espessante. Na forma de gel é capaz de formar redes para imobilizar moléculas de água e exibe propriedades viscoelásticas. Diferentes fatores influenciam as propriedades reológicas das pastas e géis de amidos incluindo concentração, estrutura, condições de formação de pasta, como temperatura, razão de aquecimento e taxa de cisalhamento (AI; JANE, 2015).

As propriedades de pasta do amido podem ser medidas através da análise de RVA (Rapid Visco Analyser). Nessa análise, condições de processamento são simuladas, através do emprego de aquecimento e resfriamento programados para medir a resistência do amido à uma tensão de cisalhamento controlada e relacionar propriedades estruturais às propriedades funcionais. Um perfil típico da gelatinização do amido, inicia com a viscosidade subindo até o seu pico, e em seguida descendo

até o valor mínimo, em resposta à desintegração dos grânulos de amido devido ao cisalhamento sob aquecimento (WANI *et al.*, 2016).

O tempo e a viscosidade de pico estão relacionados com a capacidade do amido de se ligar à água e a facilidade dos grânulos de perderem a sua forma original. A viscosidade volta a subir com o início do resfriamento. Este segundo evento é conhecido como “*setback*” (WANI *et al.*, 2016). A viscosidade de “*setback*” demonstra a tendência de um amido a retrogradar (AALIYA *et al.*, 2021). Amidos gelatinizados presentes em produtos alimentícios podem sofrer um processo espontâneo chamado de retrogradação. Durante este processo, existe um rearranjo parcial das estruturas amorfas e cristalinas devido à migração da umidade que pode afetar a aparência e textura de produtos amiláceos. Esse processo pode gerar sinérese, que pode ser observada pela perda de água em sobremesas, ou pode aumentar a firmeza, o que pode ser observado em pães (DONMEZ *et al.*, 2021). A retrogradação pode ser dividida em duas partes. A primeira, mais rápida, que ocorre em minutos ou horas, é a gelificação da amilose durante o processo de gelatinização. A segunda, mais lenta, leva de 7 a 10 dias, é a recristalização da amilopectina, que é um processo que depende do tempo e da temperatura (SOLAESA *et al.*, 2021). As propriedades de pasta podem ser influenciadas por muitos fatores de maneira simultânea, como, por exemplo, o conteúdo de lipídeos e amilose e a distribuição das ramificações da amilopectina (PALABIYIK *et al.*, 2017).

3.1.6 Digestibilidade

A digestão do amido no organismo humano ocorre no trato gastrointestinal, pela ação das enzimas salivares e pancreáticas (α -amilase), que quebram a molécula do amido em moléculas menores, que serão convertidas em glicose no intestino delgado (MAGALLANES-CRUZ *et al.*, 2017). A digestibilidade do amido se caracteriza pela duração e pela taxa da resposta glicêmica. Por razões de saúde, prever e controlar a absorção de glicose após a ingestão de amido é de grande importância. Os amidos podem ser classificados de acordo com a sua digestibilidade em amidos de digestão rápida, amidos de digestão lenta e amidos resistentes. Podemos definir o amido resistente como a fração que resiste ao ataque enzimático no intestino delgado, conseguindo chegar ao intestino grosso. Em métodos *in vitro*, o amido resistente libera apenas uma pequena quantidade de glicose após 120 min de

digestão, enquanto o amido de digestão lenta libera glicose entre 20 e 120 minutos, e o amido de digestão rápida, já libera glicose com 20 min de digestão (SINGH *et al.*, 2010). Para mensurar a digestibilidade de um amido, métodos *in vitro* são comumente utilizados (MAGALLANES-CRUZ *et al.*, 2017). Um dos métodos *in vitro* mais usados para classificar amidos é o método sugerido por Englyst, Kingman, and Cummings em 1992. Esse método simula as condições do estômago e do intestino e mede a liberação de glicose após diferentes tempos (SINGH *et al.*, 2010).

O amido resistente, após resistir a hidrólise, chega até o cólon onde pode ser fermentado, trazendo benefícios à saúde. Os conteúdos de amilose e amilopectina tem grande impacto na digestibilidade, visto que a amilose é digerida mais lentamente, enquanto a digestão da amilopectina após a retrogradação é rápida. O estado físico do amido quando ingerido afeta a sua digestibilidade (SINGH *et al.*, 2010). A gelatinização do amido que ocorre durante o processamento, como por exemplo o cozimento, diminui o conteúdo de amido resistente, já que durante esse processo o amido perde parte de sua estrutura helicoidal facilitando o acesso das enzimas (BARRETI, 2020).

3.2 AMIDOS MODIFICADOS

Os amidos na sua forma nativa são utilizados como agentes espessantes, proporcionam controle de umidade, servem como agente aglutinante, usados em molhos para salada, coberturas, xaropes, iogurtes e etc. Já os amidos modificados encontram aplicações mais versáteis em escala industrial que incluem o desenvolvimento de: carreadores potenciais para medicamentos (excipientes), filme biodegradável de embalagem (embalagem verde), filmes comestíveis, aditivos alimentares (como estabilizantes e espessantes, por exemplo). Além destes, pode ser utilizado como material de parede para encapsulamento de oleorresinas de especiarias, fabricação de papel, substitutos de gordura em produtos alimentícios como sorvete, molhos para salada, queijo, alimentos assados, glacês e maionese. Ainda na redução da absorção de óleo pelos alimentos, características de massa aprimoradas, substituto de pectina, sendo usado comumente em alimentos enlatados, panificação e alimentos congelados, molhos, ketchups e geleias (BASHIR, K.; AGGARWAL, 2019).

O amido nativo apresenta características como temperatura de gelatinização, capacidade de absorver água, força do gel ou capacidade de formar pasta, que podem gerar limitações para seu uso (MANIGLIA *et al.*, 2021). Por exemplo, baixa solubilidade em água em temperatura ambiente ou altas necessidades de temperatura para processamento (CHIEREGATO MANIGLIA *et al.*, 2021) No caso do amido de mandioca, a formação de géis fracos pode ser considerada uma limitação industrial (LIMA *et al.*, 2021). As modificações são uma alternativa muito usada para superar as limitações e aumentar sua aplicação industrial (MANIGLIA *et al.*, 2021). As propriedades dos produtos feitos com amido, dependem das suas características e influenciam o cozimento e as propriedades sensoriais (ZHOU *et al.*, 2021). As modificações podem ser usadas para alterar diversas características do amido, como por exemplo, propriedades de pasta, retrogradação, gelatinização, solubilidade, dentre outras. Para atingir as propriedades desejadas, diferentes métodos podem ser utilizados, como métodos químicos, físicos, genéticos e enzimáticos (MANIGLIA *et al.*, 2021).

A modificação química de amidos vem sendo estudada desde a década de 40, e envolve a inserção de grupos funcionais na molécula de amido. Dentre as principais modificações químicas estão *crosslinking*, esterificação, esterificação, oxidação e modificações ácidas (CHEN *et al.*, 2015). A modificação química é a mais aplicada a processos industriais devido à facilidade e baixo custo, no entanto, esse tipo de modificação resulta em um grande volume de efluentes a ser tratado, que pode ser prejudicial ao meio ambiente (MANIGLIA *et al.*, 2021). O primeiro registro do uso de tecnologias térmicas para modificar propriedades de farinha foi em 1934. A partir da década de 1960, essas tecnologias começaram a ser registradas em patentes e o interesse tanto acadêmico quanto do ponto de vista da indústria cresceu (MANIGLIA *et al.*, 2021).

A modificação física é uma alternativa de modificação mais limpa e com menor impacto no meio ambiente. Assim, pode ser dividida em dois tipos principais de tratamentos: térmicos e não térmicos. Exemplos de modificações físicas não térmicas são o campo elétrico pulsado e o ultrassom. Já como exemplos de modificações físicas térmicas podemos citar o anelamento (uso de calor abaixo da temperatura de gelatinização e excesso de água), o HMT (*Heat Moisture Treatment* ou tratamento térmico úmido, temperatura elevada com a umidade de até 30% em massa) e ainda,

o DHT (*Dry Heat Treatment* ou tratamento térmico seco, utiliza umidade abaixo de 10%) (MANIGLIA *et al.*, 2021).

Modificações térmicas podem produzir amidos pré-gelatinizados ou não, dependendo do conteúdo de água presente no tratamento. Os amidos pré-gelatinizados também são chamados de amidos instantâneos, pois possuem a habilidade de hidratar sem a necessidade do emprego de calor, dissolvendo em água fria. Esses são muito utilizados em preparações alimentícias que são sensíveis ao calor ou não requerem aquecimento para o preparo. Amidos pré-gelatinizados podem ainda ser divididos em totalmente ou parcialmente gelatinizados (MANIGLIA *et al.*, 2021).

3.2.1 Dry heat treatment (DHT)

Há muitos anos, Seguchi (1984) observou que o aquecimento do amido de trigo sob temperaturas de 120 a 150 °C era capaz de aumentar sua capacidade de ligação ao óleo. Seguchi & Yamada (1988) também descobriram que este processo no mesmo material tornava seus grânulos mais hidrofóbicos. Chiu *et al.* (1998) verificaram que amidos com características de tolerância a ácido, cisalhamento e temperatura semelhantes aos de amidos quimicamente modificados podem ser obtidos aquecendo um amido com restrição de umidade (<15%) a uma temperatura acima 100 °C, mas abaixo do que afeta a degradação térmica, que ocorre a temperaturas acima de 200 °C.

Amidos tratados por DHT podem adquirir as mesmas propriedades de amidos tratados quimicamente, através de crosslinking, por exemplo, sem a produção de resíduos (MANIGLIA *et al.*, 2021). Um método simples e eficaz, altera as propriedades físico-químicas do amido, sem destruir os grânulos (OH *et al.*, 2018). O processo de DHT pode ser dividido em duas etapas: secagem e tratamento térmico. A secagem tem como objetivo prevenir a gelatinização do amido durante o tratamento térmico (MANIGLIA *et al.*, 2021).

As modificações causadas pelo DHT na estrutura e nas propriedades do amido variam de acordo com a fonte amilácea e as condições de tratamento: tempo e temperatura (OH *et al.*, 2018). Maniglia *et al.*, (2021) reuniram estudos com condições de tratamento variando entre 130 e 200 °C, 1 e 20h e conteúdo de umidade de 7 a 13%. Entre os efeitos encontrados estão alteração da viscosidade, da temperatura de

gelatinização e da temperatura de pasta. Oh *et al.* (2018) estudaram os efeitos do DHT em amido de arroz com alto teor de amilose e encontraram modificações na estrutura semi-cristalina e na estrutura dos grânulos de amido. Além disso, propriedades como digestibilidade, hidratação e propriedades de pasta também foram alteradas, e demonstraram que o DHT pode alterar propriedades de viscosidade, de força de gel e hidrólise de amido.

Existem estudos que exploram as condições de tratamento, avaliando o impacto do tratamento na digestibilidade e nas características físico-químicas de amidos de alto teor de amilose, utilizando temperaturas de 110, 130 e 150 °C e tempos variando de uma a quatro horas. Outras pesquisas utilizam intervalos de resfriamento entre os tratamentos para aumentar as possibilidades de mudança nas propriedades do amido (ZHANG *et al.*, 2021).

3.3 ERVILHA E AMIDO DE ERVILHA

3.3.1 Ervilha

A ervilha (*Pisum sativum* L.) é uma das primeiras culturas domesticadas, cresce em climas temperados e em maiores altitudes nos trópicos e representa cerca de 35 a 40% da produção mundial de leguminosas de grão (LIU *et al.*, 2015). Existem duas espécies de ervilhas: *Pisum sativum* e *Pisum fulvum*. A espécie *Pisum sativum* L. é conhecida por ervilha de campo ou ervilha comum (RATNAYAKE *et al.*, 2001). A ervilha comum é cultivada desde o período neolítico. Seu cultivo segue até a atualidade, estando presente em diversas partes do mundo. Essa leguminosa apresenta vantagens como fácil colheita, boa adaptação para rotação de culturas e a capacidade de fixar nitrogênio no solo, o que é de grande valor em solos pobres (RATNAYAKE *et al.*, 2002). Trata-se de uma leguminosa de grãos, assim como a lentilha, a fava e o feijão (LI *et al.*, 2019). Esses grãos são pertencentes à família das leguminosas e classe das dicotiledôneas (MAJEED *et al.*, 2018). Essas leguminosas são importantes fontes de nutrientes como carboidratos complexos, proteínas, fibras e minerais. Dentre os carboidratos estão os amidos resistentes e as fibras, por isso, as leguminosas de grãos têm menor impacto glicêmico na dieta humana do que outras fontes de amido, como batatas e grãos. Por causa disso, seu consumo é recomendado para melhorar o controle glicêmico de indivíduos diabéticos e também para prevenir o

desenvolvimento de diabetes tipo 2 (LI *et al.*, 2019). Dentre as leguminosas de grãos, a ervilha é a segunda mais produzida no mundo (MAJEED *et al.*, 2018). Normalmente é consumida enlatada ou seca, podendo ser utilizada em sopas e “snacks” (LI *et al.*, 2019).

3.3.2 Amido de ervilha

A ervilha é uma leguminosa que apresenta carboidratos de lenta digestão e índice glicêmico relativamente baixo (CARPENTER *et al.*, 2017). A ervilha é composta por cerca de 30 a 50% de amido. Esse amido apresenta cerca de 35 a 65% de amilose, o que faz com que tenha resistência à tensão de cisalhamento, alta tendência à retrogradação e grande quantidade de amido resistente (LIU *et al.*, 2015). Amidos de legumes normalmente são caracterizados por um alto conteúdo de amilose, o que os tornam adequados à produção de embalagens biodegradáveis (TALAB, 2016). Além de ser considerado barato quando comparado com outras fontes amiláceas, o amido de ervilha é um bom formador de filmes. Também é usado em formulações alimentícias devido ao seu conteúdo de amido resistente e lenta digestão (GAO *et al.*, 2022).

Na indústria de alimentos, o amido de ervilha é utilizado como agente espessante em sopas e molhos e em produtos extrusados (LU *et al.*, 2019). A indústria de carne também utiliza o amido de ervilha em produtos como embutidos e patês (TALAB, 2016). A estabilidade do amido de ervilha frente ao calor e tensão mecânica é de grande interesse para a indústria (LU *et al.*, 2019; TALAB, 2016). O alto teor de amilose, no entanto, pode ser associado a maiores taxas de sinérese (MAJEED *et al.*, 2018). A sinérese é um indicativo da tendência de retrogradação do amido. Durante esse processo, a amilose é responsável pela formação de géis instáveis, através da cristalização. A retrogradação é um importante parâmetro que afeta a textura de produtos amiláceos, como produtos de confeitaria, por exemplo (SHARMA *et al.*, 2015). Em um estudo realizado por Sharma *et al.* (2015), o amido nativo de ervilha demonstrou uma alta taxa de sinérese. O mesmo estudo relatou que, normalmente, a forma nativa do amido não é a melhor forma para processamento, por isso, modificações são feitas para melhorar certos atributos.

3.3.3 Amido de ervilha modificado

Independente da fonte botânica, a modificação dos amidos é frequentemente estudada com a intenção de melhorar suas aplicações industriais, vencendo as limitações funcionais do amido em sua forma nativa (WANG & COPELAND, 2012). Diferentes formas de modificação foram estudadas em amido de ervilha por vários autores. (GAO et al., 2022) estudaram o efeito da germinação da semente nas propriedades do amido de ervilha. O processo de germinação libera enzimas que podem tornar o amido mais facilmente absorvível. Os autores observaram que o processo de germinação aumentou o conteúdo de amilose e a distribuição de tamanho dos grânulos de amido. Além disso, também aumentou a viscosidade e a entalpia de gelatinização, porém diminuiu as temperaturas de pasta e de gelatinização.

Wang; Copeland (2012) realizaram uma pesquisa para observar os efeitos do tratamento alcalino no amido de ervilha. O tratamento causou a lixiviação da amilose para fora dos grânulos e afetou as propriedades funcionais, aumentando a susceptibilidade ao ataque enzimático *in vitro*. A irradiação de raios gama, associada com a sonicação do amido de ervilha, foi estudada por Majeed et al. (2018). Esses tratamentos combinados resultaram na diminuição da sinérese e do inchamento dos grânulos de amido. Shi et al. (2013) aplicaram a técnica de crosslinking em amido de ervilha para obter amido resistente. Os autores obtiveram o aumento do amido resistente, enquanto a solubilidade e o poder de inchamento dos amidos diminuíram.

Chen et al. (2022) utilizaram anelamento em solução de etanol para modificar amido de ervilha e conseguiram aumentar a resistência do amido à temperatura, tensão de cisalhamento e acidez. Leite et al. (2017) modificaram o amido de ervilha através do processamento em alta pressão. Os autores descobriram que o processamento em alta pressão pode induzir a gelatinização do amido, além de alterar propriedades de pasta, alterar o formato dos grânulos de amido e causar perda da birrefringência.

Piecyk et al., (2018) utilizaram técnicas de modificação hidro-térmicas (anelamento e HMT) em amido de ervilha e observaram mudanças na estrutura cristalina, diminuição no poder de inchamento e na lixiviação da amilose. Até o momento da execução deste projeto, não foram encontrados estudos específicos sobre a modificação por Dry Heat Treatment (DHT) em amido de ervilha. A seguir,

descreveremos a metodologia empregada e a discussão dos resultados obtidos por esta técnica.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 AMOSTRAS E REAGENTES

Os grãos de ervilha utilizados neste trabalho foram gentilmente cedidos pelo Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate do laboratório de cereais e tubérculos localizado no Departamento de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Os experimentos foram realizados nas dependências dos laboratórios do Centro de Tecnologia Agroalimentar (CTA) e do Complexo de laboratórios Multiusuários (C-Labmu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

4.2 EXTRAÇÃO DO AMIDO

O amido de ervilha foi extraído de acordo com a metodologia descrita por Piecyk *et al.*, (2018) com algumas modificações. Uma massa de 3 kg de ervilha foi suspensa em 3 L água fria e a mistura foi processada em liquidificador convencional, e passada por uma peneira de 150 mesh, abertura nominal de 105 μm e, em sequência, por uma peneira de 270 mesh, abertura nominal de 53 μm com abertura de 250 μm . Em seguida a suspensão foi centrifugada em temperatura ambiente a 1500 g durante 6 min em uma centrífuga (HIMAC, modelo CR-21 GII). O sobrenadante foi descartado, e os sólidos restantes foram suspensos em NaOH 0,05 M (3L). A suspensão descansou por 1 h e então foi centrifugada a 1500 g por 10 min. O sobrenadante foi descartado, e o amido foi lavado utilizando 600 mL de água em filtro à vácuo. Após a lavagem, o sedimento foi suspenso em água e neutralizado com 0,1 M HCl e filtrado à vácuo para remoção do excesso de água. O resíduo foi seco em estufa com circulação de ar a 40°C por 48h, macerado e passado em peneira 150 mesh (abertura nominal de 105 μm). O amido resultante foi armazenado em frasco seco em dessecador sob temperatura de aproximadamente 25 °C.

4.3 MODIFICAÇÃO DO AMIDO

Os tratamentos no amido de ervilha foram feitos por método físico, através de tratamento térmico *Dry Heat Treatment* (DHT). Os amidos foram submetidos seguindo

a metodologia descrita por Oh *et al.*, (2018) com modificações. As amostras foram previamente secas em estufa a 40 °C para retirada da umidade e resfriadas novamente a temperatura ambiente. As modificações foram feitas em estufa de secagem convencional. Uma massa de 25 g de amido com umidade abaixo de 10% foi inserida em cada frasco de boro resistente à pressão e temperatura, sendo codificados de acordo com os tratamentos que foram feitos sob três temperaturas diferentes: 110, 130 e 150 °C, e três diferentes tempos: 2, 4 e 6 h, conforme disposto no Quadro 1, além da amostra do amido nativo (não tratado).

Quadro 1 - Codificação das amostras submetidas ao tratamento por DHT

| Tempo de tratamento/ Temperatura | 110 °C | 130 °C | 150 °C |
|---|-------------------|-------------------|-------------------|
| 2 h | Amostra DHT 110-2 | Amostra DHT 130-2 | Amostra DHT 150-2 |
| 4 h | Amostra DHT 110-4 | Amostra DHT 130-4 | Amostra DHT 150-4 |
| 6 h | Amostra DHT 110-6 | Amostra DHT 130-6 | Amostra DHT 150-6 |

Fonte: O Autor.

4.4 METODOLOGIA DE ANÁLISES

4.4.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Para obtenção dos dados relativos ao evento de gelatinização das amostras, foram obtidas curvas por Calorimetria exploratória diferencial (DSC). As amostras foram preparadas de acordo com a metodologia de Souza *et al.*, Ito *et al.*, (2018) e a medição será realizada no equipamento modelo Q-200 (TA Instruments, EUA) que foi calibrado previamente com índio 99,99%, $T_{\text{fusão}} = 156,6 \text{ °C}$ e $\Delta H_{\text{fusão}} = 28,71 \text{ J g}^{-1}$. As análises foram realizadas em fluxo de atmosfera de ar de 50 mL min^{-1} e razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} em um faixa de temperatura de 30 a 100 °C. Foram utilizadas massas de amostras com aproximadamente 2,5 mg, homogeneizadas em

10 µL de água deionizada em cadinhos de alumínio hermeticamente selados, que foram mantidos em repouso durante 60 min até a realização das análises. Como referência foi utilizado um cadinho idêntico e vazio.

4.4.2 Difractometria por Raios X (DRX) pelo método do pó

As caracterizações estruturais dos amidos de ervilha nativo e modificados foram obtidos seguindo a metodologia de Bet *et al.*, (2018), utilizando-se um difratômetro de raios-X Ultima IV (Rigaku, Japão), empregando radiação CuK α ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$), com tensão de 40 kV e corrente de 20 mA. A radiação dispersa foi detectada em um intervalo angular de 3° a 40° a $2(\theta)$ com velocidade de escaneamento de 2° min^{-1} e um passo de $0,02^\circ$. A cristalinidade relativa (CR) obtida foi calculada com base na Equação 1 a seguir (NARA; KOMIYA, 1983):

$$X_c = (A_p \times 100) / (A_p + A_b) \quad (1)$$

Sendo X_c a cristalinidade relativa, A_p é a área de cristalinidade do difratograma de raios X e A_b é a área amorfa do difratograma.

4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV - FEG)

As microimagens dos grânulos do amido nativos e após os tratamentos por DHT foram observados seguindo a metodologia de Ito *et al.*, (2018), utilizando microscópio eletrônico de emissão de campo (MEV-FEG) MIRA 3 (Tescan, República Tcheca). A tensão do feixe de elétrons utilizada foi de de 15 kV no canhão de emissão de campo que é gerada por uma lâmpada com filamento de tungstênio. Todas as amostras foram pulverizadas sobre uma fita de carbono e realizou-se uma metalização (150 s; 20 mA) sob pressão reduzida de todas as amostras com ouro e paládio durante 5 min, para promover a passagem de elétrons.

4.4.4 Propriedades de pasta pelo *rapid visco analyser* (RVA)

Os dados de propriedades de pasta foram analisados através de um equipamento Rápido Visco Analisador modelo RVA-4 (Newport Scientific, Austrália). De acordo com a metodologia de Lacerda *et al.*, (2014). Para tanto, cada amostra foi suspensa em água a 8% (massa: massa) de amido em base seca (28 g de massa

total) e submetida a um ciclo de aquecimento até 95 °C e resfriamento controlado sob agitação circular constante. O perfil de análise consiste no aquecimento contínuo de 50 °C a 95 °C a uma taxa de aquecimento de 6 °C min⁻¹, seguido por um resfriamento até o término da análise, totalizando em 23 min.

4.4.5 Determinação do teor de amilose

O conteúdo de amilose foi determinado de acordo com a metodologia de Demiate et al., (2016). As amostras foram previamente desengorduradas. Foram pesados 100mg de amido, aos quais foram adicionados 1 mL de água deionizada e 5 mL de KOH 1,0 N. A mistura ficou sob agitação por 30 min. Após esse tempo, foram adicionadas 3 gotas de alaranjado de metila, para então ser realizada a neutralização da amostra com HCl 0,5 N até o ponto de viragem. Em seguida foram adicionados 10 mL de KI 0,5 N, e a massa foi completada com água até 100,9 g. Em seguida foi realizada a titulação com auto-titulador com eletrodo.

4.4.6 Digestibilidade *In Vitro*

Para determinação da digestibilidade *in vitro* foi utilizada a metodologia de Englyst et al., (1992) e Demiate et al., (2016). As porcentagens das frações de amido, incluindo amido de rápida digestibilidade (% RDS), amido de digestibilidade lenta (% SDS) e amido resistente (% RS) das amostras nativas e tratadas foram medidas de acordo com a metodologia descrita a seguir. Foram adicionados, em tubos de 50 mL, 900 mg de amostra, 50 mg de goma guar, cinco esferas de vidro (diâmetro de aproximadamente 5 mm) e 20 mL de tampão acetato 0,1 M pH 5,2. Para ocorrer a digestão, os tubos foram levados ao banho térmico a 37 °C por 5 min para estabilização de temperatura. Em seguida foram adicionados 5 mL de solução enzimática contendo alfa amilase pancreática suína Sigma – Aldrich, E.C. 3.2.1.1, 8 x USP specifications, P7545) e amiloglucosidase de *Aspergillus niger* (Sigma – Aldrich, E.C. 3.2.1.3, A7095, ≥ 260 U/mL). Em seguida, duas alíquotas de 0,250 mL de amostra foram retiradas após 20 min e 120 min de incubação a 37 °C, G20 e G120, respectivamente, e colocadas em tubos contendo 10 mL de etanol 66%. Os tubos foram centrifugados por 5 min a 1000 xg e a fração do sobrenadante foi utilizada para determinação de glicose, pelo método de GOPOD. Para determinação da glicose total

(GT) foi usado o teste kit para amido total da MEGAZYME – Método AOAC 996.11. O hidrolisado final será então determinado para a concentração total de glicose (GT). Os valores obtidos para G 20 , G 120 e GT serão utilizados para calcular RDS, SDS e RS como calculado de acordo com as Equações a seguir :

$$RDS = G\ 20 \times 0,9 \quad (2)$$

$$SDS = (G\ 120 - G\ 20) \times 0,9 \quad (3)$$

$$RS = (GT - G\ 120) \times 0,9 \quad (4)$$

4.4.7 Análise estatística

Os resultados foram expressos como média \pm desvio padrão. One-way ANOVA foi utilizada para avaliar a existência de diferença significativa entre os tratamentos. Testes de Tukey foram conduzidos para determinar as diferenças entre as médias a um nível de confiança de 95% ($p < 0,05$) (ITO *et al.*, 2016). As análises foram executadas através do software Statistica versão 14.0.0.15

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A transição endotérmica do amido medida através do DSC está relacionada com o derretimento dos cristais (LI; GONG, 2020). As temperaturas de “onset” e “endset” são definidas, respectivamente, como a temperatura do início do desvio da curva do DSC com relação à linha base e a temperatura em que esse desvio termina. O máximo desvio em relação à linha base é considerado a temperatura de pico. A área sob a linha que liga as temperaturas de “onset” e “endset” é o valor da entalpia de gelatinização (WANG; COPELAND, 2012). As temperaturas de transição estão ligadas à perfeição das dupla-hélices e a entalpia de gelatinização reflete o seu conteúdo (HUANG *et al.*, 2016). A entalpia é importante para determinar a quantidade de energia necessária para proporcionar a perda da ordem das dupla-hélices (SANDEEP *et al.*, 2010). Essa energia é utilizada para romper as pontes de hidrogênio nas regiões cristalina e amorfa (GARCIA *et al.*, 2016). Os dados obtidos pela análise de calorimetria diferencial exploratória podem ser verificados na Tabela 1.

Tabela 1 - Resultados das curvas DSC das amostras nativa e tratadas por DHT

| Amostra | To (°C) | Tp (°C) | Tc (°C) | Tc – To (°C) | ΔH (J.g ⁻¹) |
|-----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Nativo | 59,9 ^a ± 0,5 | 66,8 ^c ± 0,0 | 75,5 ^d ± 0,4 | 15,6 ^d ± 0,7 | 8,9 ^b ± 0,8 |
| DHT 110-2 | 59,7 ^a ± 0,8 | 66,0 ^c ± 0,2 | 75,8 ^c ± 1,9 | 16,0 ^c ± 2,2 | 8,5 ^b ± 0,7 |
| DHT 110-4 | 59,3 ^a ± 0,4 | 68,0 ^b ± 1,1 | 77,9 ^b ± 0,3 | 18,5 ^b ± 0,5 | 10,3 ^a ± 0,5 |
| DHT 110-6 | 59,9 ^a ± 0,1 | 66,5 ^c ± 0,0 | 76,7 ^c ± 0,7 | 16,7 ^c ± 0,6 | 7,7 ^c ± 0,7 |
| DHT 130-2 | 58,8 ^b ± 0,9 | 66,7 ^c ± 0,2 | 77,7 ^b ± 0,2 | 18,9 ^b ± 0,9 | 9,6 ^a ± 0,5 |
| DHT 130-4 | 59,4 ^a ± 0,5 | 66,1 ^c ± 0,0 | 78,0 ^a ± 1,1 | 18,5 ^b ± 0,7 | 8,2 ^b ± 0,3 |
| DHT 130-6 | 59,4 ^a ± 0,4 | 66,8 ^c ± 0,5 | 78,8 ^a ± 0,5 | 19,3 ^a ± 0,1 | 8,2 ^b ± 0,9 |
| DHT 150-2 | 58,9 ^b ± 0,2 | 68,1 ^b ± 0,0 | 78,4 ^a ± 0,3 | 19,5 ^a ± 0,3 | 10,0 ^a ± 0,2 |
| DHT 150-4 | 58,8 ^b ± 0,2 | 68,2 ^b ± 1,3 | 78,4 ^a ± 0,4 | 19,5 ^a ± 0,4 | 7,9 ^c ± 0,3 |
| DHT 150-6 | 61,1 ^a ± 0,0 | 69,0 ^a ± 0,9 | 76,9 ^c ± 0,3 | 15,8 ^d ± 0,3 | 6,9 ^d ± 0,5 |

* To: (°C) temperatura de “onset” ou início, Tp: (°C) temperatura de pico, Tc: (°C) temperatura de conclusão ou “endset”, Tc-To: (°C) amplitude de temperatura, ΔH: (J.g⁻¹) entalpia de gelatinização
Nota: Os valores seguidos pela mesma letra na mesma coluna não são significativamente diferentes pelo teste de Tukey (p<0,05).

Fonte: A autora.

Com relação a temperatura de “onset”, ou a temperatura de início do evento de gelatinização, as amostras DHT 130-2, DHT 150-2 e DHT 150-4, apresentaram diminuição significativa com relação ao amido nativo, apesar de não apresentar diferença significativa entre elas. Uma temperatura mais baixa indica que as ligações do amido necessitam de menos energia para serem rompidas (SUN *et al.*, 2021). Com relação a temperatura de pico, a amostra DHT 110-4 e as amostras tratadas a 150 °C apresentaram elevação, sendo a amostra com 6 horas de tratamento a que apresentou maior diferença. A temperatura de pico define a estabilidade da cristalização do amido, quanto maior, mais estável e ordenada a estrutura (SUN *et al.*, 2021). As amostras modificadas também apresentaram maiores temperaturas de conclusão. De modo geral, aumento nas temperaturas de transição estão ligados a alterações estruturais no interior dos grânulos de amido. Aumento nas interações entre as cadeias de amilose e entre a amilose e lipídios presentes nos grânulos diminuem a mobilidade nas regiões amorfas do grânulo. Esta falta de mobilidade atrasa o inchamento dos grânulos, que contribui para a desordenação da região cristalina. Como consequência, a gelatinização ocorre em temperaturas mais altas (PIECYK *et al.*, 2018).

A amostra DHT 150-6 apresentou menor amplitude de temperatura do que as amostras tratadas na mesma temperatura e as demais amostras, exceto o amido nativo. Isso indica que a amostra DHT 150-6 e a nativa apresentam cristalinidade mais homogênea que as demais, porém a amostra DHT 150-6 apresenta maior estabilidade dos cristais, em relação a amostra nativa. O aumento nas temperaturas de “onset” e de pico aponta para uma maior perfeição dos cristais (OH *et al.*, 2018). Entretanto, a entalpia de gelatinização desta amostra apresenta uma diminuição significativa com relação a amostra nativa e os demais tratamentos. A entalpia de gelatinização é afetada pela estrutura cristalina do amido e na região amorfa, é afetada pela estrutura das dupla hélices da amilose. A diminuição da entalpia de gelatinização pode indicar menor conteúdo de estruturas de dupla-hélice. Essa diminuição pode ser devida a gelatinização parcial do amido durante o tratamento de DHT (ZHOU *et al.*, 2021).

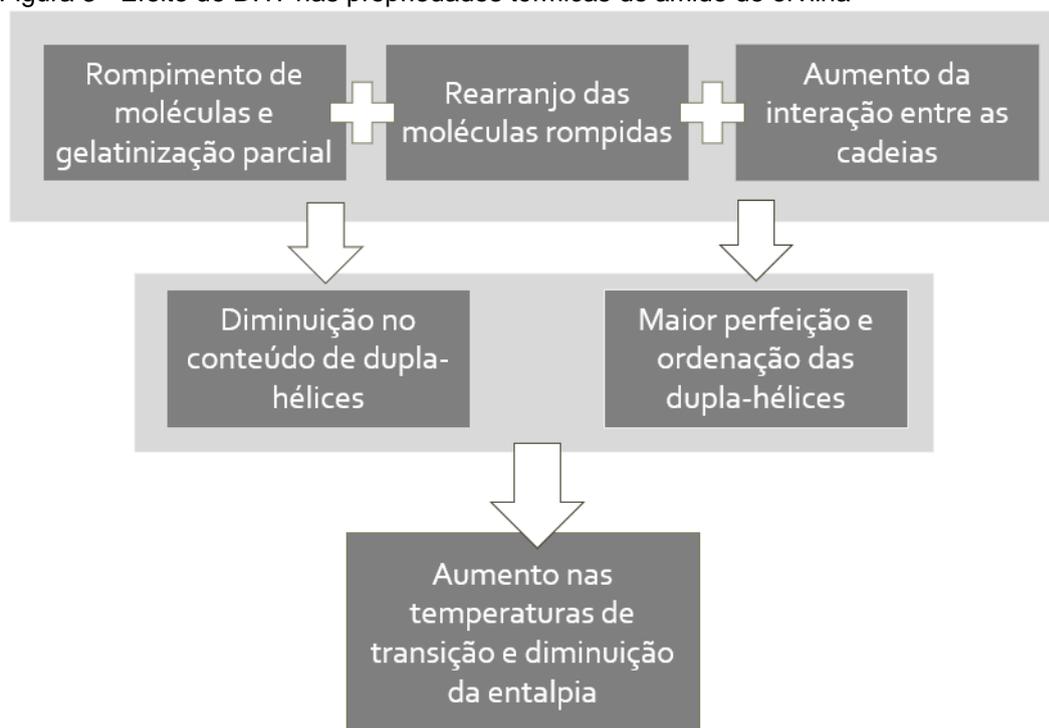
A temperatura de gelatinização pode ser afetada pelas interações amilose-amilose e amilose-amilopectina que ocorrem nas regiões amorfas (LIU *et al.*, 2019). Com exceção da amostra DHT 150-6, aparenta haver uma tendência de aumento da temperatura de conclusão do evento de gelatinização à medida que aumenta a

temperatura e o tempo de tratamento. As 3 amostras com maior temperatura de conclusão (DHT 130-6, DHT 150-2, e DHT 150-4) também apresentam maior amplitude de temperatura, sem diferença significativa entre as amostras. Liu et al., (2019) também relataram aumento na amplitude de temperatura de gelatinização em amido ceroso de batata tratado com DHT.

Huang *et al.*, (2016) encontraram resultados semelhantes em amido de batata doce modificado por HMT, aumento nas temperaturas de transição, diminuição na amplitude de temperatura do evento de gelatinização e diminuição do ΔH , apontando para cristais mais homogêneos e maior perfeição na ordenação das duplas hélices, causada pelo aumento na interação intra-granular das moléculas e diminuição no conteúdo de duplas hélices. Essas características sugerem menor grau de inchamento do amido e lixiviação da amilose, o que favorece o uso do amido para produção de macarrão (HUANG *et al.*, 2016). Os resultados encontrados por Huang *et al.*, (2016) para a análise de RVA também apresentam padrão consistente com os encontrados no presente trabalho. Shi *et al.*, (2013) também encontraram resultados semelhantes ao trabalhar com "*crosslinking*" em amido de ervilha, concluindo que a diminuição da entalpia de gelatinização pode ter relação com modificação na região amorfa. Maniglia *et al.*, (2021) já discutiram sobre a semelhança entre efeitos obtidos por tratamentos térmicos, como DHT, e "*crosslinking*". Amidos modificados por "*crosslinking*" normalmente são utilizados em aplicações que requerem pastas de viscosidade estável (MANIGLIA *et al.*, 2021).

A Figura 3 resume os efeitos do *Dry Heat Treatment* no amido e suas consequências nas propriedades térmicas.

Figura 3 - Efeito do DHT nas propriedades térmicas do amido de ervilha



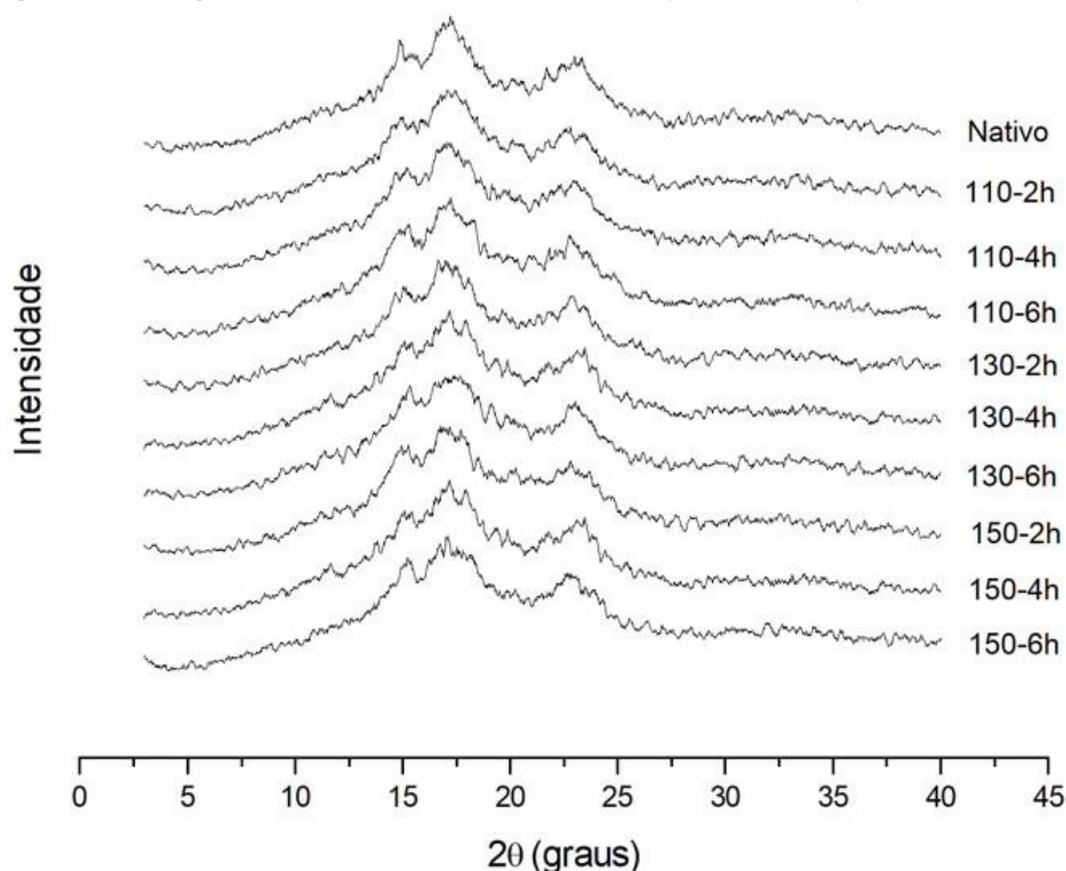
Fonte: A autora.

5.2 DIFRATOMETRIA POR RAIOS X (DRX) PELO MÉTODO DO PÓ

A análise de difratometria por raios X é muito utilizada em pesquisas com amido para fornecer informações sobre o padrão de cristalinidade e os valores de cristalinidade relativa dos grânulos (SUN, X. *et al.*, 2021). De uma forma geral, a cristalinidade dos grânulos de amido é influenciada pelo conteúdo de amilose, a quantidade de dupla-hélices presentes, tamanho dos cristais e extensão da desordenação dos cristais de amilopectina. Quanto maior o conteúdo de amilose, menor tende a ser a cristalinidade relativa (ZHANG *et al.*, 2021).

Conforme Figura 4 a seguir, observou-se que o padrão de cristalinidade dos amidos de ervilha nativo e modificados mostram picos intensos próximos de 15,3°, 17,1° e 23,5° e pequenos próximo de 5,6° e 22,2° o que indica estrutura cristalina do tipo C sendo consistente com os estudos realizados por Gao *et al.*, (2022), Wang; Copeland (2012), Shi *et al.*, (2013) e Piecyk *et al.*, (2018).

Figura 4 - Difratogramas do amido nativo das amostras após tratamento por DHT



Fonte: A autora.

O valor encontrado para a cristalinidade relativa do amido nativo está em concordância com os valores encontrados por Ratnayake *et al.*, (2002) para amido de ervilha. Não houve mudança no padrão de cristalinidade das amostras tratadas e também não houve diferença significativa na cristalinidade relativa das amostras, o que pode ser verificado na tabela abaixo. Isso indica que as modificações sofridas pelo amido não alteraram seu padrão de cristalinidade. Lima *et al.*, (2021) obtiveram resultados semelhantes ao aplicar DHT em amido de mandioca. Segundo os autores, este resultado pode significar que a modificação ocorreu principalmente nas zonas amorfas do amido, com apenas pequenas variações na região cristalina.

A região amorfa é composta por amilose livre, complexos de amilose e lipídios e ramificações da amilopectina. As mudanças que ocorrem nessa região podem alterar sua funcionalidade. Mudanças como despolimerização através da clivagem de ligações glicosídicas podem ter ocorrido na amilose e nas ramificações da amilopectina. Normalmente essa clivagem ocorre, principalmente, nas ligações α 1-4, levando ao encurtamento das cadeias de amilose e a quebra das ramificações da

amilopectina (LIMA *et al.*, 2021). O calor excessivo pode romper ligações glicosídicas e pontes de hidrogênio, o que pode levar a uma diminuição da viscosidade, o que pode ser verificado na análise de RVA. O DHT é uma técnica capaz de afetar não apenas a região cristalina do amido, mas também a região amorfa, afetando, conseqüentemente, suas propriedades físico-químicas (SOLAESA *et al.*, 2021).

A ocorrência da modificação nas regiões amorfas está em consonância com os resultados de DSC, principalmente da amostra DHT 150-6, que apontam para cristais homogêneos e mais estáveis ao mesmo tempo que o valor da entalpia diminui.

Tabela 2 - Cristalinidade relativa e tamanho (diâmetro) médio dos grânulos da amostra nativa e após tratamento por DHT

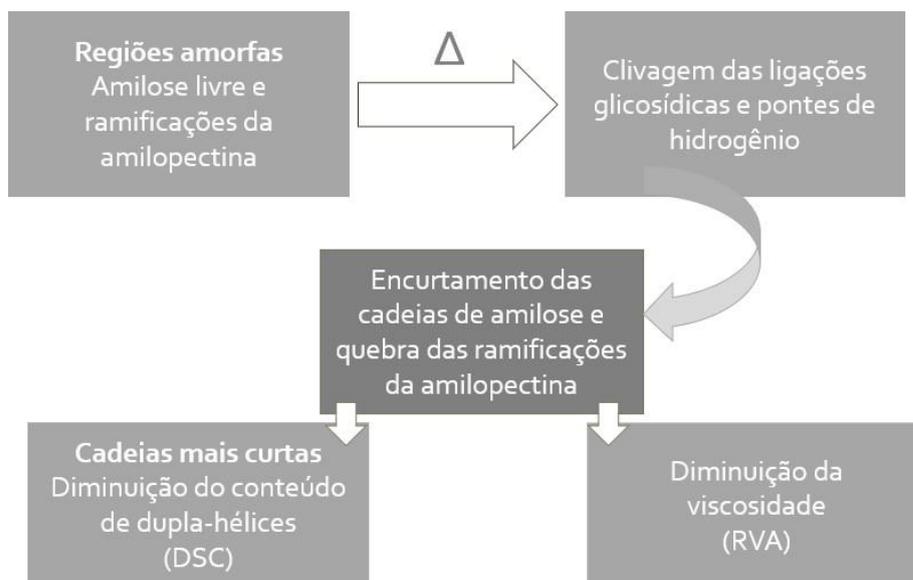
| Amostra | Cristalinidade Relativa (%) | Tamanho médio dos grânulos (μm) |
|-----------|-------------------------------|--|
| Nativo | 14,77 _a \pm 2,20 | 22,78 _a \pm 11,25 |
| DHT 110-2 | 13,50 _a \pm 2,06 | 20,83 _a \pm 4,82 |
| DHT 110-4 | 14,00 _a \pm 2,50 | 21,66 _a \pm 9,63 |
| DHT 110-6 | 14,78 _a \pm 2,40 | 22,82 _a \pm 7,72 |
| DHT 130-2 | 13,14 _a \pm 2,04 | 20,19 _a \pm 8,51 |
| DHT 130-4 | 14,02 _a \pm 3,15 | 22,17 _a \pm 6,73 |
| DHT 130-6 | 15,38 _a \pm 3,23 | 22,82 _a \pm 9,51 |
| DHT 150-2 | 13,74 _a \pm 2,03 | 25,37 _a \pm 9,50 |
| DHT 150-4 | 15,06 _a \pm 3,28 | 21,68 _a \pm 5,99 |
| DHT 150-6 | 14,53 _a \pm 2,00 | 21,91 _a \pm 6,75 |

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

Fonte: A autora.

Um esquema mostrando os efeitos do Dry Heat Treatment nas propriedades estruturais do amido de ervilha pode ser conferido na Figura 5.

Figura 5 - Efeitos do DHT na estrutura do amido de ervilha

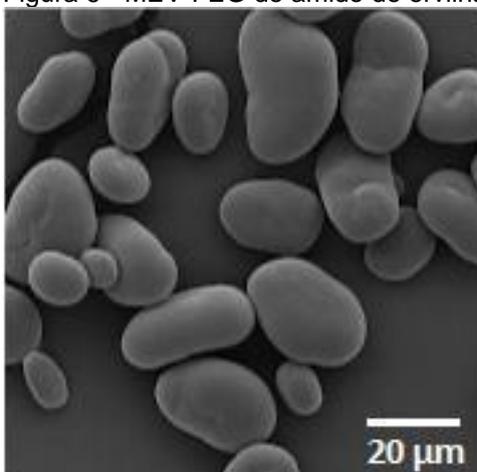


Fonte: A autora

5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR EMISSÃO DE CAMPO (MEV - FEG)

A partir das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura pode-se observar que grânulos de amido de ervilha nativo possuem formato que variam de arredondado a levemente ovalado, com superfície majoritariamente lisa, entretanto com algumas reentrâncias, as quais são consistentes com os formatos encontrados por outros autores como De Souza Gomes (2018), Gao *et al.*, (2022), Wang; Copeland (2012) e Piecyk *et al.*, (2018) e observados na Figura 6.

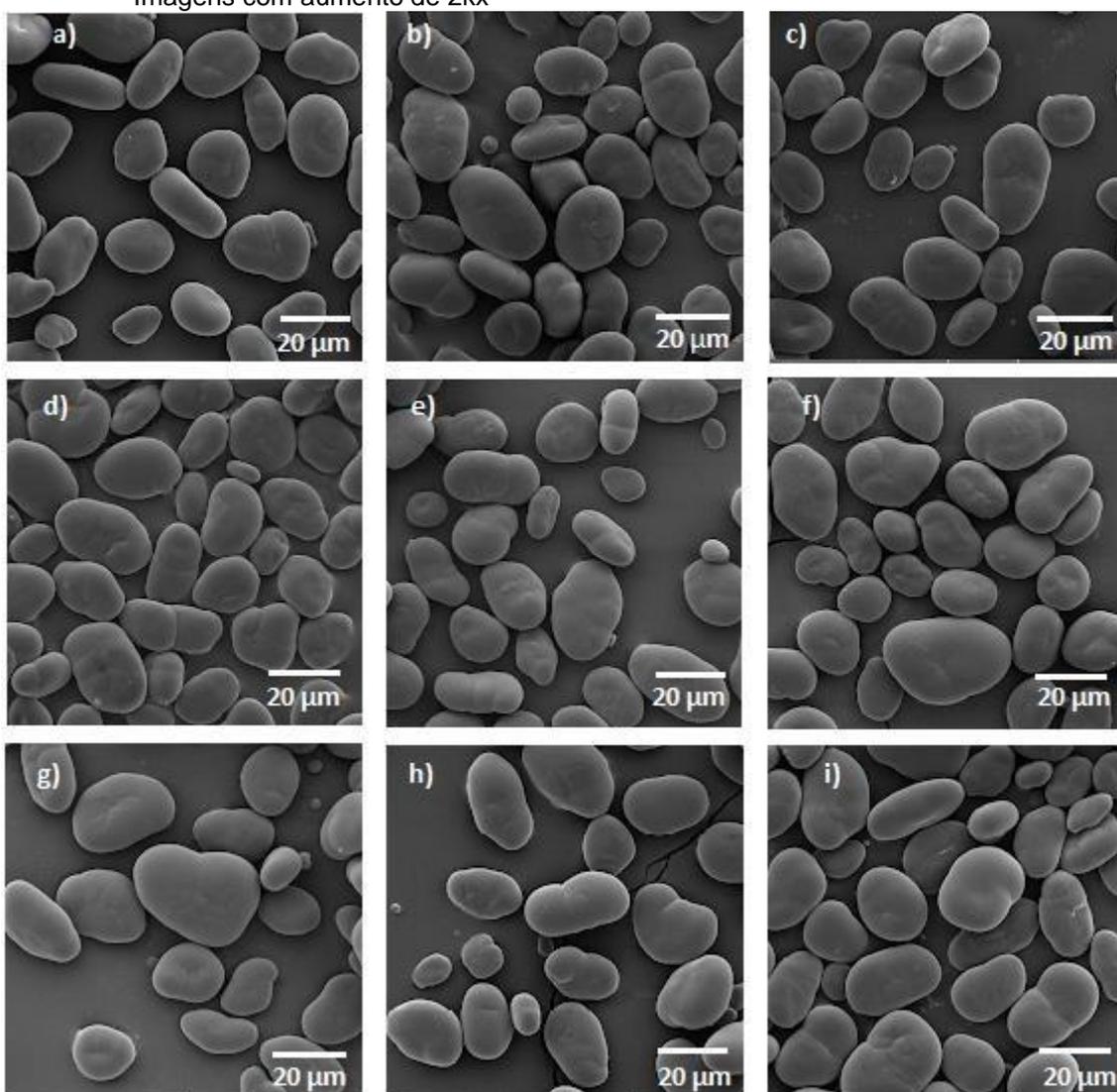
Figura 6 - MEV-FEG de amido de ervilha nativo. Imagem com aumento de 2kx



Fonte: A autora.

Estudos anteriores de Lima *et al.*, (2021), Ningyu *et al.*, (2020), Zhou *et al.*, (2019) Zou *et al.*, (2019) relatam que o tratamento utilizando calor a seco não foi capaz de alterar significativamente a morfologia do grânulo, corroborando com os resultados obtidos neste estudo, conforme observado na Figura 7.

Figura 7 - Amido de ervilha modificado por DHT. a) DHT 110-2h, b) DHT 110-4h, c) DHT 110-6h, d) DHT 130-2h, e) DHT 130-4h f) DHT 130-6h, g) DHT 150-2h, h) DHT 150-4h, i) DHT 150-6h. Imagens com aumento de 2kx



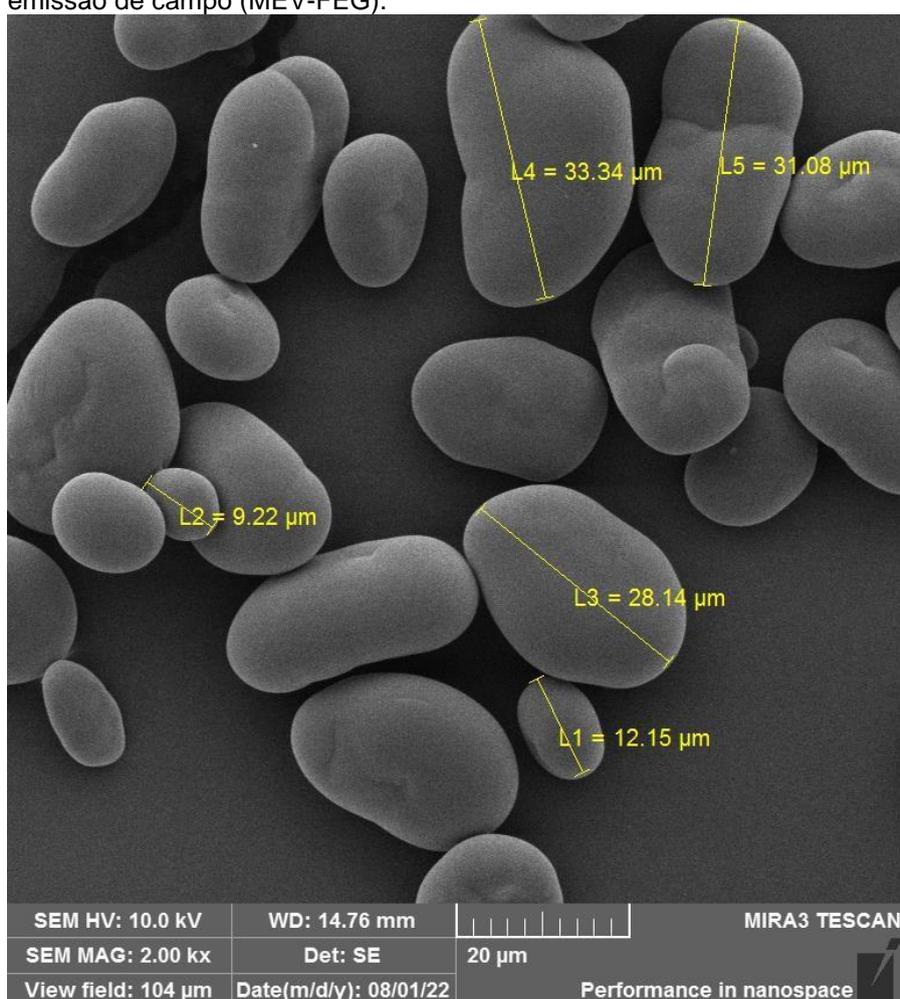
Fonte: A autora

Embora a estrutura não seja alterada, leves depressões já existentes nas superfícies dos grânulos amido nativo, se tornam mais evidentes nos amidos tratados, resultado semelhante ao obtido nos grânulos de amido ceroso tratados por ciclos contínuos e repetidos por DHT de Zou *et al.*, (2019). Chandanasree *et al.*, (2016)

relatou em seu trabalho, que algumas fissuras foram observadas no amido de mandioca desnaturado por DHT, originando a perda da maciez após o tratamento. O fenômeno foi resultado do efeito do calor e da lixiviação da amilose.

A partir das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura podemos observar que o tamanho dos grânulos do amido de ervilha varia entre 9,22 e 36,92 micrômetros. As medidas foram feitas nos diâmetros maiores de cada grânulo, em cinco grânulos de diferentes tamanhos para cada amostra, como podemos ver na Figura 8, para estimar a média. Os diâmetros médios encontrados em amidos de leguminosas variam entre 11 e 33 micrômetros, o que condiz com os valores encontrados no presente trabalho De Souza Gomes (2018). Não houve diferença significativa no tamanho médio dos grânulos entre as amostras. O tamanho médio dos grânulos pode ser verificado na Tabela 3.

Figura 8 - Medidas dos grânulos de amido nativo feitas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG).

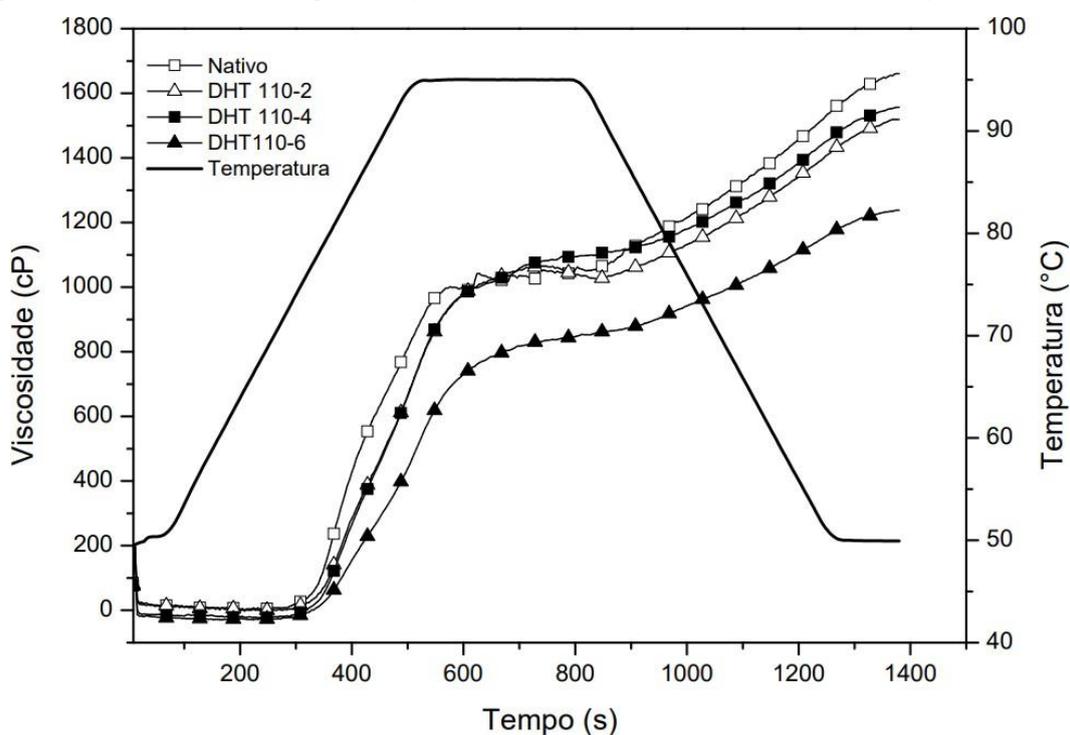


Fonte:

5.4 PROPRIEDADES DE PASTA PELO RAPID VISCO ANALYSER (RVA)

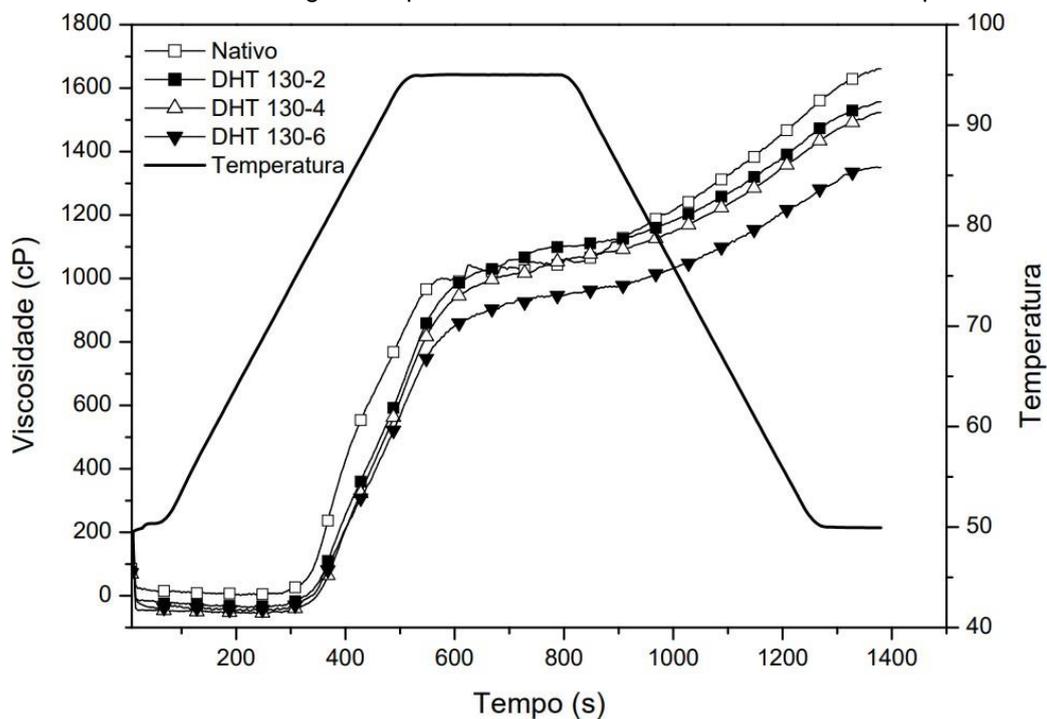
A análise de propriedades de pasta foi realizada através de RVA (Rapid Visco-Analyzer), um dos métodos mais utilizados. Nesse método, parâmetros como viscosidade de pico, de quebra e final, tendência à retrogradação e temperatura de pasta, são obtidos enquanto a viscosidade é medida ao longo do tempo (PALABIYIK *et al.*, 2017). Os parâmetros encontrados, bem como as curvas viscoamilográficas dos amidos de ervilha nativo e modificado por DHT estão relacionados na Tabela 1 e Figuras 9, 10 e 11. Através da análise das curvas viscoamilográficas podemos observar uma tendência de diminuição na viscosidade à medida que aumenta o tempo de tratamento e uma clara queda quando a temperatura de tratamento é elevada para 150 °C. Segundo Solaesa *et al.*, (2021) amidos tratados com DHT apresentam uma tendência de diminuição da viscosidade à medida que o tempo de tratamento aumenta.

Figura 9 - Curvas viscoamilográficas para amido de ervilha nativo e modificados por DHT à 110 °C.



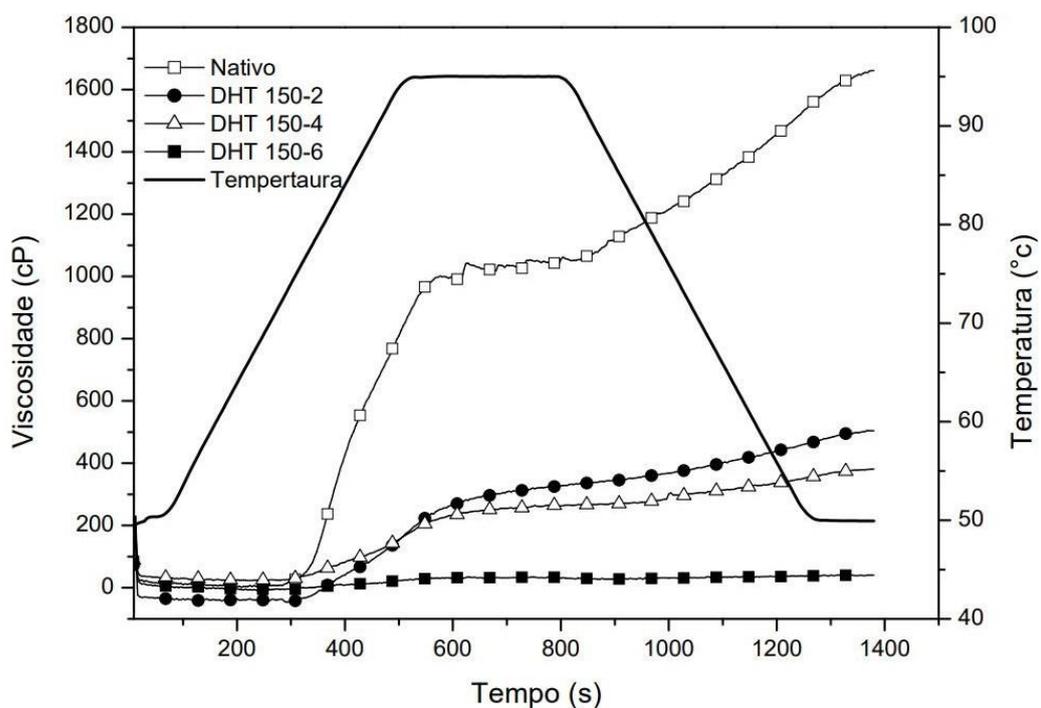
Fonte: A autora.

Figura 10 - Curvas viscoamilográficas para amido de ervilha nativo e modificados por DHT à 130 °C



Fonte: A autora.

Figura 11 - Curvas viscoamilográficas para amido de ervilha nativo e modificados por DHT à 150 °C



Fonte: A autora.

Tabela 3 - Resultados das curvas viscoamilográficas do amido e das amostras após tratamentos por DHT

| Amostra | VP (mPa.s ⁻¹) | VT (mPa.s ⁻¹) | VQ (mPa.s ⁻¹) | VF (mPa.s ⁻¹) | SV (mPa.s ⁻¹) | t pico (s) | Tpasta (°C) |
|--------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|----------------------------|---------------------------|
| Nativo | 1039,5 ^a ±11,0 | 1019,0 ^b ±13,9 | 20,5 ^a ±2,9 | 1589,0 ^a ±58,8 | 570,0 ^a ±44,9 | 12,3 ^a ±0,1 | 78,8 ^b ±0,7 |
| DHT 110-2 | 1067,5 ^a ±1,2 | 1048,5 ^a ±17,6 | 19,0 ^b ±16,4 | 1526,0 ^a ±5,7 | 477,5 ^b ±11,84 | 12,6 ^a ±0,3 | 80,0 ^a ±0 |
| DHT 110-4 | 1089,0 ^a ±4,9 | 1089,0 ^a ±4,1 | 0,0 ^f ±0,8 | 1551,0 ^a ±4,9 | 462,0 ^b ±0,82 | 12,9 ^a ±0 | 80,0 ^a ±0,2 |
| DHT 110-6 | 950,5 ^b ±87,0 | 951,0 ^c ± 87,4 | 0,5 ^f ±0,4 | 1374,5 ^b ±111,5 | 423,5 ^b ±24,08 | 13,0 ^a ±0 | 87,6 ^a ±5,6 |
| DHT 130-2 | 1065,5 ^a ±28,2 | 1064,0 ^a ±28,6 | 1,5 ^e ±0,4 | 1523,0 ^a ±27,8 | 459,0 ^b ±0,82 | 13,0 ^a ±0 | 80,6 ^a ±0,5 |
| DHT 130-4 | 1047,5 ^a ±0,4 | 1047,0 ^a ±2,5 | 0,5 ^f ± 2,9 | 1512,5 ^a ±8,6 | 465,5 ^b ±6,12 | 13,0 ^a ±0 | 80,6 ^a ±0,2 |
| DHT 130-6 | 963,5 ^b ±11,8 | 960,0 ^c ±12,3 | 3,5 ^d ± 04 | 1364,5 ^b ±11,8 | 404,5 ^c ±0,40 | 13,0 ^a ±0,03 | 79,6 ^b ±0,3 |
| DHT 150-2 | 327,5 ^c ±2,9 | 328,5 ^d ± 2,9 | -1,0 ^g ± 0,0 | 507,0 ^c ±2,5 | 178,5 ^d ±0,40 | 12,9 ^a ±0,0 | -- |
| DHT 150-4 | 247,5 ^d ±14,3 | 246,0 ^e ± 13,9 | 1,5 ^e ±0,4 | 336,8 ^d ±11,0 | 121,5 ^d ±2,86 | 13,0 ^a ±0,0 | -- |
| DHT 150-6 | 33,5 ^e ±1,2 | 2,05 ^f ± 1,6 | 8,5 ^c ±0,4 | 338,5 ^d ±1,3 | 13,5 ^e ±0,41 | 10,9 ^b ±0,3 | -- |

*VP: (mPa.s⁻¹) Viscosidade de pico; VT: (mPa.s⁻¹) Viscosidade de “*trough*” ou transição; VQ: (mPa.s⁻¹) Viscosidade de quebra; VF: (mPa.s⁻¹) Viscosidade final; SV: (mPa.s⁻¹) Viscosidade de “*setback*”; t pico: (s) Tempo de pico; Tpasta: (°C) Temperatura de pasta.

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

Fonte: O autor.

Essa análise demonstrou baixa viscosidade do amido nativo de ervilha quando comparado com outros resultados encontrados para amido de ervilha em pesquisas anteriores. Os valores encontrados para viscosidade de pico (VP) e viscosidade final (VF) foram 1039,5 e 1589, enquanto De Souza Gomes (2018), que utilizou ervilhas de um mesmo cultivar que o presente trabalho, porém com diferente método de extração, obteve resultados de VP e VF iguais a 1274 e 1989, respectivamente.

A viscosidade é a resistência em fluir que um fluido ou semi-fluido apresenta quando uma tensão de cisalhamento é aplicada (AI; JANE, 2015). Durante o processo de empastamento do amido, os fatores que podem afetar a viscosidade são o grau de

enredamento molecular, a deformação dos grânulos, a fração de volume dos grânulos inchados, além da concentração e da temperatura. Dispersões de amido em concentrações muito baixas, por volta de 1%, não apresentam desenvolvimento significativo de viscosidade com o aumento da temperatura, pois dessa forma, os grânulos ficam muito afastados. Os melhores resultados são observados em concentrações de 8%, pois nesta concentração, as interações intergranulares se intensificam, por conta do inchamento, causando formação significativa de viscosidade. Tanto a presença da amilose fora dos grânulos, devido a lixiviação, quanto o inchamento dos grânulos de amido tem participação na formação da viscosidade, apesar de o último apresentar papel mais expressivo. O inchamento dos grânulos de amido está relacionado com o conteúdo de amilopectina, enquanto o conteúdo de amilose age como inibidor deste processo. Com o aumento da temperatura, o enredamento das moléculas de amilose e amilopectina diminui, facilitando a penetração da água e a lixiviação da amilose. Com a diminuição do conteúdo de amilose nos grânulos, o inchamento aumenta, aumentando a viscosidade (LI *et al.*, 2008).

Assim como a diminuição da interação entre as moléculas de amilose e amilopectina causa aumento na viscosidade, um aumento na interação intragranular das cadeias de amido, pode aumentar a necessidade energética para a desintegração da estrutura granular e formação de pasta, diminuindo, conseqüentemente, viscosidade e aumentando a estabilidade da pasta (HUANG *et al.*, 2016). Curvas viscoamilográficas com perfis semelhantes ao encontrado no presente trabalho, foram encontradas por Huang *et al.*, (2016) ao modificar amido de batata doce através de HMT. Os autores discutem a possibilidade de os parâmetros relativamente altos de temperatura e baixos de umidade, terem levado ao rompimento parcial das cadeias moleculares do amido, e a uma posterior reorganização das moléculas rompidas, fortalecendo as interações intragranulares e reduzindo a viscosidade.

A viscosidade de pico está ligada ao poder de inchamento dos grânulos e sua capacidade de se ligar à água (WANG *et al.*, 2020). As amostras tratadas a 150 °C tiveram uma grande diminuição em suas viscosidades de pico, indicando menor capacidade de inchamento dos grânulos. Houve uma queda brusca da viscosidade final, "trough" e de pico nas amostras tratadas com 150 °C. Oh *et al.*, (2018) realizaram um estudo semelhante com amido de arroz e também evidenciaram maiores quedas na viscosidade para amidos tratados com temperatura de 150 °C. Os autores relatam

que o calor excessivo pode ter causado a ruptura das pontes de hidrogênio e clivagem ligações glicosídicas, o que pode ter levado à queda da viscosidade. A viscosidade de pico é atribuída à amilopectina, e tem relação com o poder de inchamento dos grânulos de amido. Já a viscosidade final é atribuída ao conteúdo de amilose (LU *et al.*, 2019).

A viscosidade de quebra (VQ) representa a estabilidade do amido diante a aplicação de tensão de cisalhamento e temperatura. Quanto menor o valor da viscosidade de quebra, maior a estabilidade do amido (PALABIYIK *et al.*, 2017). O valor apresentado pelo amido nativo de ervilha para viscosidade de quebra no presente estudo, foi de 20,5, o que demonstra uma alta estabilidade frente a tensão de cisalhamento e a temperatura. Palabiyik *et al.*, (2017) encontraram em seu estudo valores de viscosidade de quebra entre 790 e 3252, sendo o valor encontrado para o amido de ervilha de 2412. Liu *et al.*, (2015) encontraram valores de VQ variando de 504 a 891 para diferentes cultivares de ervilha. Lu *et al.*, (2019) encontraram valores entre 1003 e 1206 para VQ de amidos de ervilha extraídos por diferentes métodos.

Ainda que o valor de VQ para o amido de ervilha nativo tenha sido baixo, nos amidos tratados por DHT foi possível observar uma queda desse valor, indicando uma estabilidade ainda maior. Todas as amostras tratadas por DHT apresentaram diferença significativa da amostra nativa. Quando o valor de VQ é alto, indica que o amido é facilmente afetado pelo calor e agitação, demonstrando menor integridade dos grânulos de amido. Quanto maior a viscosidade do amido, maior a força de cisalhamento a qual os grânulos inchados são submetidos, o que faz com que haja maior desintegração dos grânulos e erosão da amilose. A maior resistência ao calor e ao cisalhamento é a razão pela qual baixos valores de VQ são desejáveis (KARAKELLE *et al.*, 2020). A amostra DHT 150-6 apresentou valor de VQ maior que os demais tratamentos, o que pode demonstrar menor integridade dos grânulos devido ao maior estresse térmico.

A temperatura de pasta (TP) pode ser um indicativo da dificuldade do amido gelatinizar, ou seja, quanto menor a temperatura de pasta, mais facilmente o amido é gelatinizado (GAO *et al.*, 2022). A temperatura de pasta é um fator importante a ser considerado em processos produtivos, pois impacta na energia necessária para o cozimento (PALABIYIK *et al.*, (2017). A temperatura de pasta medida para o amido nativo de ervilha foi de 78,77 °C. Liu *et al.*, (2015) encontrou valores entre 71,9 e 74,4 para amidos de ervilha de diferentes cultivares. Para os amidos tratados por DHT

exceto a amostra DHT 130-6, houve um aumento na temperatura de pasta em relação a amostra nativa. Já as amostras tratadas na temperatura de 150 °C não tiveram temperatura de pasta detectada pelo equipamento. A temperatura de pasta está relacionada com os conteúdos de amilose e amilopectina. Amidos com altos conteúdos de amilose tendem a ter altas temperaturas de pasta e resistência ao inchamento e absorção de água. Já os amidos com altos conteúdos de amilopectina tendem a ter menores temperaturas de pasta, pois a amilopectina apresenta maior facilidade na absorção de água (KARAKELLE *et al.*, 2020). Exceto as amostras DHT 110-2 e 110-6, todos os amidos modificados apresentaram aumento no seu conteúdo de amilose.

Não houve diferença significativa entre os tempos de pico das amostras, exceto pela amostra DHT 150-6, que teve uma diminuição no tempo de pico. O tempo de pico é o tempo no qual o amido atinge a viscosidade de pico (PALABIYIK *et al.*, 2017). O tempo de pico está relacionado com a capacidade do amido de se ligar com a água e a facilidade com a qual o grânulo se desintegra.

O valor de viscosidade de *setback* (VS) indica a tendência a retrogradação do amido. Quanto maior o valor, mais facilmente o amido sofre retrogradação (SUN, Y. *et al.*, 2021). O valor de *setback* para o amido de ervilha nativo foi de 570. (PALABIYIK *et al.*, 2017). encontraram para o amido de ervilha 1910, um valor muito mais alto que as outras fontes amiláceas pesquisadas, que variaram entre 543 e 728. Os valores de *setback* de todas as amostras de amido modificado diminuíram em comparação com o amido nativo, indicando uma diminuição na tendência à retrogradação e um aumento na estabilidade frente à sinérese. Foi reportado que a modificação por DHT é capaz de produzir amidos que formam géis mais fortes e com menor sinérese (CHIEREGATO MANIGLIA *et al.*, 2021).

5.5 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE AMILOSE

O resultado encontrado para o amido nativo está em concordância com os valores encontrados por Olagunju *et al.*, (2020) e Majeed *et al.*, (2018) que encontraram, respectivamente 25,95 e 31,08. Os resultados encontrados para o conteúdo de amilose estão relacionados na Tabela 4 abaixo. O amido tratado a 110 °C por duas horas, apresentou diminuição no conteúdo de amilose. Entretanto, com o aumento do tempo de tratamento para 4 horas, o conteúdo de amilose aumentou

novamente. Um comportamento semelhante pode ser observado nos amidos tratados a 130 e 150 °C. Além disso, há uma tendência de aumento do conteúdo de amilose com o aumento da temperatura de tratamento.

Tabela 4 - Valores de teor de amilose das amostras nativa e após tratamento por DHT

| Amostra | Teor de amilose |
|-----------|---------------------------|
| Nativo | 28,62 ⁱ ± 0,88 |
| DHT 110-2 | 19,18 ^g ± 0,81 |
| DHT 110-4 | 34,21 ^e ± 1,47 |
| DHT 110-6 | 28,24 ⁱ ± 1,43 |
| DHT 130-2 | 35,33 ^d ± 1,52 |
| DHT 130-4 | 38,99 ^b ± 1,50 |
| DHT 130-6 | 34,46 ^e ± 0,20 |
| DHT 150-2 | 38,83 ^b ± 1,58 |
| DHT 150-4 | 43,85 ^a ± 1,48 |
| DHT 150-6 | 37,25 ^c ± 0,41 |

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

Fonte: A autora.

Alguns autores consideram, para fins comerciais, amidos com mais de 26% de teor de amilose, amido de alta amilose (OH *et al.*, 2018). O amido nativo de ervilha apresentou 28,62% de amilose e todas as modificações, exceto pela amostra DHT 110-2, que diminuiu e DHT 110-6, para a qual não houve diferença significativa, mantiveram valores próximos ou maiores que o amido nativo. Amidos de alto teor de amilose, por conta de sua estrutura linear, são ótimos para produção de materiais termoplásticos, pois formam facilmente cristalitos e enredamentos, resultando em melhores propriedades mecânicas (YANG *et al.*, 2016). Além disso, esses amidos são conhecidos por apresentar resistência à digestão, sendo capazes de chegar ao

intestino grosso (OH *et al.*, 2018). Isso se dá por conta da sua estrutura, que os torna mais resistentes à ação enzimática (YANG *et al.*, 2016).

Os resultados mostram aumento significativo dos teores de amilose, exceto pela amostra DHT 110-2. O aumento do teor de amilose pode ser decorrência da degradação das cadeias lineares presentes nas ramificações da amilopectina (CORDEIRO *et al.*, 2018; GONÇALVES *et al.*, 2009). Gonçalves *et al.*, (2009) obtiveram aumento no teor de amilose em amido de batata-doce tratada com calor úmido em forno convencional. Um aumento no teor de amilose também foi detectado por Gonçalves *et al.*, (2018) ao tratar amido de banana verde com HMT. Z. Yang *et al.*, (2021) também observaram o aumento do teor de amilose em amido de fruta-pão através de HMT. Os autores especulam a hipótese de o calor ter causado o rompimento de ligações de hidrogênio entre amilose e amilopectina co-cristalizadas, aumentando a interação das moléculas de amilose com o iodo.

5.6 DIGESTIBILIDADE IN VITRO

Conforme demonstrado neste estudo, nutricionalmente o amido pode ser dividido em três categorias: RDS, SDS e RS, sendo estes dois últimos importantes industrialmente no que tange o desenvolvimento e produção de alimentos funcionais, uma vez que possibilitam liberação mais lenta de glicose no sangue e não elevam o índice glicêmico, respectivamente (ENGLYST, KINGMAN & CUMMINGS, 1992). As frações de RDS, SDS e RS do amido nativo e tratados por DHT foram tabelados e demonstrados na tabela 5 abaixo. De maneira geral, os amidos modificados por calor seco apresentaram significativas mudanças nos teores de amidos referente a sua digestibilidade. É notório que a modificação impacta a ação enzimática sobre o amido de ervilha usado no presente trabalho.

Tabela 5 - Conteúdo de RDS, SDS, RS das amostras de amido de ervilha nativo e após os tratamentos por DHT

| Amostra | RDS | SDS | RS |
|-------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|
| Nativo | 19,49 ^a ± 0,56 | 8,96 ^{cd} ± 0,68 | 71,55 ^c ± 0,35 |
| DHT 110-2 | 15,58 ^{bc} ± 0,85 | 5,03 ^d ± 1,46 | 79,40 ^b ± 1,07 |
| DHT 110-4 | 17,54 ^{ab} ± 1,97 | 11,64 ^{bc} ± 0,73 | 70,82 ^c ± 1,13 |
| DHT 110-6 | 13,50 ^c ± 0,70 | 12,94 ^{bc} ± 1,03 | 73,56 ^c ± 0,62 |
| DHT 130-2 | 4,81 ^d ± 0,29 | 8,86 ^{bc} ± 0,37 | 86,33 ^a ± 0,90 |
| DHT 130-4 | 17,44 ^{ab} ± 0,79 | 19,38 ^a ± 0,24 | 63,19 ^d ± 0,70 |
| DHT 130-6 * | 19,51 | 6,74 | 73,75 |
| DHT 150-2 | 13,16 ^c ± 0,20 | 6,22 ^{cd} ± 0,82 | 80,62 ^b ± 0,39 |
| DHT 150-4 | 4,89 ^d ± 0,26 | 8,57 ^{bc} ± 0,21 | 86,54 ^a ± 1,23 |
| DHT 150-6* | 29,22 | 1,24 | 69,54 |

RDS – amido de rápida digestão; SDS – amido de lenta digestão, RS – amido resistente. Os valores seguidos por letras diferentes na mesma coluna são significativamente diferentes pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). *Dados sem repetição.

Fonte: A autora.

Amido de ervilha, na sua forma nativa, já possui elevados teores de amido resistente (que resiste à digestão enzimática). Algumas pesquisas relatam teores de aproximadamente 52,2% no conteúdo da fração supracitada, na sua forma granular (LI; YUAN; AI, 2020). Neste estudo, valores elevados de fração RS foram encontrados para amido de ervilha (71,55%).

Amidos tratados com tratamento térmico por calor seco podem promover alterações significativas na fração de amido resistente, conforme demonstrado na tabela 5. As mudanças desta fração são mais significativas para amostras tratadas com 130-2, 150-2 e 150-4 com teores de aproximadamente 86,33%, 80,62% e 86,54%, respectivamente. Ainda, segundo este estudo a aplicação da modificação empregada pode levar a uma diminuição do conteúdo de amido de rápida digestão, com valores mais pronunciados em 130-2 (4,81%) e 150-4 (4,89%) em comparação com o amido nativo (19,49%).

Oh, Bae & Lee (2018) ao estudarem amido de arroz high amilose e modificá-lo por aquecimento a seco, verificaram uma diminuição do teor de RDS e aumento de RS. O conteúdo de RDS apresentou diminuição de 18% em comparação com o nativo. O conteúdo de SDS dos amidos pós tratamento foi reduzido em relação ao amido

nativo e o teor de RS aumentou através de DHT, porém diferenças significativas não foram observadas. De acordo com o mesmo autor, a sensibilidade e acessibilidade física é enfraquecida pela força de gel em vez da mudança da estrutura do amido submetido ao calor seco (OH; BAE; LEE, 2018). Fatores como sensibilidade das moléculas de amido à enzima α -amilase são cruciais e afetam a digestibilidade do amido, a sensibilidade pode estar correlacionada com a microestrutura que, por sua vez, é alterada durante tratamento por DHT (GE *et al.*, 2021; ZOU *et al.*, 2020). Portanto, as alterações nas frações de digestibilidade de amido de ervilha observadas neste estudo vão de acordo com dados de literatura. E, nota-se que, os tratamentos com 130 °C por 2 h e 150 °C por 4 h são mais efetivos para o aumento da fração de amido resistente dos amidos modificados.

6 CONCLUSÃO

A modificação por DHT foi capaz de alterar a digestibilidade e as propriedades tecnológicas do amido de ervilha. A estrutura do amido, no entanto, não sofreu alterações significativas. Tanto o padrão de cristalinidade quanto a cristalinidade relativa permaneceram inalteradas, indicando que as modificações ocorreram nas regiões amorfas dos grânulos.

Ao analisar as propriedades de pasta, podemos observar a queda da viscosidade à medida que o tempo de tratamento aumenta. Essa diminuição da viscosidade se acentua dramaticamente nos tratamentos a 150 °C. Os valores de viscosidade de quebra, que demonstra a habilidade do amido em resistir à tensão de cisalhamento e ao calor, são baixos para o amido nativo e diminuem ainda mais nos amidos modificados, mostrando que os tratamentos foram capazes de aumentar a estabilidade do amido de ervilha. Os amidos tratados também apresentaram diminuição dos valores de “*setback*”, o que demonstra diminuição na tendência de retrogradar e maior estabilidade frente a sinérese.

Com relação às propriedades térmicas do amido, houve aumento na temperatura de conclusão de gelatinização e uma tendência de diminuição da amplitude de temperatura do evento de gelatinização, indicando a presença de cristais mais homogêneos e mais estáveis. Também houve uma tendência de diminuição da entalpia de gelatinização, que sugere que apesar de um maior grau de ordenação das dupla-hélices, houve uma diminuição no conteúdo das mesmas. Essas características sugerem um menor grau de inchamento dos grânulos e menor lixiviação da amilose, características desejáveis para produção de massas secas, como macarrão.

Quanto à digestibilidade, fica claro que as modificações têm efeito sobre a ação enzimática no amido de ervilha. O amido nativo apresenta um alto conteúdo de amido resistente, ainda assim as modificações foram capazes de aumentar o conteúdo de amido resistente e diminuir o conteúdo de amido de rápida digestão.

O DHT, além de ser uma técnica de modificação sustentável e segura, foi capaz de melhorar as propriedades tecnológicas do amido de ervilha. O tratamento conferiu características desejáveis para aplicações em formulações alimentícias e, ao mesmo tempo, aumentando o teor de amido resistente. Isso torna o amido modificado de ervilha propício para aplicação em alimentos funcionais, que podem trazer benefícios à saúde de quem consome. Ainda é necessária uma investigação mais

profunda das alterações que o DHT causa no amido de ervilha, avaliando, por exemplo, as alterações na distribuição das cadeias de amido, propriedades de solubilidade e inchamento dos grânulos e peso molecular, para maior compreensão do fenômeno ocorrido. Além disso, como perspectivas futuras, ficam o estudo da correlação entre essas propriedades e a aplicação do amido modificado em produtos alimentícios.

REFERÊNCIAS

- AALIYA, B. et al. Effect of Thermal Pretreatments on Phosphorylation of *Corypha umbraculifera* L. Stem Pith Starch: A Comparative Study Using Dry-Heat, Heat-Moisture and Autoclave Treatments. **Polymers**, 2021.
- AI, Y.; JANE, J. L. Gelatinization and rheological properties of starch. **Starch/Staerke**, v. 67, n. 3–4, p. 213–224, 2015.
- ALI, S.; SINGH, B.; SHARMA, S. Effect of processing temperature on morphology, crystallinity, functional properties, and in vitro digestibility of extruded corn and potatostarches. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 44, n. 7, p. e14531, 2020.
- APRYIANTO, A.; COMPART, J.; FETTKE, J. A review of starch, a unique biopolymer – Structure, metabolism and *in planta* modifications, **Plant Science**, v. 318, p. 111223, 2022.
- BARRETI, B. R. V. **Avaliação da digestibilidade in vitro, propriedades estruturais, térmicas e de pasta dos amidos de milho modificados por heat-moisture treatment (HMT) com adição de ácidos orgânicos** Universidade Estadual de Ponta Grossa, 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.
- BERTOFT, E. Understanding starch structure: Recent progress. **Agronomy**, v. 7, n. 3, 2017.
- BET, C. D. et al. Organic amaranth starch: A study of its technological properties after heat-moisture treatment. **Food Chemistry**, v. 264, n. January, p. 435–442, 2018.
- CARPENTER, M. A. et al. Association mapping of starch chain length distribution and amylose content in pea (*Pisum sativum* L.) using carbohydrate metabolism candidate genes. **BMC Plant Biology**, v. 17, n. 1, p. 1–23, 2017.
- CHANDANASREE, D.; GUL, K.; RIAR, C.S. Effect of hydrocolloids and dry heat modification on physicochemical, thermal, pasting and morphological characteristics of cassava (*Manihot esculenta*) starch. **Food Hydrocolloids**, v. 52, p. 175-182, 2016.
- CHEN, Q. et al. Recent progress in chemical modification of starch and its applications. **RSC Advances**, 2015.
- CHIEREGATO MANIGLIA, B. et al. Thermal technologies to enhance starch performance and starchy products. **Current Opinion in Food Science**, v. 40, p. 72–80, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2021.01.005>. Acesso em: 5 de maio de 2022

CORDEIRO, M. J. M. et al. The impact of heat-moisture treatment on the properties of *Musaparadisiaca* L. starch and optimization of process variables. **Food Technology and Biotechnology**, v. 56, n. 4, p. 506, 2018.

DEMIATE, I. M. et al. Physicochemical characterization of starches from dry beans cultivated in Brazil. **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 812–820, 2016.

DENARDIN, C. C.; DA SILVA, L.P. Starch granules structure and its regards with physicochemical properties. **Ciência Rural**. v. 39. p. 945-954, 2009.

DONMEZ, D.; PINHO, L.; PATEL, B.; DESAM, P.; CAMPANELLA, O. H. Characterization of starch–water interactions and their effects on two key functional properties: starch gelatinization and retrogradation. **Current Opinion in Food Science**, v. 39, p. 103–109, 2021. Elsevier Ltd. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2020.12.018>. Acesso em: 5 de maio de 2022

ENGLYST, H. N.; KINGMAN, S. M.; CUMMINGS, J. H. Classification and measurement of nutritionally important starch fractions. **European Journal of Clinical Nutrition**, v. 46, Suppl 2, n. July, p. S33-50, 1992.

GAO, L. et al. Structural and physicochemical properties of pea starch affected by germination treatment. **Food Hydrocolloids**, v. 124, n. PA, p. 107303, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.107303>. Acesso em: 5 de maio de 2022

GONÇALVES, Maria Flávia Vaz et al. Tratamento térmico do amido de batata-doce (*Ipomoea batatas* L.) sob baixa umidade em micro-ondas. **Food Science and Technology**, v.29, p. 270-276, 2009.

GU, F.; GONG, B.; GILBERT, R. G.; YU, W.; LI, E.; LI, C. Relations between changes in starch molecular fine structure and in thermal properties during rice grain storage. **Food Chemistry**, v. 295, n. November 2018, p. 484–492, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.05.168>. Acesso em: 6 de maio de 2022

HUANG, T. et al. Effect of repeated heat-moisture treatments on digestibility, physicochemical and structural properties of sweet potato starch. **Food Hydrocolloids**, v. 54, p. 202-210, 2016.

IBGE, **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pesquisa/14/10271>>

ITO, V. C. et al. Physicochemical, Thermal, Crystallographic, and Morphological Properties of Biodynamic Black Rice Starch, and of Residual Fractions From Aqueous Extraction. **Starch/Stärke**, v. 70, n. 11–12, p. 1–7, 2018.

KARAKELLE, B. et al. Effect of process conditions and amylose/amylopectin ratio on the pasting behavior of maize starch: A modeling approach. **Journal of Cereal Science**, v. 94, n. February, p. 102998, 2020. Elsevier Ltd. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2020.102998>. Acesso em:

- LACERDA, L. G. et al. The effects of heat-moisture treatment on avocado starch granules. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 120, n. 1, p. 387–393, 2014.
- LEI, N. et al. Effect of dry heating treatment on multi-levels of structure and physicochemical properties of maize starch: A thermodynamic study. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 147, p. 109–116, 2020. Elsevier B.V. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.060>. Acesso em:
- LEITE, T. S. et al. High pressure processing (HPP) of pea starch: Effect on the gelatinization properties. **LWT - Food Science and Technology**, v. 76, p. 361–369, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2016.07.036>. Acesso em:
- LI, C.; GONG, B. Insights into chain-length distributions of amylopectin and amylose molecules on the gelatinization property of rice starches. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 155, p. 721–729, 2020.. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.006>. Acesso em:
- LI, Y. et al. Structure-viscosity relationships for starches from different rice varieties during heating. **Food Chemistry**, v. 106, n. 3, p. 1105-1112, 2008.
- LI, L. et al. Characteristics of pea, lentil and faba bean starches isolated from air-classified flours in comparison with commercial starches. **Food Chemistry**, v. 276, p. 599–607, 2019. Elsevier. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.10.064>. Acesso em:
- LI, L.; YUAN, T. Z.; AI, Y. Development, structure and *in vitro* digestibility of type 3 resistant starch from acid-thinned and debranched pea and normal maize starches, **Food Chemistry**, v. 318, p. 126485, 2020.
- LIMA, D. C. et al. Dual-process of starch modification: Combining ozone and dry heating treatments to modify cassava starch structure and functionality. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 167, p. 894–905, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.11.046>.
- LIU, C.; WANG, SHUJUN; COPELAND, L.; WANG, SHUO. Physicochemical properties and *in vitro* digestibility of starches from field peas grown in China. **LWT - Food Science and Technology**, v. 64, n. 2, p. 829–836, 2015. Elsevier Ltd. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2015.06.060>.
- LU, Z. H.; DONNER, E.; LIU, Q. The Effect of Various Extracting Agents on the Physicochemical and Nutritional Properties of Pea Starch. **Starch/Staerke**, v. 71, n. 11–12, p. 1–9, 2019.
- MAGALLANES-CRUZ, P. A.; FLORES-SILVA, P. C.; BELLO-PEREZ, L. A. Starch Structure Influences Its Digestibility: A Review. **Journal of Food Science**, v. 82, n. 9, p. 2016–2023, 2017.
- MAJEED, T.; WANI, I. A.; HAMDANI, A. M.; BHAT, N. A. Effect of sonication and γ -irradiation on the properties of pea (*Pisum sativum*) and vetch (*Vicia villosa*) starches:

A comparative study. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 114, p. 1144–1150, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.04.015>.

MANIGLIA, B. C. et al. Starch modification through environmentally friendly alternatives: a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 61, n. 15, p. 2482–2505, 2021. Taylor & Francis. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10408398.2020.1778633>.

OH, I. K.; BAE, I. Y.; LEE, H. G. Effect of dry heat treatment on physical property and in vitro starch digestibility of high amylose rice starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 108, p. 568–575, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.11.180>.

OLAGUNJU, A. I. et al. Influence of acetylation on physicochemical and morphological characteristics of pigeon pea starch. **Food Hydrocolloids**, v. 100, p. 105424, 2020.

PALABIYIK, İ. et al. A modeling approach in the interpretation of starch pasting properties. **Journal of Cereal Science**, v. 74, p. 272–278, 2017.

PIECYK, M. et al. Effect of hydrothermal modifications on properties and digestibility of grass pea starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 118, p. 2113–2120, 2018.

POLESI, L. F. et al. Physicochemical and structural characteristics of rice starch modified by irradiation. **Food Chemistry**, 191, p. 59–66, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.03.055>

RATNAYAKE, W. S. et al. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of starches from four field pea (*Pisum sativum* L.) cultivars. **Food Chemistry**, v. 74, n. 2, p. 189–202, 2001.

RATNAYAKE, W. S.; HOOVER, R.; WARKENTIN, T. Pea starch: Composition, structure and properties - A review. **Starch/Stärke**, v. 54, n. 6, p. 217–234, 2002.

RODRIGUEZ-GARCIA, M. E. et al. Crystalline structures of the main components of starch, **Current Opinion in Food Science**, v. 37, p. 107-111, 2021.

SANDEEP, S. et al. Relationship of granule size distribution and amylopectin structure with pasting, thermal, and retrogradation properties in wheat starch. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 2, p. 1180–1188, 2010. <https://doi.org/10.1021/jf902753f>

SEGUCHI, M. Oil-binding ability of heat-treated wheat starch. **Cereal Chemistry**, v. 61, p. 248–50, 1984.

SEGUCHI, M.; YAMADA, Y. Hydrophobic character of heat-treated wheat starch. **Cereal Chemistry**. v. 65, p. 375–76, 1988.

SHARMA, S.; SINGH, N.; SINGH, B. Effect of extrusion on morphology, structural, functional properties and in vitro digestibility of corn, field pea and kidney bean starches. **Starch/Staerke**, v. 67, n. 9–10, p. 721–728, 2015.

SHI, M. et al. Preparation, physicochemical properties, and in vitro digestibility of cross-linked resistant starch from pea starch. **Starch/Staerke**, v. 65, n. 11–12, p. 947–953, 2013.

SINGH, J.; DARTOIS, A.; KAUR, L. Starch digestibility in food matrix: a review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 21, n. 4, p. 168–180, 2010. Elsevier Ltd. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2009.12.001>.

SOLAESA, Á. G. et al. Dry-heat treatment vs. heat-moisture treatment assisted by microwave radiation: Techno-functional and rheological modifications of rice flour. **Lwt**, v. 141, 2021.

DE SOUZA GOMES, D. **Caracterização física, físico-química e reológica da farinha de ervilha e sua influência na elaboração de muffins**. Universidade Federal Do Paraná, 2018.

DE SOUZA GOMES, D. et al. Thermal, pasting properties and morphological characterization of pea starch (*Pisum sativum* L.), rice starch (*Oryza sativa*) and arracacha starch (*Arracacia xanthorrhiza*) blends, established by simplex-centroid design. **Thermochimica Acta**, v. 662, n. December 2017, p. 90–99, 2018. Elsevier. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.02.011>.

SUN, X. et al. Understanding the granule, growth ring, blocklets, crystalline and molecular structure of normal and waxy wheat A- and B- starch granules. **Food Hydrocolloids**, v. 121, n. April, p. 107034, 2021. Elsevier Ltd. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.107034>.

SUN, Y. et al. Gelatinization, pasting, and rheological properties of pea starch in alcohol solution. **Food Hydrocolloids**, v. 112, n. May 2020, p. 106331, 2021. Elsevier Ltd. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106331>.

TAGLIAPIETRA, B. L. et al. Non-conventional starch sources. **Current Opinion in Food Science**, v. 39, p. 93–102, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2020.11.011>

TALAB, H. A. Starch-protein extraction and separation it from green pea. **European Online Journal of Natural and Social Sciences**, v. 5, n. 4, p. 1012–1017, 2016. Disponível em: <http://www.european-science.com>.

WANG, S.; COPELAND, L. Effect of alkali treatment on structure and function of pea starch granules. **Food Chemistry**, v. 135, n. 3, p. 1635–1642, 2012. Elsevier Ltd. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.06.003>.

WANG, L. et al. Structure and properties of soft rice starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 157, p. 10–16, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.138>

WANI, I. A. et al. Isolation, composition, and physicochemical properties of starch from legumes: A review. **Starch/Staerke**, v. 68, n. 9–10, p. 834–845, 2016.

YANG, J. et al. Understanding the structural features of high-amylose maize starch through hydrothermal treatment. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 84, 268–274, 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.12.033>

YANG, Z. et al. Influence of moisture and amylose on the physicochemical properties of rice starch during heat treatment. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 168, 656–662, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.11.122>

ZHANG, B.; ZHANG, Q.; WU, H.; SU, C.; GE, X.; SHEN, H.; HAN, L.; YU, X.; LI, W. The influence of repeated versus continuous dry-heating on the performance of wheat starch with different amylose content. **LWT - Food Science and Technology**, v. 136, n. P2, p. 110380, 2021. Elsevier Ltd. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110380>.

ZHOU, D. et al. Structural characteristics and physicochemical properties of field pea starch modified by physical, enzymatic, and acid treatments. **Food Hydrocolloids**, v. 93, n. June 2018, p. 386–394, 2019. Elsevier Ltd. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.02.048>.

ZHOU, W. et al. The impacts of particle size on starch structural characteristics and oil-binding ability of rice flour subjected to dry heating treatment. **Carbohydrate polymers**, v. 223, p.115053-115053, 2019.

ZOU, J. et al. Impact of continuous and repeated dry heating treatments on the physicochemical and structural properties of waxy corn starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 135, p. 379–385, 2019. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.05.147>.