



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA – UESB
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
CIÊNCIA DE ALIMENTOS



MARIA JOSÉ MISSÃO CORDEIRO SANTOS

**Amido de banana-da-terra verde (*Musa paradisíaca* L.) nativo e modificado:
digestibilidade *in vitro*, propriedades físico-químicas, reológicas e térmicas**

ITAPETINGA

ABRIL/2017

MARIA JOSÉ MISSÃO CORDEIRO SANTOS

**Amido de banana-da-terra verde (*Musa paradisíaca* L.) nativo e modificado:
digestibilidade *in vitro*, propriedades físico-químicas, reológicas e térmicas**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - UESB, como parte integrante das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, área de concentração em Ciências de Alimentos, para obtenção do título de “Mestre”.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a. Cristiane Martins Veloso

Co-orientadores: Prof.^a. Dr.^a. Renata Cristina F. Bonomo

Prof. Dr. Leandro Soares Santos

ITAPETINGA

ABRIL/2017

634.7 Santos, Maria José Missão Cordeiro
S236a Amido de banana-da-terra verde (*Musa paradisiaca* L.) nativo e modificado: digestibilidade *in vitro*, propriedades físico-químicas, reológicas e térmicas. / Maria José Missão Cordeiro Santos. - Itapetinga: UESB, 2017.
96p.

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - UESB, como parte integrante das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, área de concentração em Ciências de Alimentos, para obtenção do título de “Mestre”. Sob a orientação da Profª. D.Sc. Cristiane Martins Veloso e coorientação da Profª. D.Sc. Renata Cristina F. Bonomo e Prof. D.Sc. Leandro Soares Santos.

1. Banana verde - Amido resistente. 2. Banana verde – Amido nativo modificada. 3. Amido – Propriedades - Digestibilidade. I. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos. II. Veloso, Cristiane Martins. III. Bonomo, Renata Cristina F.. IV. Santos, Leandro Soares. V. Título.

CDD(21): **634.7**

Catálogo na fonte:

Adalice Gustavo da Silva – CRB/5-535
Bibliotecária – UESB – Campus de Itapetinga-BA

Índice Sistemático para Desdobramento por Assunto:

1. Banana verde - Amido resistente
2. Banana verde – Amido nativo
3. Amido – Propriedades - Digestibilidade



Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia
Programa de Pós-Graduação
Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos



Áreas de Concentração: Engenharia de Alimentos
Ciência de Alimentos

DECLARAÇÃO DE APROVAÇÃO

Título: AMIDO DE BANANA-DA-TERRA VERDE (MUSA PARADISIACA L.)
NATIVO E MODIFICADA: DIGESTIBILIDADE *IN VITRO*, PROPRIEDADES
FÍSICO-QUÍMICAS, REOLÓGICAS E TÉRMICAS.

Autor (a): MARIA JOSÉ MISSÃO CORDEIRO SANTOS

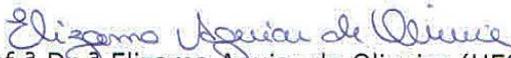
Orientador (a): Prof.^a Dr.^a Cristiane Martins Veloso

Coorientadores: Prof.^a Dr.^a Renata Cristina Ferreira Bonomo
Prof.^o Dr. Leandro Soares Santos

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de **MESTRE
EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE ALIMENTOS, ÁREA DE
CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIA DE ALIMENTOS**, pela Banca
Examinadora.


Prof.^a Dr.^a Cristiane Martins Veloso (UESB)


Prof.^o Dr. Rafael da Costa Ilhéu Fontan (UESB)


Prof.^a Dr.^a Elizama Aguiar de Oliveira (UESC)

Itapetinga-BA, 22 de fevereiro de 2017.

“Senti que podia...”

(Clarice Lispector)

À Deus, toda honra e toda glória

Aos meus familiares por acreditarem em mim, mesmo quando eu duvidava

Aos amigos que fizeram parte desta jornada, tornando-a menos árdua

Dedico.

AGRADECIMENTO

Ao meu Deus pelo dom da vida, pela possibilidade de recomeçar a cada dia, por fazer-me acreditar que era capaz, mesmo quando as barreiras pareciam intransponíveis. Obrigada Pai pela proteção e cuidado constante, sei que suas mãos me trouxeram até aqui.

A Alexandre e Maria Luisa, esposo e filha amados, obrigada pelo apoio e incentivo, pela força nos momentos de fraqueza. Vocês são a razão desta conquista.

A minha mãe, irmãs, sobrinhos, cunhados, obrigada por acreditarem em mim, por se alegrarem comigo a cada conquista, a vocês meu eterno amor e gratidão.

A minha orientadora, professora Dr^a. Cristiane Veloso que se propôs a me orientar e o fez com carinho e força nos momentos e na medida necessária. Obrigada pela confiança e dedicação depositadas, pela paciência que sei, por vezes foi necessária. A você minha admiração, carinho e respeito.

Aos meus mestres, em especial ao professor DSc. Leandro Soares que me fez acreditar que conseguiria, mesmo quando parecia impossível. Obrigada pela ajuda disponibilizada sempre que solicitada. A você minha admiração e respeito.

À professora DSc. Renata Bonomo, pela Co-orientação e confiança em buscar novos rumos para o desenvolvimento do projeto.

A todos os colegas do Laboratório de Engenharia de Processos (LEP) pela ajuda e apoio sempre que solicitado, meu muito obrigada.

Aos colegas do Laboratório de Fisiologia Animal (LAFa) em especial a George agradeço pela confiança e apoio dispensados.

Aos amigos do Laboratório de aproveitamento de resíduos e subprodutos - LabDarsa (Goiânia) ao professor Mércio Calieri pelo apoio, a Aline, Aryane, Bruna e Carol, pela ajuda na execução das atividades, apoio na busca pelos equipamentos e vidrarias necessárias para desenvolvimento de cada metodologia e, sobretudo pelo carinho para suporta a saudade de casa. Agradeço imensamente a cada um de vocês, pois foram parte importante neste processo.

Às colegas e agora amigas, Mylena Junqueira, Jéssica Ribeiro, Larissa Kauli e Valdirene Rodrigues pois nada disso seria possível sem o apoio, a amizade e a ajuda de cada uma de vocês. Quero tê-las sempre por perto.

A Carolina Amaral, pelo auxílio na realização das atividades e pelas palavras de incentivo nos momentos incertos, meu muito obrigada.

A Rosilaine Barbosa, minha amiga de sempre, sem você este momento não seria possível. Você sempre se fez presente, disponível e solícita, agradeço e espero vê-la realizando grandes feitos em sua vida.

À Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos por ter possibilitado o desenvolvimento deste trabalho.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudos.

Aos integrantes da banca examinadora, honrosa ajuda e pela contribuição com esse trabalho.

A todos que direta ou indiretamente contribuiu para que esta conquista fosse alcançada.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
I. REFERENCIAL TEÓRICO	01
1. INTRODUÇÃO	01
2. REVISÃO DE LITERATURA	03
2.1 Amido e suas propriedades funcionais/nutricionais	03
2.2.1 Amido Resistente	05
2.2 Modificações do amido native	07
2.3 Propriedades do Amido	08
2.3.1 Gelatinização e retrogradação do amido	08
2.3.2 Propriedade de pasta	10
2.3.3 Propriedades térmicas	11
2.3.4 Propriedades Tecnológicas	13
2.4 Banana-da-terra (<i>Musa paradisiaca</i> L.)	14
II. OBJETIVOS GERAIS	16
III. MATERIAL E MÉTODOS	17
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
V. CONCLUSÃO	72
VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Modelo da estrutura interna do grânulo de amido com a visualização dos anéis de crescimento e centro ou hilum.	03
Figura 2.	a) Estrutura da amilose (α 1-4). b) Estrutura da amilopectina (α 1-4 e α 1-6).	04
Figura 3.	Grânulos de amido em suspensão, em processos térmicos.	09
Figura 4.	Representação esquemática da retrogradação do	09
Figura 5.	Curva viscoamilográfica típica obtida pelo Rapid Visco Analyser – RVA, mostrando os parâmetros comumente avaliados.	11
Figura 6.	Termograma gerado de Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC, compreendendo os pontos analisados.	12
Figura 7.	Reação química envolvida na reticulação com STMP.	18
Figura 8.	Fluxograma da preparação do amido reticulado.	18
Figura 9.	Fotomicrografia dos grânulos de amido nativo, obtidos por Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.	32
Figura 10.	Fotomicrografia dos grânulos de amido de banana-da-terra verdes, extraído com e sem antioxidante, obtidos por Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.	33
Figura 11.	Padrão de difração de Raio X e cristalinidade de amido nativo de banana-da-terra verde.	35
Figura 12.	FTIR de amido nativo de banana-da-terra verde.	36
Figura 13.	Perfil viscoamilográfico da suspensão de amido nativo, obtido pelo Rápido Visco Analisador – RVA.	37
Figura 14.	Termograma do amido nativo de banana-da-terra verde, obtido pelo Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC.	38
Figura 15.	Fotomicrografia dos grânulos de amidos de banana-da-terra verde modificados pelo TTBU, obtidos pelo Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.	39
Figura 16.	Gráfico do teor de Amilose aparente dos amidos modificados hidrotermicamente.	41
Figura 17.	Gráfico de Índice de absorção de água - IAA de amidos modificados hidrotermicamente.	43

Figura 18.	Gráfico de Poder de inchamento – PI de amidos modificados hidrotermicamente.	44
Figura 19.	Gráfico de Índice de Solubilidade – IS de amidos modificados hidrotermicamente.	44
Figura 20.	Padrão de difração de Raios X e cristalinidade relativa de amidos modificados hidrotermicamente.	45
Figura 21.	FTIR de amidos fisicamente pelo TTBU (amostras obtidas no ponto centra).	46
Figura 22.	Gráfico experimental do perfil de viscosidade de amidos de banana-da-terra verde (amostras F1; F8; F12 e nativo).	47
Figura 23.	Viscosidade Máxima de amidos modificado pelo TTBU, obtida da análise das propriedades de pasta por RVA.	49
Figura 24.	Temperatura de Pasta de amidos modificado pelo TTBU, obtida da análise das propriedades de pasta por RVA.	51
Figura 25.	Viscosidade Final de amidos modificado pelo TTBU, obtida da análise das propriedades de pasta por RVA.	52
Figura 26.	Tendência a Retrogradação de amidos modificado pelo TTBU, obtida da análise das propriedades de pasta por RVA.	52
Figura 27.	Curva DSC dos dados experimentais de amostras de amidos modificado pelo TTBU.	53
Figura 28.	Temperatura Inicial de amostras de amidos modificado pelo TTBU, obtidas na análise térmica por DSC.	55
Figura 29.	Temperatura de Pasta de amostras de amidos modificado pelo TTBU, obtidas na análise térmica por DSC.	56
Figura 30.	Temperatura Final de amostras de amidos modificado pelo TTBU, obtidas na análise térmica por DSC.	57
Figura 31.	Entalpia da gelatinização (ΔH ou área) de amostras de amidos modificado pelo TTBU, obtidas na análise térmica por DSC.	58
Figura 32.	Digestibilidade <i>in vitro</i> - amido Não Resistente –ANR, de amidos modificado pelo TTBU.	59
Figura 33.	Fotomicrografia dos grânulos de amidos de banana-da-terra verde modificados por reticulação em diferentes concentrações de STMP, obtidos pelo Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.	60

Figura 34. Padrão de difração de Raios X e cristalinidade relativa de amidos modificados por reticulação.	61
Figura 35. FTIR de amidos de banana-da-terra verde, modificados quimicamente.	61
Figura 36. Grupos carboxílicos de amidos de banana-da-terra verde, modificados quimicamente.	63
Figura 37. Gráfico do teor de Amilose aparente de amidos reticulados	65
Figura 38. Gráfico do Índice de absorção de água - IAA de amidos reticulados.	66
Figura 39. Gráfico do Poder de inchamento – PI de amidos reticulados.	66
Figura 40. Gráfico do Índice de Solubilidade – IS de amidos reticulados	67
Figura 41. Perfil viscoamilográfico dos amidos de banana-da-terra verde, modificados quimicamente.	68
Figura 42. Perfis endotérmicos gerados pelo DSC para amidos reticulados com STMP, em diferentes concentrações.	69
Figura 43. Digestibilidade <i>in vitro</i> - amido Não Resistente –ANR, para amidos reticulados com STMP, em diferentes concentrações.	71

LISTA DE TABELA

Tabela 1.	DCCR do experimento	28
Tabela 2.	Rendimento e caracterização química de amidos de bananas da terra (<i>Musa paradisiaca</i> L.) empregando diferentes metodologias de extração.	29
Tabela 3.	Resultados experimentais quanto as propriedades tecnológicas, de pasta, análise térmica, digestibilidade <i>in vitro</i> , Grupos carbonila e carboxila do amido nativo.	34
Tabela 4.	Resultados experimentais para análise térmica dos amidos reticulados em diferentes concentrações de STMP.	69

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AR	Amido Resistente
pH	Potencial Hidrogeniônico
TTBU	Tratamento Térmico com Baixa Umidade
µm	Micrómetro
α	<i>Alfa</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
AGCC	Ácido Graxo de Cadeia Curta
STMP	Trimetafosfato de Sódio
ECH	Epicloridrina
RVA	Rápido Visco Analisador
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
PI	Poder de Inchamento
IS	Índice de Solubilidade
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
AA	Ácido ascórbico
BS	Bissulfito de sódio
HA	Hidróxido de amônia
CLS	<i>Cross Linked</i>
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
AOAC	Association Official Analytical Chemists
IAA	Índice de Absorção em água
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
ATR	Reflectância Total Atenuada
ANR	Amido Não Resistente
AMG	Amiloglucosidase
GOPOD	Reagente Glicose oxidase/peroxidase
DRX	Difração de raio X
cP	Centipoise

SANTOS, Maria José Missão Cordeiro, Fevereiro de 2017. **AMIDO DE BANANA-DA-TERRA VERDE (*MUSA PARADISIACA L.*) NATIVO E MODIFICADO: DIGESTIBILIDADE *IN VITRO*, PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, REOLÓGICAS E TÉRMICAS.** Itapetinga, BA: UESB, 2017. 96 p. (Dissertação – Mestrado em Engenharia e ciência de Alimentos – Área de Concentração em Ciência de Alimentos)*.

RESUMO

A estabilidade de amidos a condições de processamento como altas temperaturas e taxa de cisalhamento pode ser melhorada modificando-se a estrutura do grânulo, através de processos químicos e/ou físicos. Assim, objetivou-se neste trabalho caracterizar o amido de banana-da-terra verde (*Musa paradisiaca L.*), extraído utilizando hidróxido de amônia (HA) como antioxidante, e avaliar suas propriedades após os processos de modificação química, utilizando trimetafosfato de sódio (STMP) como agente reticulante e física, através do tratamento térmico em baixa umidade (TTBU). O trabalho consistiu na determinação da composição química, análise do amido não resistente (ANR) e resistente (AR); índice de Absorção de água (IAA); poder de inchamento (PI) e índice de solubilidade (IS); difração de Raio X (DRX); determinação das propriedades de pasta por RVA; análise térmica por DSC; observação dos grânulos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e determinação do conteúdo de grupos carbonila e carboxila para os amidos modificados quimicamente. Para analisar o efeito combinado das variáveis do processo sobre as modificações físicas do amido, foram consideradas como variáveis independentes o tempo (h), umidade (%) e a temperatura (°C) empregadas, utilizando um delineamento do tipo composto central rotacional (DCCR) com cinco repetições no ponto central. O rendimento na extração foi de 19,4%, com 90,11% de amido total; 53,7% de amilose aparente; 11,46% de umidade e soma dos demais constituintes (cinzas, proteína, lipídeo) <1%. O TTBU afetou a morfologia do grânulo quando utilizando maiores teores de umidade e temperaturas na modificação. Os padrões de difração de Raio X do tipo A e B foram observados nos amidos nativo e modificados. A modificação física propiciou aumento no IAA, no teor de amilose aparente, da temperatura de pasta e tendência a retrogradação, e menor IS, PI e viscosidade máxima, sendo observada elevação na temperatura inicial, na temperatura de pasta, temperatura final e menor valor para entalpia de gelatinização. Os valores de AR e ANR foram influenciados pelos fatores temperatura e umidade empregados no TTBU. O tratamento químico não alterou a morfologia dos grânulos, o grau de cristalinidade e nos espectros de FTIR dos amidos reticulados. Com a utilização da reticulação, houve queda nos grupos carboxilas e carbonila, menor viscosidade máxima, tendência a retrogradação, teor de amilose e PI, não sendo observadas alterações para os demais parâmetros analisados.

PALAVRAS CHAVE: banana verde; digestibilidade; amido resistente; modificação.

*Orientador: Cristiane Martins veloso, D.Sc., UESB

SANTOS, Maria José Missão Cordeiro, February 2017. GREEN BANANA-DA-LAND STARCH (*MUSA PARADISIACA* L.) NATIVE AND MODIFIED: IN VITRO DIGESTIBILITY, PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES, REOLOGICAL AND THERMAL. Itapetinga, BA: UESB, 2017. 96 p. (Dissertation - MSc in Food Science and Engineering - Area of Concentration in Food Science)*.

SUMMARY

The Stability of starches at processing conditions such as high temperatures and rate of shear can be improved by modifying the structure of the granule by chemical and / or physical processes. The objective of this work was to characterize green banana starch (*Musa paradisíaca* L.), extracted using ammonium hydroxide (HA) as an antioxidant, and to evaluate its properties after the chemical modification processes, using sodium trimetaphosphate (STMP) as a crosslinking and physical agent by low temperature heat treatment (TTBU). The work consisted of determination of the chemical composition, analysis of amylose starch (ANR) and resistant starch (AR); Water Absorption Index (IAA); Swelling power (PI) and solubility index (IS); X-ray diffraction (XRD); Determination of pulp properties by RVA; Thermal analysis by DSC; Observation of the granules by scanning electron microscopy (SEM) and determination of the content of carbonyl and carboxyl groups for the chemically modified starches. In order to analyze the combined effect of the process variables on the physical modifications of the starch, the time (h), humidity (%) and temperature (°C) were used as independent variables using a central rotational compound type (DCCR) With five replicates at the center point. The extraction yield was 19.4%, with 90.11% total starch; 53.7% apparent amylose; 11.46% of humidity and sum of the other constituents (ashes, protein, lipid) <1%. The TTBU affected the morphology of the granule when using higher moisture contents and temperatures in the modification. X-ray diffraction patterns of type A and B were observed in the native and modified starches. The physical modification resulted in increase in IAA, apparent amylose content, pulp temperature and tendency to retrograde, and lower IS, PI and maximum viscosity, being observed elevation in initial temperature, pulp temperature, final temperature and lower value for Enthalpy of gelatinization. The values of RA and ANR were influenced by the temperature and humidity factors used in the TTBU. The chemical treatment did not alter the morphology of the granules, the degree of crystallinity and the FTIR spectra of the crosslinked starches. With the use of crosslinking, there was a decrease in carboxyl and carbonyl groups, lower maximum viscosity, tendency to retrograde, amylose and PI content, and no changes were observed for the other parameters analyzed.

KEY WORDS: Green banana; digestibility; resistant starch; modification

*Orientador: Cristiane Martins veloso, D.Sc., UESB

I. REFERENCIAL TEÓRICO

1 INTRODUÇÃO

Carboidratos são a maior fonte de energia da dieta humana, sendo o amido o mais consumido. O mesmo é extraído de partes comestíveis de cereais, tubérculos, raízes e rizomas. E, quando não sofrem alterações, são denominados de amidos nativos (ALVES et al., 2015). É a reserva alimentar predominante das plantas, fornecendo cerca de 70% a 80% da energia calórica consumida no mundo, sendo, o mesmo e seus hidrolisados, a maior parte dos carboidratos digeríveis da dieta humana (FENNEMA et al., 2010; CAMPOS et al., 2014). Nutricionalmente o amido pode ser classificado como glicêmico ou resistente. Com o amido glicêmico ocorre a degradação da glicose por enzimas no trato digestivo, enquanto que com o amido resistente (AR) a fração do amido e/ou produto da sua degradação não são digeridos pelas enzimas digestivas humanas de indivíduos saudáveis. Estudos têm demonstrado funções fisiológicas similares às fibras alimentares e probióticos (WALTER et al., 2005; FENNEMA et al., 2010; WANG et al., 2014).

O que diferencia o amido da maioria dos carboidratos é o fato de ocorrer na natureza na forma de grânulos, compostos por dois polímeros, amilose e amilopectina (WALTER et al., 2005). A característica da estrutura granular, a proporção entre amilose e amilopectina e a organização no interior de grânulos sólidos, determinam as diferentes propriedades funcionais do amido (ALTAN et al., 2009), assim como a susceptibilidade para a gelatinização e/ou hidrólise (PELLISSARI et al., 2012).

Por ser armazenado em grânulos insolúveis em água e ser facilmente extraível, o amido nativo possui papel comercial importante devido ao seu custo relativamente baixo, sendo amplamente utilizado diretamente na dieta humana ou na indústria, seja em produtos alimentícios ou não (GONÇALVES et al., 2009). Mundialmente, as principais fontes de amido comerciais são o milho, o trigo, a batata e a mandioca. No Brasil os amidos isolados industrialmente são em sua maioria oriundos do milho e de mandioca (LOPES et al., 2015), entretanto, há uma tendência na busca por diferentes fontes de amidos naturais com características e propriedades que atendam às necessidades dos consumidores e diferentes segmentos industriais. Assim, o processamento de matérias primas amiláceas ainda pouco exploradas têm sido estudadas a fim de avaliar suas propriedades com intenção de uso na indústria.

O amido extraído da banana-da-terra verde (*Musa paradisiaca* L.) exibe características físico-químicas, funcionais e de digestibilidade que são diferentes dos valores observados em

fontes convencionais como o milho, trigo, arroz e batata (ACEVEDO et al., 2015). Tem chamado a atenção para essa fonte a maior concentração da fração de amido não digerível, ou resistente, por agregar benefícios e/ou melhorias fisiológicas, controlando ou prevenindo doenças, sendo uma importante alternativa na aplicação em alimentos processados, tornando-os mais nutritivos e comercialmente viáveis que, por apresentar baixo custo, constitui alternativa viável para minimizar os prejuízos provenientes das perdas pós-colheita deste fruto (PINGYI et al., 2005; TRIBESS et al., 2009).

Na indústria a utilização de amidos nativos tem alguns inconvenientes, pois características como baixa resistência ao cisalhamento e decomposição, alta retrogradação e sinerese, instabilidade de sua estrutura em diferentes condições de temperatura, pH e pressão, dificultam a utilização de amidos nativos. Entretanto, modificações podem ser feitas antes da aplicação de amidos nativos para fins industriais. Assim, os amidos nativos podem sofrer modificações tendo como objetivo aumentar sua estabilidade, melhoria das características reológicas das pastas e da retenção de água, entre outros aspectos desejáveis, podendo estas serem por modificações químicas, obtidas quando o amido nativo é submetido a um tratamento com reagente específico com a introdução de grupos funcionais à estrutura molecular do amido, podendo ser conduzida por reações de derivação (eterificação, esterificação, reticulação) e decomposição (hidrólise ácida ou enzimática e oxidação) e/ou modificações físicas, sem a utilização de reagentes químicos, a exemplo do tratamento térmico com baixa umidade (TTBU), utilizando variações de temperaturas e umidades que alteram as propriedades físico-químicas do amido, sem destruir a estrutura do grânulo, (GUNARATNE & HOOVER, 2002; RIVERA et al., 2005; GONÇALVES et al., 2009; PELISSARI et al., 2012; GAO et al., 2014).

Assim, se faz importante a caracterização do amido de banana-da-terra verde, nativo e modificados física e quimicamente, suas propriedades químicas, morfológicas e propriedade envolvidas no processo de formação de pasta.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Amido e suas propriedades funcionais/nutricionais

Os depósitos permanentes do amido nas plantas ocorrem nos órgãos de reserva, a exemplo dos cereais onde são encontrados nas sementes, como a do milho e arroz. Outras fontes de amido são os tubérculos e as raízes (batata, araruta, mandioca, etc.) (LEONEL et al., 2005).

O que diferencia o amido da maioria dos carboidratos é o fato de ocorrer na natureza na forma de grânulos, onde em sua estrutura interna (Figura 1), encontram-se dois polímeros, a amilose e a amilopectina (VAMADEVAN et al., 2013).

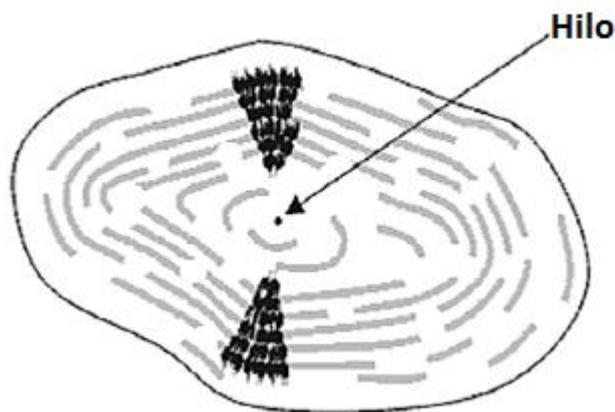


Figura 1. Modelo da estrutura interna do grânulo de amido com a visualização dos anéis de crescimento e centro ou hilo. Adaptado de Parker & Ring (2001).

Diferentes origens botânicas podem apresentar grânulos de amidos com características distintas. Os grânulos podem ter a forma redonda, oval e poliédrica, com tamanhos de partículas variando entre 2 a 100 μm (ZHANG & HAMAKER, 2012). A superfície dos grânulos é plana e sem traços marcantes, exceto por algumas estrias e fissuras visíveis em alguns grânulos através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), o que torna o grânulo relativamente permeável pois, devido a presença de porosidades, a água e pequenas moléculas solúveis penetram no grânulo durante a hidratação, ocorrendo à expansão reversível das regiões amorfas, causando o intumescimento e uma expansão limitada, insuficiente para promover a ruptura da estrutura externa do grânulo (DENARDI & SILVA, 2008).

A amilose e amilopectina são os dois compostos macromoleculares dos grânulos de amido. A distribuição da massa molar da amilose é variável com as fontes botânicas e também com a forma de extração, podendo conter de 200 a 2000 unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas α (1-4), originando uma cadeia linear. A amilose (Figura 2a) apresenta uma estrutura helicoidal, na qual é possível acomodar moléculas de iodo, constituindo um complexo de cor azul, sendo essa reação utilizada para a determinação do teor de amilose e indicativo da

presença de amido. A amilopectina é formada por unidades de glicose unidas em α (1-4) e de 4 a 5% de ligações α (1-6), formando uma estrutura ramificada (Figura 2b). Na grande maioria dos grânulos o componente amilopectina predomina (70%), e em alguns casos há predominância da amilose, a exemplo do amido de milho ceroso (WALTER et al., 2005; ALTAN et al., 2009; PELISSARI et al., 2012).

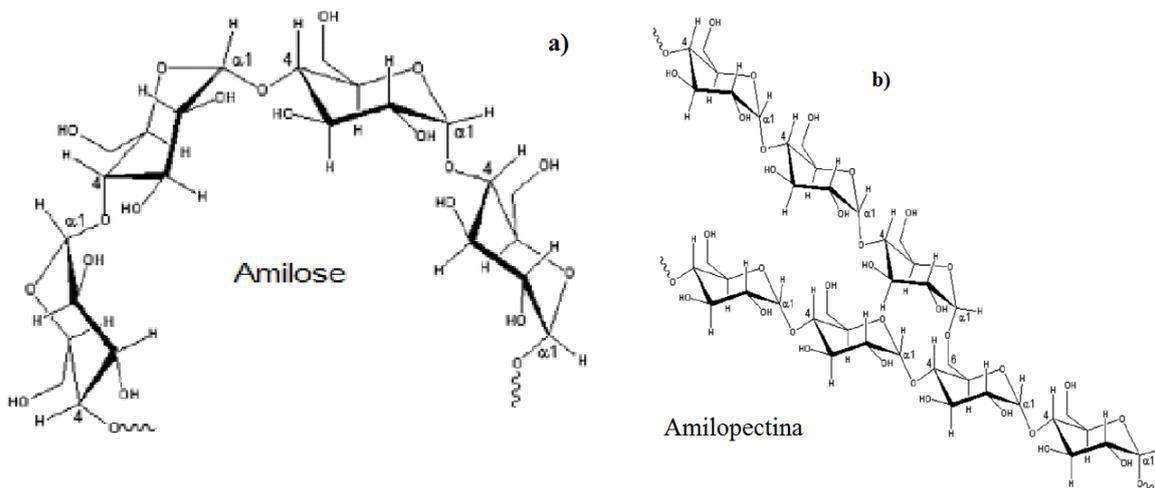


Figura 2. a) Estrutura da amilose (α 1-4). b) Estrutura da amilopectina (α 1-4 e α 1-6). Adaptado de Mann & Truswell (2011).

Estas moléculas estão espacialmente organizadas com morfologia, composição química e a disposição relativa das macromoléculas no estado sólido, de modo radial, sendo capazes de formar ligações de hidrogênio sempre que se encontrarem paralelas umas às outras, apresentando regiões cristalinas (associação forte) e amorfas (associação fraca) alternadas. O resultado destas interações é a birrefringência do grânulo de amido, que apresenta uma cruz, denominada “Cruz de Malta”, quando examinados em microscópio sob a luz polarizada. As características da estrutura granular da proporção entre amilose e amilopectina e a organização no interior de grânulos sólidos, determinam as diferentes propriedades funcionais do amido, assim como a susceptibilidade para a gelatinização e/ou hidrólise (LOBO & LEMOS, 2003; BERTOFT et al., 2008; ROCHA et al., 2008; PELISSARI et al., 2012; COELLO et al., 2014).

As fontes de amido mais usuais são: milho, trigo, mandioca e batata. Entretanto muitos têm sido os estudos que tem utilizado diferentes fontes amiláceas (fontes alternativas), com o objetivo de determinar suas propriedades e assim verificar a viabilidade de uso pelas indústrias de alimentos (LI et al., 2014).

Os amidos nativos e/ou modificados possuem papel comercial importante, devido ao seu custo relativamente baixo. É empregado como ingrediente em diversas aplicações na indústria alimentícia, como agentes de adesão, função ligante, filme de cobertura, reforçador de espuma,

gelificante, vitrificante, retentor de umidade, estabilizante, texturizante e espessante (WEBER et al., 2009; WICKRAMASINGHE, 2009; FENNEMA et al., 2010; COELLO et al., 2014).

Dentre suas propriedades funcionais ou nutricionais, a digestibilidade do amido é um parâmetro importante, segundo Zhang e Hamaker (2012) a digestibilidade de amido nativo cru tem sido atribuída à influência mútua de vários fatores, tais como a fonte do amido, granulometria, razão amilose/amilopectina, grau da agregação molecular em meio aos componentes de amido, o tipo e grau de cristalinidade, extensão da cadeia de amilose e presença de complexos amilose-lipídeo, além da área específica, dos canais e da porosidade de grânulos que devem também ser consideradas.

Exibindo apenas ligações α -glicosídicas, o amido é classificado em função da sua estrutura físico-química e da sua susceptibilidade à hidrólise enzimática, sendo potencialmente digerível pelas enzimas amilolíticas, secretadas no trato digestivo humano. Nutricionalmente, o amido pode ser classificado como glicêmico ou resistente. O amido é considerado glicêmico quando é degradado à glicose por enzimas no trato digestivo. De acordo com a velocidade em que o amido é digerido ao ser submetido à incubação com amilase pancreática e amiloglicosidase a uma temperatura de 37°C, este pode ser classificado como rapidamente digerível, se converter-se em glicose em 20 minutos, em lentamente digerível, se converter-se em glicose em 120 minutos, e em amido resistente, se, nas mesmas condições anteriores, não ocorrer à digestão pelas enzimas digestivas. O amido rapidamente digerível está relacionado com a elevação do índice glicêmico, que supostamente, aumenta a probabilidade de desenvolvimento de diabetes e pré-diabetes, índices de doença cardiovascular e obesidade. O amido lentamente digerível proporciona a liberação lenta da glicose ao longo do curso do intestino delgado, que pode afetar o nível de atividade e estado de alerta mental. Já o amido resistente é classificado como fibra, pois é fermentado para produzir níveis elevados de butirato, um ácido graxo de cadeia curta (AGCC) benéfico para a saúde do cólon ((LOBO & LEMOS, 2003; WALTER et al., 2005; PELISSARI et al., 2012; NAIDOO et al., 2015).

2.1.1 Amido Resistente

A digestão do amido no corpo humano é normalmente vista como uma reação sequencial a partir da α -amilase e seguida pela α -glicosidase para produzir a glicose (LIN et al., 2015).

O formato e a dimensão dos grânulos de amido nativos são diferentes entre as espécies vegetais. Eles são organizados em zonas cristalinas alternadas por outras semicristalinas. A estrutura dos polímeros de amilose e amilopectina tem um efeito importante sobre as propriedades físico-químicas e funcionais do amido. O grânulo semicristalino exibe uma periodicidade estrutural hierárquica e tem um arranjo em camadas alternadas com anéis de

desenvolvimento semicristalinos e amorfos (LIN et al., 2015). Diferenças estruturais do cristal, a exemplo das lamelas de amilopectina nos grupos cristalinos e os canais amorfos presentes, devem explicar em parte os diferentes níveis de resistência à hidrólise enzimática entre os amidos (FREITAS & TAVARES, 2005).

O termo amido resistente (AR), segundo a EURESTA - European Flair Concertet Action on Resistant Starch, refere-se à fração do amido e/ou produto da sua degradação que não são digeridos pelas enzimas humanas de indivíduos saudáveis, e que, não podendo ser hidrolisado no trato gastrointestinal superior, serve de substrato para a fermentação bacteriana no intestino grosso (FENNEMA et al., 2010; SAGUILÁN et al., 2014). AR pode ser utilizado para enriquecer alimentos por reduzir as respostas glicêmicas e de insulina e assim, reduzir o risco do desenvolvimento de diabetes tipo II, obesidade e doenças cardiovasculares (SALGADO, 2005).

O amido resistente é formado por arranjos bastante heterogêneos, cuja classificação está sujeita a estrutura física e a susceptibilidade ao ataque enzimático, podendo ser classificado em quatro tipos (LOBO & LEMOS, 2003; SALGADO et al., 2005), sendo:

- Amidos do tipo 1 - os grânulos são fisicamente inacessíveis e se encontram encapsulados na matriz do alimento. Estão presentes em sementes e leguminosas parcialmente triturados ou materiais contendo amido, nos quais, o tamanho ou a composição (a exemplo das paredes celulares e proteínas), impedem ou retarda a ação das enzimas.

- Amido do tipo 2 - contém grânulos do amido nativo, presente no interior das células vegetais, especialmente na banana verde, batata crua e alimentos processados com gelatinização incompleta, apresenta lenta digestibilidade devido às características intrínsecas da estrutura cristalina dos seus grânulos.

- Amido do tipo 3 - é produzido quando o amido é resfriado após a gelatinização, pelo processo de retrogradação.

- Amido do tipo 4 - amido modificado quimicamente, que, quando incorporado à formulação dos alimentos, não modifica as suas qualidades sensoriais. Estas modificações podem ser feitas através da substituição dos grupamentos ésteres, fosfato e éteres, além dos amidos com ligações cruzadas.

O amido resistente tem efeitos fisiológicos similares aos dos prebióticos e fibras dietéticas, pois estimula o crescimento de bactérias intestinais, a exemplo das bifidobactérias, aumentando assim a produção de AGCC, em especial o butirato, relacionados com a função imune do intestino e modulação da microbiota. Estes produtos da fermentação bacteriana intestinal ajudam na manutenção da saúde do cólon, prevenindo contra doenças inflamatórias intestinais e câncer, sendo importante também na modulação do índice glicêmico e controle do

diabetes, controle do colesterol sanguíneo e redução do peso corporal, promove sensação de saciedade por um período maior de tempo, além de influenciar positivamente no funcionamento do aparelho digestivo (WALISZEWSKI et al., 2003; PEREIRA, 2007; COELLO et al., 2009; WANG et al., 2014).

2.2 Modificações do amido nativo

Amidos nativos vêm sendo empregados como matéria-prima para preparar diferentes produtos desde a antiguidade. A utilização de amidos nativos tem alguns inconvenientes, tais como baixa resistência ao cisalhamento, baixa decomposição, alta retrogradação e sinerese, além da instabilidade de sua estrutura em diferentes condições de temperatura, pH e pressão, o que leva a uma reduzida utilização em aplicações industriais. Para superar os problemas de funcionalidade dos amidos nativos, realiza-se a prática de modificação da molécula do polissacarídeo. Estas modificações são conseguidas através de métodos físicos, tais como tratamento hidrotérmico ou exposição a radiações, e ainda por processos químicos ou enzimáticos, tendo como propósito, incrementar ou inibir as características originais do amido e adequá-las as aplicações particulares, tais como: promover espessamento, aprimorar retenção de água, adicionar estabilidade, melhorar sensação ao paladar, gelificar, dispersar ou atribuir opacidade (RIVERA et al., 2005; GONÇALVES et al., 2009; PELISSARI et al., 2012; LOPES et al., 2015).

A modificação química é realizada quando o amido nativo é submetido a um tratamento com reagente específico (LOPES et al., 2015). Ela é utilizada para alterar a funcionalidade e aumentar a versatilidade do amido por introdução de novos grupos funcionais, como grupos carboxílicos e fosfatos, que por sua vez altera as propriedades físico-químicas dos amidos, podendo esta ser por proveniente de hidrólise ácida, utilizando diferentes compostos a exemplo do ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO₃), ácido sulfúrico (H₂SO₄) e ácido fosfórico (H₃PO₄). Na modificação com ácido, este atua primeiramente sobre a superfície do grânulo e gradualmente penetra na região interna, alterando as propriedades físico-químicas do amido sem destruir a estrutura do grânulo (LAWAL & ADEBOWALE, 2005; GAO et al., 2014).

A ligação cruzada é um tipo de modificação química, utilizada com o propósito de modificar a estabilidade de grânulos com introdução de novas ligações covalentes. Segundo Muccillo (2009), a modificação química por derivação, tipo de tratamento por ligação cruzada, é alcançado quando se adiciona ligações inter e intra-moleculares em localizações randômicas no grânulo do amido, por meio do emprego de um agente polifuncional, formam-se tanto ligações éter, quanto ligações éster inter-moleculares entre os grupamentos hidroxila da molécula do amido. Esta reação de ligação cruzada tem por finalidade o controle da textura,

além de conferir tolerância ao aquecimento, acidez e agitação mecânica, reforçando as ligações normais dos grânulos de amido, promovendo maior resistência e flexibilidade. As ligações cruzadas nos amidos podem ser consideradas como “pontos de solda” no grânulo em posições aleatórias, reforçando as ligações de hidrogênio e dificultando o intumescimento do grânulo. Altos picos de viscosidade e resistência são observados, devido a maior absorção de água e menor rompimento da estrutura granular. O amido reticulado, como também é denominado, pode ser conseguido utilizando reagentes de reticulação como trimetafosfato de sódio (STMP), epicloridrina (ECH) e cloreto de fosforilo (POCl_3) (MARÍN et al., 2010; LIU et al., 2014).

Uma opção de modificação do amido, sem a aplicação de reagentes químicos, é a utilização dos tratamentos hidrotérmicos que modificam as propriedades físico-químicas do amido sem destruir a estrutura do grânulo, a exemplo do tratamento térmico com baixa umidade (TTBU). Este processo envolve o tratamento de amostras de amido sob baixos teores de umidade, insuficiente para haver gelatinização, e temperatura específica, superiores àquelas de gelatinização, durante um determinado período de tempo, induzindo modificações estruturais nos grânulos, com conseqüente alteração de propriedades como a digestibilidade enzimática, aumentando o poder de inchamento, o teor de amilose e melhorando as propriedades de pasta (GUNARATNE & HOOVER, 2002; GONÇALVES et al., 2009). A intensidade de modificação pelo TTBU varia com a origem botânica do amido e, segundo Yadav et al. (2013) o TTBU altera as propriedades de pasta de amido, tornando-o mais resistente ao calor, ácidos e deformações mecânicas, sendo estas transformações associadas com o aumento da temperatura e diminuição do tempo de gelatinização, aumento da estabilidade e cristalinidade da pasta, além da diminuição da viscosidade e taxa de extensão de retrogradação.

2.3 Propriedades do Amido

2.3.1 Gelatinização e retrogradação do amido

O processo mais importante que acontece durante o aquecimento do amido em presença de água é a gelatinização. Ocorre a partir do hilo do grânulo (Figura 1) sendo a região amorfa inicialmente afetada devido ao enfraquecimento das ligações de hidrogênio dessa região, ampliando-se rapidamente para a periferia (PARKER & RING, 2012). Esse processo ocorre primeiramente pela hidratação do grânulo à temperatura ambiente, com absorção de água na faixa de 10% a 20% de seu peso (m/v), sendo ainda um processo reversível; sob aquecimento, o grânulo absorve uma quantidade maior de água e espessa rapidamente, seu aspecto modifica e, com a continuidade do processo, após o rompimento da estrutura, as moléculas de amilose e amilopectina tendem a sair do grânulo (IZIDORO, 2011).

Segundo Izidoro et al. (2011), na gelatinização ocorre um processo irreversível devido ao aquecimento de uma solução aquosa de amido, a partir de uma dada temperatura. As ligações de hidrogênio entre as cadeias de amilose e amilopectina são rompidas durante o aquecimento e os grânulos de amido começam a absorver água, inchando irreversivelmente, adquirindo dimensão maior que o original (Figura 3).



Figura 3. Grânulos de amido em suspensão, em processos térmicos. Adaptado de IZIDORO et al. (2011).

Quando a temperatura da solução concentrada de amido é reduzida a temperatura ambiente, acontece a formação de um gel, enquanto as soluções mais diluídas tendem a precipitar quando deixadas em repouso. Os precipitados são gerados devido à tendência para formação de ligações intermoleculares da fração linear, o que não ocorre tão prontamente com a amilopectina, sendo esta associação dificultada devido a presença das ramificações. Esse processo é chamado de retrogradação do amido, sendo acelerado pelo congelamento de suas soluções aquosas (Figura 4) (IZIDORO et al., 2011).

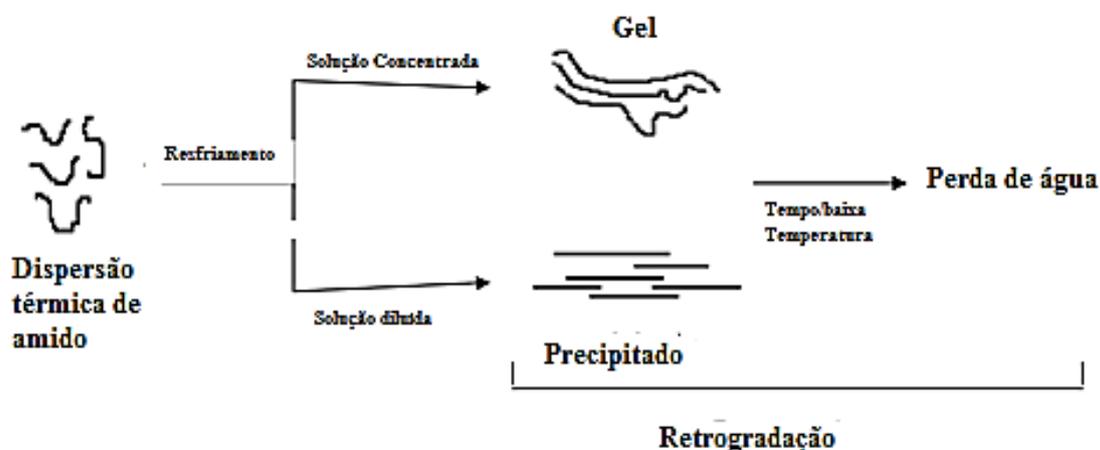


Figura 4. Representação esquemática da retrogradação do amido (Tucker & Woods, 1995). Adaptado de CUNHA (2008).

A retrogradação é um processo de cristalização das moléculas de amido que ocorre pela forte tendência de formação de ligações de hidrogênio entre moléculas. A associação das moléculas do amido propicia o desenvolvimento de uma rede tridimensional mantida coesa pelas áreas cristalinas. Esta rede é formada por grânulos de amido parcialmente inchados e componentes do amido em solução, resultando no aparecimento de gel (GUNARATNE & HOOVER, 2002). Com o tempo, este gel formado tem a tendência de liberar água. Esta liberação de água é conhecida como sinerese e é comumente encontrada em alguns produtos como molhos em geral (CEREDA et al., 2001).

O conteúdo de amilose é um dos fatores que influencia a retrogradação do amido, pois quanto maior o conteúdo de amilose, maior a tendência a retrogradação. Porém, outros fatores são determinantes nesse processo, como a fonte botânica do amido, concentração, condições de aquecimento e resfriamento, pH e presença de solutos como lipídeos e açúcares (CUNHA, 2008).

2.3.2 Propriedade de pasta

Nas aplicações de amido no processamento de alimentos é muito comum que o mesmo seja suspenso em água e submetido ao aquecimento. Para Spier (2010), o aquecimento do amido em excesso de água causa a perda da estrutura cristalina, leva ao inchamento dos grânulos e solubilização parcial da amilose e amilopectina, resultando no aparecimento das propriedades viscoelásticas do amido. A hidrólise da amilose e amilopectina pode iniciar ainda durante o processamento, isso irá depender da severidade das condições do tratamento térmico (tempo, temperatura, pressão e cisalhamento), teor de umidade e presença de outros constituintes (SPIER, 2010). Enquanto o aquecimento continua, a estrutura dos grânulos é destruída e uma massa viscosa composta de agregados de amido é produzida. Esta dispersão de amido denomina-se “pasta de amido”, sendo constituída de uma fase contínua de amilose e/ou amilopectina solubilizada e uma fase descontínua (CUNHA, 2008).

As mudanças de viscosidade em suspensões amiláceas, devido ao intumescimento do grânulo de amido durante o aquecimento, são comumente avaliadas em viscoamilógrafos, a exemplo do Rápido Visco Analisador (RVA) (SILVA et al., 2008). O RVA pode ser usado para avaliar a qualidade de qualquer produto onde a viscosidade de pasta seja importante. As capacidades precisas de aquecimento e resfriamento em rampa do RVA, juntamente com o controle de temperatura no estado estacionário, permitem um maior controle do ambiente, enquanto as alterações na viscosidade são registradas e um gráfico é gerado. No RVA, durante a fase inicial de aquecimento de uma suspensão aquosa de amido, um aumento na viscosidade é observado quando os grânulos começam a inchar. Neste ponto, polímeros com baixo peso

molecular, principalmente moléculas de amilose, começam a ser lixiviadas dos grânulos. Um pico de viscosidade é alcançado durante a formação da pasta, quando a maioria dos grânulos está totalmente inchada (SHIRAI et al., 2007).

A 95°C, com agitação constante, ocorre a quebra dos grânulos e a solubilização dos polímeros, levando a diminuição da viscosidade. Durante a fase de resfriamento um precipitado ou gel é formado pela reassociação das moléculas de amilose e amilopectina solubilizadas, aumentando a opacidade da pasta, e um outro aumento na viscosidade é observado. Este aumento da viscosidade é denominado de tendência a retrogradação ou setback. De acordo com o tipo de amido (fonte botânica, amido nativo ou modificado), do pH da suspensão aquosa e da programação de aquecimento, diversos espectros de gelatinização e formação de pasta podem ser gerados (SHIRAI et al., 2007).

Os parâmetros normalmente determinados para interpretação das propriedades de pasta de amidos por meio do RVA, incluem a viscosidade máxima (pico), quebra da viscosidade ou breakdown (diferença entre a viscosidade máxima e da pasta mantida a 95°C por 5min), viscosidade final, temperatura de pasta e tendência a retrogradação (setback) (diferença entre as viscosidades final e da pasta a 50°C por 5min) (CUNHA, 2008) como mostrado na Figura 5.

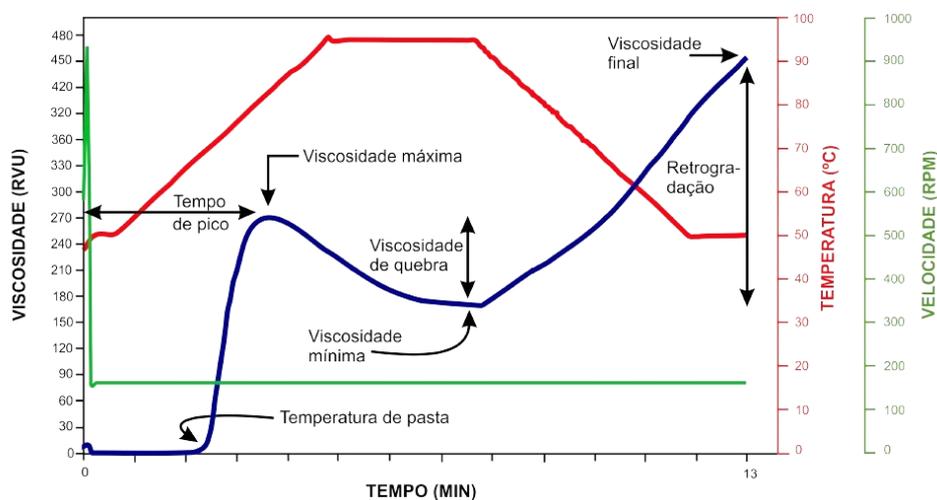


Figura 5. Curva viscoamilográfica típica obtida pelo Rapid Visco Analyser - RVA mostrando os parâmetros comumente avaliados. Fonte: Adaptado de MODENESE 2011.

2.3.3 Propriedades térmicas

As propriedades térmicas fornecem informações sobre o grau de organização entre as moléculas e as transformações que ocorrem dentro do grânulo de amido durante o aquecimento e resfriamento na presença de água, como temperaturas de gelatinização, retrogradação e cristalização, além disso, detecta o fluxo de calor, medindo a quebra das ligações de hidrogênio que estabilizam as duplas hélices (CONCEIÇÃO, 2012).

Estas propriedades podem ajudar a determinar a funcionalidade específica do amido, ou seja, sua aplicabilidade na indústria de alimentos (SHIRAI et al., 2007).

Para Izidoro et al. (2011), a análise térmica é um conjunto de técnicas nas quais as propriedades físicas do amido são avaliadas em função do tempo ou da temperatura, enquanto é submetida a uma programação controlada de aquecimento. Através da análise térmica é possível conhecer as alterações ocorridas pela decomposição da estrutura molecular dos grânulos de amido durante o aquecimento, além do estabelecimento da faixa de temperatura em que este amido adquire composição química definida, ou sofrem processos de decomposição, auxiliando no entendimento da estrutura granular e, também, na progressão do conhecimento sobre o processamento de amidos.

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), técnica utilizada para análise térmica, tem sido bastante empregada para estudo de transição de fase de sistemas aquosos de amido. Por meio desse estudo são determinadas as temperaturas e entalpias características da transição, sendo aplicado em ampla gama de pesquisas de polissacarídeos (BELLO & PAREDES, 2009).

Seu princípio de funcionamento é identificar, quando um material é aquecido, resfriado ou mantido isotermicamente, as transições ou eventos energéticos em função de um determinado tempo ou temperatura contra um padrão de referência e quando aplicada ao amido, fornece medidas quantitativas do fluxo de calor associado à gelatinização, onde a presença dos picos endotérmicos é um indicativo da fusão das moléculas de água constituintes do amido (MUCCILLO, 2009; FORD & MANN, 2011).

A análise através do DSC, fornece medidas quantitativas do fluxo de calor associado com a gelatinização, representado por meio de picos endotérmicos (Figura 6), simulando a temperatura inicial ou onset (T_0), de pico (T_p) e de conclusão do evento de gelatinização (T_f) e a entalpia de gelatinização (ΔH_g), permitindo determinar a quantidade de energia necessária para que este evento ocorra (FIGUEROA et al., 2015).

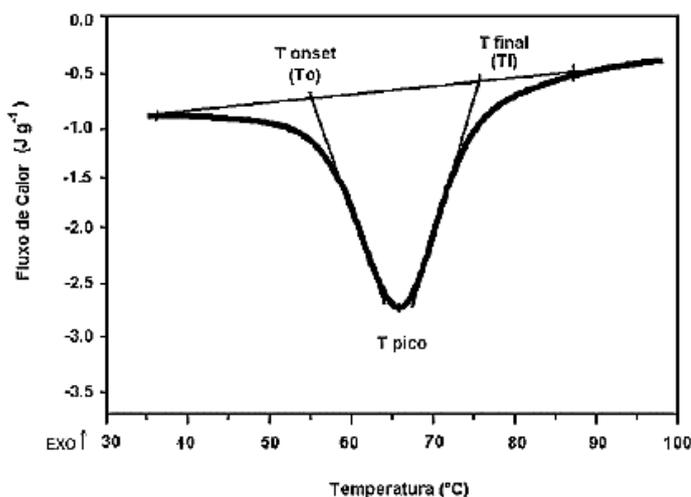


Figura 6. Termograma gerado pelo DSC, compreendendo os pontos analisados. Adaptado de ALTAY & GUNASEKARAN, 2006.

A T_0 é a temperatura em que a linha tangencial do lado da temperatura mais baixa do pico se cruza com a linha de base; T_p é a temperatura na ponta do pico e T_f é a temperatura em que a linha tangencial do lado da temperatura alta do pico se cruza com a linha de base. A ΔH_g (expressa em $J.g^{-1}$) é a área sob o pico limitado pela linha base no gráfico (ALTAY & GUNASEKARAN, 2006).

2.3.4 Propriedades Tecnológicas

O poder de inchamento (PI) é a medida da capacidade de hidratação dos grânulos, e essa determinação é feita pela massa do grânulo de amido intumescido (inchado ou expandido) e de sua água oclusa. Amidos de diferentes fontes botânicas apresentam valores distintos de poder de inchamento e solubilidade. A relação de amilose/amilopectina, as características de cada fração em termos de distribuição da massa molecular, o grau e extensão de ramificações e conformação, são alguns dos fatores que afetam o poder de inchamento (PI) e o índice de solubilidade (IS), além da presença de substâncias no grânulo do amido a exemplo dos lipídios, que podem ser complexados com a amilose, pode restringir a expansão e a solubilização do amido (IZIDORO et al., 2011).

Outros fatores como a presença de amido resistente podem influenciar negativamente no poder de inchamento e solubilidade das suspensões de amido, pois, segundo Walter et al. (2005), o amido resistente é definido como aquele que resiste à dispersão em água fervente e hidrólise pela ação das enzimas digestivas, e é constituído principalmente de amilose retrogradada, sendo que esta amilose retrogradada é responsável pela maior coesividade entre as moléculas formadoras das redes tridimensionais, o que dificulta a penetração da água, reduzindo o PI e IS.

Segundo Almeida (2013), para a determinação do PI, a suspensão de amido deve ser submetida a elevadas temperaturas onde o grânulo absorve água de forma irreversível, perdendo sua estrutura cristalina, através do relaxamento de ligações de hidrogênio, levando a interação das moléculas de água com os grupos hidroxilas da amilose e amilopectina, acarretando um aumento do tamanho dos grânulos em virtude do inchamento, ocorrendo ainda, parcial solubilização, podendo, neste ponto, serem determinados o peso do grânulo intumescido e de sua água oclusa fatores importantes no conhecimento da temperatura necessária para o início da gelatinização do amido, que ocorre com a quebra das ligações de hidrogênio. Fatores como tamanho do grânulo e alto teor de amilose interferem diretamente nas propriedades de inchamento de amidos, pois grânulos maiores incham rapidamente quando aquecidos em água e a amilose é considerada um fator de resistência para o inchaço, pois, devido a interação entre as moléculas de amilose após a retrogradação, ocorre um aumento da força de ligação

intramolecular, elevando a resistência do grânulo (WICKRAMASINGHE et al., 2009; ZAVAREZE, et al., 2009).

A solubilidade do amido pode ser elevada devido à diminuição da estabilidade dos grânulos quando submetidos a elevadas temperaturas em excesso de água, resultando em um arranjo desordenado das duplas hélices presentes na matriz cristalina nos grânulos nativos. Assim, esta solubilidade em água aumenta linearmente com o aumento da temperatura, sendo apresentada como a porcentagem (em peso) da amostra de amido que é dissolvida após aquecimento (YADAV et al, 2013).

2.4 Banana-da-terra (*Musa paradisíaca* L.)

A busca por atividades agrícolas sustentáveis e a subsistência da agricultura familiar têm motivado a exploração de fontes de amido alternativas, como frutas tropicais, raízes e tubérculos, além do resgate de culturas quase extintas. Frutas como bananas verdes são exemplos destas fontes de amido importantes neste processo, uma vez que já fazem parte do sistema alimentar mundial (GUTIÉRREZ et al., 2008; ALTAN et al., 2009; ACEVEDO et al., 2015).

Segundo levantamento sistemático da produção agrícola divulgado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE (BRASIL, 2016), a banana é produzida em mais de 125 países e se destaca na primeira posição no ranking mundial das frutas, com uma produção de 106,5 milhões de toneladas. No Brasil ela é cultivada na maioria dos estados da federação, com produção no ano de 2016 de 6.949.716 toneladas, sendo classificado como o terceiro país em produção mundial, superado apenas pela Índia e Equador. As regiões Nordeste e Sudeste se destacaram como sendo os maiores produtores, com 2.283.014 e 2.212.326 toneladas, respectivamente, 36,09% e 28,07% do total, e os estados da Bahia (1.125.000 toneladas – 16,02%) São Paulo (1.016.134 toneladas – 14,06%) e Minas Gerais (766.294 toneladas – 11,1%), os maiores produtores deste fruto.

Cultivada e plantada em todo o país, as variedades de banana disponíveis no mercado diferem com relação ao uso a que se destina e às características do seu cultivo, sendo os cultivares mais importantes a Cavendish (grupo que inclui Nanica, Nanicão e Grande Naine), Prata, Maçã e Ouro. Outras variedades também encontradas com certa frequência são: Prata-Anã, Mydore, Pacovan, D'Angola, Branca e da Terra (FAO, 2015).

A banana originária do continente Asiático, pertencente à família *Musacea* é consumida em abundância em várias partes do mundo, principalmente nos países tropicais e subtropicais. É um fruto climatérico, geralmente consumido em estado de maturação fisiológica. Devido principalmente ao deficiente manejo no pós-colheita, cerca de um quinto de toda a produção é

perdido durante sua comercialização (TRIBESS et al., 2009; ACEVEDO et al., 2015). Para minimizar os prejuízos econômicos e nutricionais causados pelo desperdício, uma opção viável é a extração do amido, utilizando com matéria prima os frutos de banana ainda verdes, fora dos padrões exigidos para comercialização que são descartados na lavoura, ou ainda aqueles frutos verdes que foram danificados no transporte e/ou armazenamento deficiente (LEONEL et al., 2011).

A composição da banana muda de maneira drástica durante o amadurecimento. Nutrientes como proteínas, vitaminas e minerais, a exemplo do potássio, cálcio e magnésio são encontrados em pequenas quantidades nos frutos ainda verdes, porém, o amido é abundante (BORGES et al., 2009), constituído em grande parte de amido resistente, sendo o principal componente alterado durante o amadurecimento, com redução de 70% a 80% (g/100g) (base seca) no período de pré-climatério (período que antecede a quebra das moléculas do amido) para menos de 1%, no final do período climatérico (NIMSUNG et al., 2007).

O amido de banana verde exibe características físico-químicas, funcionais e de digestibilidade distintos que são diferentes dos valores observados em fontes convencionais como o amido de milho, trigo, arroz e batata (ACEVEDO et al., 2015). Ele pode ser obtido através de secagem natural ou artificial, com o fruto verde ou semiverde (BORGES et al., 2009). A banana verde tem baixo custo e, para a indústria de alimentos, constitui ingrediente importante como alternativa para minimizar os prejuízos provenientes das perdas pós-colheita (PINGYI et al., 2005; TRIBESS et al., 2009). Nos entrepostos de coleta, onde serão comercializadas, são removidas as bananas muito pequenas ou aquelas que foram danificadas durante o transporte, contendo áreas que poderiam causar contaminação microbiana. Estes frutos poderiam servir de matéria prima para extração do amido de alta qualidade, devido às suas propriedades específicas, além do seu potencial de produção de baixo custo (PINGYI et al., 2005; PELISSARI et al., 2012), e com a crescente preocupação da população em ingerir alimentos funcionais, onde, além das funções nutritivas, possam também agregar benefícios ao funcionamento e/ou melhorias fisiológicas, controlando ou prevenindo doenças, têm-se nos amidos lentamente digerível e de baixo índice glicêmico importante alternativa.

Assim, o amido obtido de bananas da variedade “terra” verde tem grande potencial mercadológico, tanto por suas propriedades de digestão, quanto funcionais, podendo ser aplicado em alimentos processados, tais como sopas, pudins e alimentos instantâneos, tornando-os mais nutritivos e comercialmente viáveis. A utilização de bananas verdes descartadas na produção de amido proporciona um produto com preço competitivo no mercado, agregando valor ao fruto, além de evitar o descarte inadequado (PINGYI, et al 2005; BORGES et al., 2009).

II - OBJETIVOS GERAIS

1. OBJETIVO GERAL

Obter amidos modificados de banana-da-terra verde e caracteriza-los em função das suas propriedades físico-químicas, morfológicas, de pasta e térmicas

2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i. Extração do amido de banana-da-terra verde;
- ii. Modificar o amido obtido química e fisicamente;
- iii. Determinar a composição físico-química do amido nativo e modificado de banana-da-terra verde;
- iv. Avaliar as propriedades de pasta dos amidos nativo e modificados de banana-da-terra;
- v. Determinar as características térmicas dos amidos nativo e modificados de banana-da-terra;
- vi. Determinar a morfologia dos grânulos dos amidos nativos e modificado;
- vii. Avaliar a digestibilidade *in vitro* do amido nativo e modificados de banana-da-terra verde.

III - MATERIAL E MÉTODOS

1. MATÉRIA PRIMA

Como matéria prima utilizou-se a banana-da-terra (*Musa paradisiaca L.*), obtidas em distribuidores da região Sudoeste da Bahia. Os frutos utilizados foram padronizados de acordo com o grau de maturação, com casca totalmente verde, excluindo-se as demais.

2. MÉTODOS

2.1 Seleção do método de extração

A escolha do método empregado para extrair o amido, foi baseado em testes prévios, onde se observou as características químicas do amido obtido e o rendimento do processo. Os métodos avaliados foram: o método sugerido por Leonel et al. (2011), utilizando solução gelada (4°C) de ácido ascórbico (AA) 1%, na proporção de 1:4 (g/mL); (ii) método utilizando solução de bissulfito de sódio (BS) 1%, nas proporções de 1:2 e 1:5 (g/mL) sugerido por Izidoro et al. (2011); (iii) método utilizando solução de hidróxido de amônia (HA) 0,03 mol.L⁻¹, nas proporções 1:5 e 1:7 (g/mL), segundo Moorthy (1991); (iv) extração utilizando apenas água destilada seguindo o mesmo procedimento de extração descrito por Moorthy (1991), sem a adição de hidróxido de amônia na água. Este método foi utilizado como um branco em relação aos descritos anteriormente.

Baseado nos resultados obtidos após caracterização do amido quanto aos teores de cinzas, proteínas, lipídeos, amido total, amilose e do rendimento determinado pela Equação 1, a metodologia descrita por Moorthy (1991) com algumas modificações foi empregada.

$$Rendimento (\%) = \frac{\text{peso amido seco (g)} \times 100}{\text{peso da polpa (g)}} \quad (1)$$

Os frutos verdes foram lavados, descascados, cortados em rodela com aproximadamente 3 mm, e imersos em solução de hidróxido de amônia 0,03 mol.L⁻¹, na proporção de 1:7 (massa de polpa/solução de amônia) com o objetivo de evitar o escurecimento enzimático. Posteriormente a polpa foi triturada sob baixa rotação por aproximadamente 1 min. Após peneiramentos sucessivos (28, 48 e 200 *mesh*), o conteúdo resultante foi centrifugado por 15 min a 3000 g. O sobrenadante foi descartado, o amido suspenso com água destilada e levado para novas centrifugações por períodos iguais. Este processo foi repetido por quatro vezes ou até que o sobrenadante e o amido apresentaram coloração límpida.

A massa obtida foi submetida à secagem em estufa com circulação de ar forçada a 40°C por aproximadamente 16 h. O pó resultante foi peneirado, identificado e armazenado.

2.2 Modificação do amido

2.2.1 Modificação Química - Cross Linked (CLS)

Para a modificação química do amido utilizou-se trimetafosfato de sódio (STMP) como agente de modificação. Objetivando blindar as cadeias, reforçando as ligações de hidrogênio entre as moléculas constituintes do amido, foram utilizados diferentes níveis de STMP. O amido reticulado com STMP foi preparado usando o método de Kittipongpatana e Kittipongpatana (2011) com algumas modificações (Figuras 7 e 8). 60 g de amido, 90 mL de água destilada e STMP (0,6 g, 1,2 g, 1,8 g e 2,4 g) foram misturados em um reator. O pH da mistura foi ajustado para 10 com pequenas adições de NaOH 1 mol.L⁻¹ (Com agitação manual lenta usando um bastão de vidro). A pasta foi agitada continuamente, aquecida até 45°C e deixada nessa temperatura por 30 min (com agitação constante). A pasta foi neutralizada com solução de ácido clorídrico 1 mol.L⁻¹, filtrada e então lavada cuidadosamente até que a solução de lavagem alcançasse pH 7,0. O amido modificado obtido foi seco a 40°C por 24 h (umidade final aproximadamente igual a 12%), pulverizado e peneirado em uma peneira de 80 *mesh*.

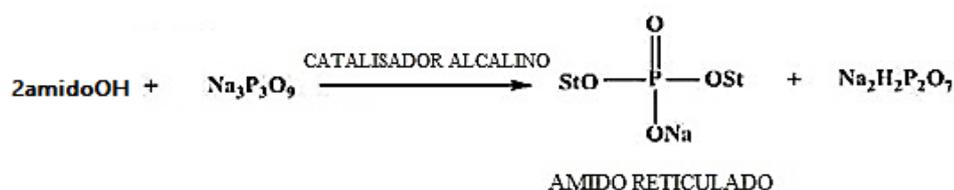


Figura 7. Reação química envolvida na reticulação com STMP

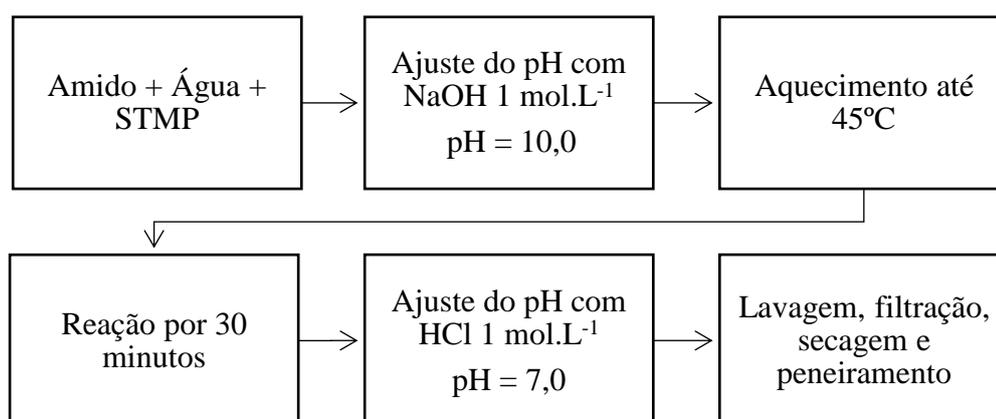


Figura 8. Fluxograma da preparação do amido reticulado.

2.2.2 Modificação física - Tratamento térmico em baixa umidade - TTBU

O tratamento térmico em baixa umidade do amido da banana-da-terra (*Musa paradisiaca* L) foi realizado segundo método descrito por Chung, Liu e Hoover (2009). Nesse experimento

o amido, foi condicionado em diferentes teores de umidades, variando de 15% a 35 % em base úmida, e submetidos as temperaturas que variaram entre 80°C e 120°C e tempo de 2 h a 24 h, objetivando uma pré-gelatinização do amido (ver Tabela 1 - DCCR do experimento).

Inicialmente foi determinado o teor de umidade do amido nativo, sendo este ajustado posteriormente por adição de água para alcançar os teores de umidade de acordo com o planejamento representado na tabela de DCCR do experimento (Tabela 1) e utilizando a Equação 2, onde os termos M_a (g) é a quantidade de água a ser adicionada; U_i (%), a umidade inicial da amostra; U_f (%), umidade final desejada da amostra e M (g) é a massa de amostra.

$$M_a (g) = \left[\left(\frac{100-U_i}{100-U_f} \right) - 1 \right] * M \quad (2)$$

Uma porção de 60 g de amostra de amido nativo foi colocado em um reator de aço inox e a água destilada foi adicionada aos amidos com conta-gotas e misturados. Os amidos foram armazenados em reatores e mantidos em refrigeração a 4°C por 24 h. As amostras hermeticamente seladas foram aquecidas em estufa nas temperaturas estabelecidas, durante os tempos determinados. Após este período, os amidos foram retirados dos reatores, espalhados em placas de Petri para secagem em estufa com circulação forçada de ar a 40°C até atingirem umidade próxima a 12%. Após secagem, os amidos foram triturados e peneirados em peneira de 80 *mesh*.

2.3 Composição Química dos amidos nativo e modificados

2.3.1 Teor de umidade

O teor de água (g H₂O/100 g amido) foi determinado pelo método gravimétrico n° 92510 sugerido pela AOAC (1997) que consiste na secagem de 3 g de amido em uma estufa a 105 °C, até peso constante, sendo posteriormente pesado em balança analítica e obtida a porcentagem de água. A análise do teor de umidade foi realizada em triplicata.

2.3.2 Determinação do teor de cinzas

A determinação do teor de cinzas (g cinzas/100 g amido) foi realizada segundo a técnica n° 92303, sugerida pela AOAC (1997), que consiste na pesagem de 3 g de cada amostra de amido, em cadinho de porcelana, previamente pesados, e acondicionamento em mufla a 550 °C por cerca de 6 h, até a completa incineração da mostra. Após este período, os cadinhos com as amostras foram colocados em dessecador contendo sílica, onde ficaram até alcançar à temperatura ambiente sendo em seguida pesadas novamente. A determinação do teor de cinzas foi realizada em triplicata.

2.3.3 Determinação do teor de proteína

Para análise de proteína, foi determinado o teor de nitrogênio total utilizando o método de Kjeldahl, segundo a técnica n 97804, sugerida pela AOAC (1997), sendo as amostras submetidas às etapas de digestão, destilação e titulação. O fator utilizado para conversão do teor de nitrogênio em proteína bruta foi de 6,25 e os resultados foram expressos na base seca em gramas de proteína bruta/100 gramas da amostra. A determinação do teor de proteínas foi realizada em triplicata.

2.3.4 Determinação do teor de lipídeos totais

O teor de lipídios totais do amido foi determinado segundo método descrito por Bligh e Dyer (1959), com modificações, utilizando 5 g de amido e uma solução homogênea de clorofórmio, metanol e água em uma proporção de 1:2:0,8, respectivamente. A solução foi agitada por 10 min, após, adicionado clorofórmio (10 mL) e um mesmo volume de solução de sulfato de sódio (1,5% m/v), causando a separação total do clorofórmio na camada inferior. A solução foi submetida à filtração em funil de separação. Após aferido o volume do filtrado, transferiu-se 5 mL do mesmo a uma estufa a 100°C (em uma placa de Petri previamente pesada) por cerca de 15 min. obtendo assim a massa de lipídios em 5 mL de filtrado.

O teor de lipídios (g lipídeos/100 g amido) da amostra foi então calculado utilizando a Equação (3), sendo p massa de lipídios (em gramas) contidos em 5 mL de solução; 4, o fator de diluição e G, a massa da amostra (em gramas). A determinação do teor de lipídeos foi realizada em triplicata.

$$\text{Lipídeos totais (\%)} = \frac{px^4}{G} \times 100 \quad (3)$$

2.3.5 Determinação do potencial hidrogeniônico (pH)

A determinação do pH foi realizada utilizando um pHmetro, devidamente calibrado, segundo metodologia descrita pela AOAC (2007). A determinação do pH foi realizada em triplicata.

2.3.6 Teor de amilose aparente

Para a determinação do teor de amilose foi utilizado o método colorimétrico do iodo simplificado, que se baseia na transmissão de luz através de um complexo colorido que a amilose forma ao reagir com o iodo, de acordo com a metodologia descrita por Martinez e Cuevas (1989), com modificações. O método consiste em:

- Preparo da solução de Iodo

Em um béquer foi pesado 0,2 g de iodo metálico (macerado com algumas gotas de água) e 2 g de iodeto de potássio (KI), adicionando-se então 50 mL de água destilada. O frasco da

solução foi coberto com papel alumínio e deixado em repouso durante 3 h, em ambiente protegido da luz. Posteriormente, transferiu-se para um balão volumétrico e completou-se o volume até 100 mL com água destilada, seguindo-se agitação até completa homogeneização.

- Preparo da Curva Analítica

Para o preparo da curva analítica foram utilizadas 10 soluções preparadas em balões volumétricos de 100 mL, preparadas a partir da solução de amilose pura de batata com massa inicial de 0,04% mL (m/v) e adição de partes necessárias de ácido acético 1 mol. L⁻¹ (mL) e solução de iodo a 0,0001 mol. L⁻¹ (mL). pEm tubo de ensaio com tampa, foi pesado 40 mg de amilose pura de batata. Logo, adicionado 1 mL de etanol (95%) e 9 mL de hidróxido de sódio 1 mol.L⁻¹, sendo aquecidos em banho termostatizado a 100°C por 10 min, para gelatinizar o amido, deixando esfriar por mais 30 min. Em seguida, o volume foi transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 100 mL e completado com água destilada com suave agitação.

- Preparo do Branco

Em um balão volumétrico de 100 mL foi adicionado 1 mL de etanol (95%), 9 mL de hidróxido de sódio (NaOH) (1 mol.L⁻¹) e 2 mL de solução de iodo. O volume foi completado com água destilada e deixado em repouso por 30 min.

- Preparo da amostra

A amostra de amido foi envolvida em papel filtro, mergulhada em solução de hexano PA e mantida sobre refrigeração por 3 dias, para retirada da gordura. Da amostra desengordurada de amido, foi pesada 0,025 g, as quais foram colocadas em tubos de ensaio com tampa. Foi acrescentado 1 mL de etanol (95%), lentamente, para evitar a formação de grumos, em seguida foram adicionados 9 mL de hidróxido de sódio (1 mol.L⁻¹), com posterior homogeneização a fim de que todos os compostos entrem em contato com os grânulos do amido. A amostra foi aquecida em banho termostatizado a 100°C por 10 min, para a gelatinização do amido, deixando resfriar por 30 min. Após resfriadas, as amostras foram transferidas quantitativamente para balão volumétrico de 250 mL e completado o volume com água destilada.

Da solução obtida foram pipetados 5 mL e transferidos para balão volumétrico de 100 mL, onde foi acrescentado como catalisador da reação, 1 mL de ácido acético, sob agitação, 2 mL de solução de iodo e completado o volume com água destilada, as soluções foram homogeneizadas e deixadas em repouso por 30 min.

- Leitura da absorbância

A leitura da absorbância das soluções contidas nos balões (curva analítica), padrão, branco e amostra, foram realizados em um espectrofotômetro digital, no comprimento de onda

de 590 nm. Os valores obtidos foram o resultado da média de cinco leituras. O teor de amilose foi obtido a partir da curva analítica construída com amilose de batata.

A determinação do teor de amilose aparente foi realizada em triplicata.

2.3.7 Determinação do teor de amido total – Método da Antrona

O método para a determinação do amido total foi realizado conforme determinado pela Instrução Normativa nº 20 (BRASIL, 1999) com modificações.

O princípio do método empregado baseia-se na determinação espectrofotométrica a 620 nm do composto colorido formado pela reação entre a antrona e a glicose proveniente da hidrólise do amido.

- Preparo da solução de Antrona

Em banho de gelo, foi dissolvido 0,1 g de antrona P.A. em 100 mL de solução fria de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 72% (v/v). Esta solução foi preparada em banho de gelo e mantida sobre refrigeração durante todo o período de realização das análises.

- Preparo da Solução de D-glicose

O preparo da solução estoque deu-se pela diluição de 40 mg de D-glicose em 200 mL de água destilada.

- Preparo da curva analítica

Foram pipetadas alíquotas de 100 μL , 200 μL , 300 μL , 400 μL , 500 μL , 600 μL e 700 μL da solução de D-glicose (100 $\mu\text{g}/\text{mL}$) e transferidos para tubos de ensaio (15 mL) e resfriados em banho de gelo. Adicionou-se 5 mL de reagente antrona gelado (0°C). Os tubos fechados, foram agitados e levados ao banho termostatizado onde foram aquecidos à 100°C , por exatamente 11 min. Decorrido o tempo, os tubos foram resfriados em banho de gelo. Procedeu-se a leitura da cor resultante em espectrofotômetro digital a 620 nm, iniciando pelo branco preparado com 1 mL de água destilada e 5 mL de antrona.

- Preparo da amostra

Em tubos de ensaio foram pesados 0,25 g da amostra e adicionados 5 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. A mistura foi aquecida em banho termostatizado à 100°C por uma hora, com agitação eventual dos tubos.

Após o período determinado, o conteúdo foi transferido, quantitativamente, para balão volumétrico de 250 mL, o volume completado com água destilada e a solução homogeneizada.

Pipetou-se 1 mL da solução contendo a amostra, transferindo-a para tubos de ensaio com tampa rosqueável. Após, foram adicionados 5 mL do reagente antrona gelado (0°C). Os tubos fechados foram agitados e levados ao banho termostatizado a 100°C , por exatos 11 min, após este período, foram resfriados até temperatura ambiente.

- Obtenção dos resultados

A leitura da cor resultante foi realizada em espectrofotômetro digital a 620 nm, iniciando pelo branco preparado com 1 mL de água destilada e 5 mL de antrona. Os valores calculados para teor de amido foram obtidos segundo a Equação 4, onde A é a absorvância da amostra; F é o fator de correção da curva; 0,9 é o fator de conversão de glicose para amido e P é a massa da amostra. A determinação do teor de amido total foi realizada em triplicata.

$$\text{Amido (\%)} = \frac{AxFx100x0,9}{p} \quad (4)$$

2.3.8 Índice de Absorção de água (IAA)

A capacidade de absorção de água dos amidos nativos e modificados química e fisicamente foi determinada de acordo com o método proposto por Kaitaranta et al. (1980), com modificações. Em tubos de centrífuga previamente pesados, foram colocados 2,5 g de amido e 30 mL de água destilada. Os tubos foram levados ao banho termostatizado a 30°C por 30 min, com agitação eventual. Decorrido o tempo, as amostras foram centrifugadas a 6000g por 30 min. Após, os tubos foram posicionados a 45° por alguns minutos, até que fosse observada a total separação das fases. O líquido sobrenadante foi transferido cuidadosamente para placas de Petri, devidamente pesadas, e levadas para estufa de circulação de ar a 105°C, por aproximadamente duas horas, até peso constante.

O IAA foi realizado em triplicata, sendo determinado a partir das Equação 5, onde mp (g) é a massa do amido precipitado e o ma (g) é a massa da amostra.

$$IAA \left(\frac{g}{g}\right) = \frac{mp}{ma} \quad (5)$$

2.3.9 Poder de inchamento (PI) e índice de solubilidade (IS)

O PI (g/g) e IS (%) do amido nativo e tratado química e fisicamente foram determinados a 95°C de acordo com a metodologia de Schoch (1964), com modificações.

Foram pesados 1,0 g do amido diretamente em tubo de centrífuga, previamente pesados, adicionando-se 20 mL de água destilada, considerando a água presente na amostra, sendo a suspensão homogeneizada por 1 min em agitador vortex. Após este período, os tubos foram levados ao banho termostatizado por 30 min à 95°C, com agitação eventual. Após a gelatinização, as suspensões foram resfriadas e centrifugadas por 15 min a 3000 g. Para a determinação do índice de solubilidade (%) das amostras, o sobrenadante foi cuidadosamente transferido para placas de Petri, previamente pesadas, e o volume seco em estufa de secagem e circulação de ar à 105°C até massa constante.

O PI (g água/ g amostra seca) foi determinado através do precipitado (gel) que se acumula no fundo do tubo de centrífuga. O mesmo foi pesado, obtendo-se a massa do precipitado. Os cálculos para a determinação do índice de solubilidade e poder de inchamento foram realizados em triplicata, utilizando as Equações 6 e 7, onde o IS é o índice de solubilidade; PI é o poder de inchamento (g/g); ms, a massa do sobrenadante seco (g); mgel, a massa do gel (g) e ma é a massa da amostra (g).

$$IS(\%) = \frac{m_{gel}}{m_a - m_s} \quad (6)$$

$$PI\left(\frac{g}{g}\right) = \frac{(m_{gel} * 100)}{m_a * (100 - IS)} \quad (7)$$

2.3.10 Espectrofotometria de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Com o objetivo de determinar a estrutura química dos amidos nativo e modificados, espectros de FTIR foram tomados em um espectrômetro Agilent Cary 630. Os espectros foram registrados no modo de transmitância de 4000 a 600 cm^{-1} (região do infravermelho médio) com resolução de 4 cm^{-1} , seguindo o método do ATR-reflectância total atenuada.

2.3.11 Determinação do teor de amido Resistente (AR) e amido Não Resistente (ANR) e Digestibilidade in vitro

As determinações de AR e ANR foram realizadas utilizando o kit de reagentes da marca Megazyme International Ireland, vendido comercialmente, seguindo a metodologia descrita pelo fabricante.

Neste método as amostras (em triplicata) adicionadas com α -amilase pancreática e amiloglucosidase (AMG) são incubadas em um banho de água com agitação durante 16 h a 37 °C. Durante esta etapa o ANR (Amido Não Resistente) é solubilizado e hidrolisado a D-glicose através da ação combinada das duas enzimas. A reação é finalizada pela adição de um volume igual de etanol e o AR é recuperado como um precipitado (pellet) por centrifugação. Este é então lavado duas vezes por suspensão em solução aquosa de etanol (50% v/v), seguido por centrifugação. O líquido sobrenadante é removido por drenagem. O AR no sedimentado é dissolvido em $\text{KOH}_2 \text{ mol.L}^{-1}$ por agitação vigorosa em um banho de gelo-água sob agitação magnética. Esta solução é neutralizada com tampão de acetato de sódio e o amido é quantitativamente hidrolisado em glicose com a AMG. A D-glicose é medida utilizando reagente glicose oxidase/peroxidase (GOPOD) e esta é uma medida do teor de AR da amostra. O ANR é determinado pela mistura do sobrenadante original e os obtidos nas lavagens, ajustando o volume a 100 ml e medindo o teor de D-glicose com GOPOD. Os cálculos para a

determinação do ANR e AR (amostras contendo > 10% AR), foram realizadas utilizando a planilha Mega-Calc fornecida pelo fabricante do kit.

2.3.12 Difração de Raio X (DRX)

A análise de difração de Raios X (DRX) foi realizada no CEPEQ/UESB tendo como objetivo estimar as frações cristalinas e amorfas das amostras de amido. A mesma foi realizada em um difratômetro (Bruker, Modelo D2 Phaser utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ (30 kV e 10 mA) na faixa de $5^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$. Utilizou-se potência de 1600 V e o método de escaneamento contínuo. O grau de cristalinidade foi definido como a razão entre a área da região cristalina (A_c) e a área total coberta pela curva, composta pela área da região cristalina e a área da região amorfa (A_a), conforme a Equação (8), onde A_c representa a área total dos picos e A_a a área amorfa do difratograma.

$$\text{Grau de cristalinidade (\%)} = \frac{A_c}{(A_c + A_a)} \times 100 \quad (8)$$

2.4 Determinação das propriedades de pasta

As propriedades de pasta foram determinadas no Rapid Visco Analyser - RVA (Perten, RVA 4500, Hudding, Suécia), no LabDarsa (Laboratório de Aproveitamento de Resíduos e Subprodutos), na escola de Agronomia da Universidade Federal de Goiás –UFG, segundo a metodologia de Weber, Collares-Queiroz e Chang (2009), com modificações. Suspensões de amido, na concentração de 0,1 g.mL⁻¹, foram submetidas à análise utilizando o Método Padrão 2, no qual, o equipamento foi mantido à 50°C por 1 min, em seguida, aquecido até 95°C a uma taxa de 6°C.min⁻¹, permanecendo nessa temperatura por 5 min, e então resfriado à 50°C, também com taxa de 6°C.min⁻¹. Os parâmetros medidos foram: viscosidade inicial (à frio), pico de viscosidade, viscosidade final, queda de viscosidade (breakdown) e tendência à retrogradação (setback), expressos em centipoise (cP), além de temperatura de pasta (°C).

2.5 Análise térmica

As faixas de temperatura de gelatinização das suspensões dos amidos nativos e modificados foram realizadas no Laboratório de Aproveitamento de Resíduos e Subprodutos - LabDarsa, da escola de Agronomia - Universidade Federal de Goiás – UFG, utilizando Calorímetro Diferencial de Varredura – DSC (TA Instruments, modelo Q20, New Castle, UK) segundo metodologia descrita por Weber; Collares-Queiroz; Chang (2009), com modificações. Foram pesadas amostras de 2,0 mg (b.s.) em cápsulas de alumínio hermética (em duplicata) e adicionado 6 μL de água destilada. As cápsulas foram seladas em prensa (TA Instruments, modelo Q20, New Castle, UK) e mantidas por 12 h à temperatura ambiente a fim de uniformizar

a distribuição de água na amostra. As amostras de amido foram submetidas a um ciclo de aquecimento de 40°C à 120°C, com taxa de 10°C.min⁻¹. Uma cápsula de alumínio hermética selada e vazia foi utilizada como referência, a calibração foi feita com índio, e o experimento conduzido em atmosfera dinâmica com gás nitrogênio a 50 mL.min⁻¹.

2.6 Observação dos grânulos dos amidos nativo e modificados por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A visualização da morfologia dos grânulos de amido foi realizada no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução –LabMic, no Instituto de Física - Universidade Federal de Goiás, utilizando Microscópio de Varredura Eletrônica, modelo Jeol, JSM – 6610, equipado com EDS, Thermo scientific NSS Spectral Imaging. As amostras de amido foram colocadas sobre fita adesiva de cobre dupla face aderida a um disco metálico (Stub), o excesso da amostra foi pulverizado com spray de CO₂ e posteriormente acopladas ao equipamento modelo Denton Vacuum, Desk V, para deposição de filmes de ouro, por 2 min, sendo o ouro, o metal condutor. As amostras foram observadas em microscópio eletrônico de varredura operando a 5 kV.

2.7 Determinação do conteúdo de grupos carbonila e carboxila (somente para o amido modificado quimicamente)

2.7.1 Grupos Carbonila

O conteúdo de grupos carbonila foi determinado pelo método de titulação (Smith, 1967). 0,4 g de amido foi suspenso em 10 mL de água destilada em um recipiente de 50 mL. A suspensão foi gelatinizada em um banho de água por 20 min a 90°C, resfriada até 40°C, o pH ajustado para 3.2 com HCl 0,01 mol.L⁻¹, e então misturado com 1,5 mL com reagente hidroxiamina. O frasco foi deixado a 40°C, em um banho de água, por 4 h com pequena agitação. O excesso de hidroxiamina foi determinado por titulação da mistura reacional com uma solução padrão 0,1 mol.L⁻¹ de NaOH. Uma determinação em branco foi realizada somente com o reagente hidroxiamina feita da mesma maneira. O reagente hidroxiamina foi preparado pela dissolução de 25 g de cloridrato de hidroxilamina em 100 mL de NaOH 0,5 mol.L⁻¹ e depois o volume ajustado para 500 mL com água destilada. O conteúdo de grupos carbonila foi calculado através da Equação 9, Onde V_a e V_b são os volumes (mL) de NaOH consumidos pela amostra e pelo branco, respectivamente, e M_{NaOH} é a concentração de NaOH em mol.L⁻¹ e M_{amido} é a massa de amido (g) em base seca. As análises foram realizadas em triplicata.

$$Carbon (\%) = \frac{(V_a - V_b) \times M_{NaOH} \times 0,0028 \times 100}{M_{amido}} \quad (9)$$

2.7.2 Grupos Carboxila

O conteúdo de grupos carboxila foram determinados de acordo com método de Chattopadhyay et al. (1997). Amostras de amido (0,2 g) foram agitadas com 2,5 mL de HCl 0,1 mol.L⁻¹ por 30 min com agitação magnética. A pasta foi então filtrada (vácuo) com água destilada até ficar livre de íons cloreto (aproximadamente 40 ml de água foi usada). A torta filtrada foi então cuidadosamente transferida para um bequer de 50 mL e o volume ajustado para 30 mL com água destilada. A pasta foi aquecida até ebulição com agitação constante por 15 min para alcançar a gelatinização completa. O volume da amostra quente foi ajustado para 45 mL com água destilada e imediatamente titulada com NaOH 0,01 mol.L⁻¹ até que o pH 8,3 foi estabilizado. O branco foi preparado com o amido nativo da mesma maneira, sendo agitado com 2,5 mL de água destilada em substituição à solução de HCl 0,1 mol.L⁻¹. O conteúdo de grupos carboxila foi calculado através da Equação 10, onde Meq são os miliequivalentes, V_a e V_b são os volumes de NaOH consumidos pela amostra e pelo branco, respectivamente, M_{NaOH} é a concentração de NaOH em mol.L⁻¹ e M_{amido} é a massa da amostra (g) em base seca. As análises foram realizadas em triplicata.

$$\text{Carbox (\%)} = \left[\frac{\text{meq de ácido}}{100\text{g de amido}} \right] \times 0,045 \quad (10)$$

$$\text{Meq de ácido (\%)} = \frac{[(V_a - V_b) \text{mL} \times M_{\text{NaOH}} \times 100]}{M_{\text{amido}}}$$

3. Análise estatística

Para analisar o efeito do teor de umidade, da temperatura e do tempo no processo de modificação física ocorridas no grânulo do amido utilizou-se um delineamento do tipo composto central rotacional (DCCR) com um total de 19 ensaios e 15 tratamentos, com cinco repetições no ponto central.

Esta metodologia normalmente é utilizada quando deseja-se maximizar ou minimizar uma determinada resposta, representando, portanto, uma tentativa de otimização (MOURA & ASCHERI, 2013). Os níveis utilizados são apresentados na Tabela 1.

Os resultados obtidos foram submetidos a análise de regressão para analisar o efeito dos tratamentos e das variáveis, com suas respectivas interações. Os coeficientes de regressão foram estimados a partir dos dados experimentais através de regressão linear múltipla com um modelo polinomial de segunda ordem (Equação 11), em que R representa as respostas estudadas, β_0 , β_i , β_{ii} e β_{ij} são os coeficientes de regressão para o intercepto, para o efeito linear, quadrático e de interação respectivamente e X_i e X_j são as variáveis independentes estudadas.

$$R = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ii} X_i^2 + \sum \beta_{ij} X_i X_j \quad (11)$$

Tabela 1. DCCR do experimento.

Amostras	Trat	Rep	X1 (°C)	X2 (h)	X3 (%)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Umidade (% m/m)	
						PM	100	13	25
						Delta	12	6,5	6
Amostras	Trat	Rep	X1 (°C)	X2 (h)	X3 (%)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Umidade (% m/m)	
F1	1	1	-1	-1	-1	88	6,5	19	
F2	2	1	1	-1	-1	112	6,5	19	
F3	3	1	-1	1	-1	88	19,5	19	
F4	4	1	1	1	-1	112	19,5	19	
F5	5	1	-1	-1	1	88	6,5	31	
F6	6	1	1	-1	1	112	6,5	31	
F7	7	1	-1	1	1	88	19,5	31	
F8	8	1	1	1	1	112	19,5	31	
F9	9	1	-1,68	0	0	79,84	13	25	
F10	10	1	1,68	0	0	120,16	13	25	
F11	11	1	0	-1,68	0	100	2,08	25	
F12	12	1	0	1,68	0	100	23,92	25	
F13	13	1	0	0	-1,68	100	13	14,92	
F14	14	1	0	0	1,68	100	13	35,08	
F15	15	1	0	0	0	100	13	25	
F16	15	2	0	0	0	100	13	25	
F17	15	3	0	0	0	100	13	25	
F18	15	4	0	0	0	100	13	25	
F19	15	5	0	0	0	100	13	25	

A fim de avaliar o efeito de diferentes concentrações (1%, 2%, 3% e 4%) do agente reticulante, STMP, no processo de modificação química do amido de banana-da-terra verde os resultados foram submetidos a análise de regressão. Os modelos linear e quadrático foram testados sendo escolhido o modelo que apresentou ($p \leq 0,05$), falta de ajuste não significativa ($p > 0,05$), elevado valor do coeficiente de regressão e adequação do modelo ao fenômeno observado. Todas as análises foram realizadas no software estatístico Statistical Analysis System- SAS, versão 9.1.

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Extração do amido

1.1 Rendimento e caracterização química dos amidos

O rendimento e a caracterização química dos amidos obtidos dos diferentes métodos estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Rendimento e caracterização química de amidos de bananas da terra (*Musa paradisiaca* L.) empregando diferentes metodologias de extração.

PARÂMETROS	TRATAMENTOS					Amido Água
	AA	BS 1:2	BS 1:5	HA 1:5	HA 1:7	
Rendimento (g/100g)	5,43%	13,2%	9,5%	9,5%	19,4%	9,0%
Cinzas %)*	0,08±0,01 ^b	0,17±0,00 ^a	0,22±0,04 ^a	0,03±0,00 ^b	0,06±0,01 ^b	0,09±0,00 ^b
pH	7,10± 0,22 ^b	5,79±0,14 ^c	5,71±0,01 ^c	8,05±0,11 ^a	8,26±0,10 ^a	5,90± 0,12 ^b
Proteínas (%)*	0,11±0,10 ^a	0,11±0,10 ^a	0,12±0,10 ^a	0,04±0,00 ^b	0,06±0,01 ^b	0,10±0,06 ^a
Lipídeos (%)*	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Amido Total (%)*	87,70±23 ^b	80,54±4,47 ^b	83,00±1,70 ^b	93,61±1,08 ^a	90,11±6,97 ^a	72,61±0,70 ^c
Amilose aparente (%)	26,44±1,59 ^c	27,28±0,10 ^c	41,44±0,40 ^b	40,22±1,38 ^b	53,70±1,05 ^a	32,6±1,99 ^c
Umidade (%)	11,64±0,1 ^a	8,47±0,19 ^b	8,85±0,14 ^b	11,12±0,0 ^a	11,48±0,0 ^a	10,79±0,0 ^a

*Resultados expressos em base seca. ^{a,b,c} Médias seguidas pela mesma letra na linha não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste Tukey.

O rendimento da extração de amido de banana-da-terra verde (*Musa Paradisiaca* L.) utilizando ácido ascórbico (AA) como antioxidante foi o menor valor obtido, seguido do amido extraído apenas com água. Para extração utilizando bissulfito de sódio (BS) nas proporções 1:5 (m/v) o rendimento observado foi idêntico ao apresentado quando o hidróxido de amônia (HA) foi utilizado na mesma proporção. O rendimento na extração com HA na proporção de 1:7 (m/v) foi superior aos demais. A utilização de antioxidantes na extração tem como objetivo evitar o escurecimento enzimático e ativar as enzimas naturais da banana como a poligalacturonase e pectinase. Estas enzimas catalisam a hidrólise das ligações nas paredes celulares da polpa, permitindo a liberação dos grânulos de amido sem degradá-los, levando a sua recuperação por filtração a partir dos resíduos e a separação da dispersão aquosa por centrifugação (SCHOCH, 1964), além de conferir maior resistência ao grânulo, pois segundo Izidoro et al. (2011), a ação do antioxidante se dá na superfície do grânulo, tornando a camada externa mais densa, reduzindo os danos causados pelo cisalhamento durante o processo de extração, aumentando o rendimento.

A polpa de amido apresentou uma cor opaca, que, segundo Moorthy (1991), é provavelmente devido a materiais colorantes presentes em polpas, assim, a extração do amido

de banana utilizando o HA, por sua característica alcalina, favoreceu a dissolução da matéria prima responsável pela coloração, promovendo a floculação das impurezas, o que resultou em um amido com maior brancura quando avaliado visualmente.

A utilização do HA 1:7 (m/v), se mostrou mais efetiva na hidrólise da polpa, resultando em maior rendimento, indicando o potencial industrial da banana-da-terra verde como fonte amilácea em comparação ao rendimento observado em variedades comumente utilizadas para a obtenção de amido, como a batata inglesa (18%), araruta (8-16%), inhame (18-23%) e mandiocinha salsa (5-23%) (ROCHA et al., 2010).

O teor de umidade influencia diretamente na qualidade do amido uma vez que baixos teores (<15%) garantem a estabilidade microbiológica devido à baixa atividade de água (NUNES et al., 2009), estando os valores de umidade observados neste estudo adequados. O mesmo foi observado em relação ao teor de cinzas em que os valores encontrados para todas as amostras se apresentam dentro do parâmetro estabelecido pela legislação (<0,75%) (g/100g) (BRASIL, 2005). Modenese (2011), utilizando hidróxido de amônia 0,03 mol.L⁻¹ para extração de amido de banana verde (*Musa Acuminata cv. Nanica*) encontrou teores de cinzas mais elevados (2,91%) (g/100g) em comparação aos observados neste trabalho, o que pode ser explicado devido ao fruto ter elevado teor de potássio, sendo este valor influenciado pelo solo, variedade e maturação do fruto.

Os valores de pH variaram estatisticamente entre os amidos extraídos com diferentes antioxidantes, tendo o BS pelas características ácidas, e o amido extraído apenas com água, os valores de pH ligeiramente ácido, seguido pelo HA, com característica básica próxima ao apresentado pela polpa, que segundo Moorthy (1991) apresenta pH alcalino (9 -10).

Os valores de proteína variaram estatisticamente entre as amostras apresentando menores valores nas amostras utilizando o HA, em ambas as proporções, evidenciando a influência do pH do agente antioxidante nas características químicas do amido obtido. A presença de proteínas em valores mais elevados interfere negativamente na gelatinização do amido, formando uma camada sobre a superfície do grânulo, impedido a liberação das moléculas de amilose e amilopectina, e devido à sua natureza hidrofílica, compete com a água, diminuindo a disponibilidade desta para entumecer o grânulo elevando a temperatura de gelatinização (SUMMU et al., 2009).

Valores mais elevados nos teores de proteína têm sido relatados por outros autores para diferentes variedades. Coello et al. (2014) ao avaliarem variedades de bananas, encontraram 0,83% (g/100g) na variedade Morado e 0,98% (g/100g) na variedade Macho, utilizando como antioxidante o ácido cítrico. Izidoro et al. (2011) utilizando bissulfito de sódio como antioxidante na extração do amido em banana (*Musa cavendish*), encontraram 0,36% (g/100g)

de proteína. Os valores inferiores encontrados neste estudo podem indicar eficiência nas metodologias de extração do amido utilizando tais agentes antioxidantes.

Os valores de lipídeos não foram significativos para todas as amostras estudadas, fator importante, pois, complexos de amilose-lipídeo restringem o inchaço e a solubilização das soluções de amido (ZHANG & HAMAKER, 2012).

Todas as amostras de amido apresentaram baixos teores de proteína, cinzas e lipídeos, comprovando que os procedimentos de extração foram adequados, pois a soma das substâncias em base seca foi inferior a 1% (g/100g), apresentando assim, amidos com elevada pureza (> 99%).

Os valores de amido total estão adequados segundo a RDC nº 263 (BRASIL, 2005), sendo superiores a 80% (g/100g) em todas as amostras onde foram utilizados antioxidantes na extração, apresentando diferenças estatísticas para os amidos onde foram utilizados antioxidantes com diferente acidez, sendo maior quando utilizado maior proporção (m/v) do antioxidante de pH básico (HA), influenciado pela característica alcalina da polpa da banana-da-terra verde (HANSEN et al. 2012).

Teores de amilose variaram entre as amostras extraídas com diferentes antioxidantes. Estes resultados indicam que as propriedades físico-químicas do amido podem ser influenciadas pelo agente antioxidante utilizado na extração. Uma característica da amilose é sua capacidade de formar gel depois da gelatinização do grânulo de amido. Este comportamento se manifesta em certos amidos que contém maiores teores de amilose, tais como amido de milho (25% a 28%), trigo (26%), mandioca e batata doce (17%) (LEONEL et al., 2011). Comparando-se os teores de amilose encontrados neste estudo utilizando HA (1:7), com os resultados relatados na literatura consultada, pode-se comprovar que o amido de banana-da-terra verde é rico em amilose.

O teor de amilose é normalmente determinado pela reação clássica entre as ligações α 1-4 e iodo, formando um complexo azul, que é medido espectrofotometricamente. A extensão deste complexo pode variar essencialmente pelas características da sua formação, dependendo do tamanho molecular e da concentração de iodeto, aumentando a absorvância com o aumento do peso molecular e da concentração de iodeto utilizada na determinação. Portanto, a extensão da ligação de iodo depende do grau de formação de hélices, tendo em vista que uma única hélice, capaz de suportar a formação do complexo, necessita de seis moléculas de glicose por volta e do comprimento da cadeia de amilose. Com o aumento do número de hélices, o número de moléculas de iodo que podem ser carregadas também aumenta, e conseqüentemente, a capacidade de ligação de iodo (KNUTSON, 1999). Assim, pode-se inferir, através da análise dos resultados apresentados para os diferentes métodos empregados para a extração do amido

de banana que diferentes antioxidantes levam a liberação de diferentes hélices formadas pelas moléculas de amilose em diferentes conformações.

O amido extraído da banana-da-terra verde utilizando HA na proporção 1:7 (m/v) como antioxidante, apresentou teor de amilose aparente de 53,7% (g/100g), sendo este, superior aos demais amidos e aproximadamente 90% (g/100g) de amido total, justificando assim a utilização da metodologia preconizada por Moorthy (1991) para a extração.

Segundo Muccillo (2009) o amido nativo é o polissacarídeo extraído através do uso de água ou outro solvente, que não tenha sido submetido à processos que o modifique estruturalmente. A partir deste ponto do trabalho, o termo amido nativo será utilizado para se referir ao polissacarídeo extraído com hidróxido de amônia na concentração de 1:7 (m/v) o qual foi submetido à modificação química ou física.

1.2 Morfologia dos grânulos de amido nativo de banana-da-terra verde (*Musa Paradisiaca* L.)

O formato dos grânulos de amidos varia conforme a fonte botânica, assumindo forma arredondada para o amido de mandioca, oval para o amido de batata, araruta e banana (GUNARATNE & HOOVER, 2002), ou ainda circular poliédrico para o amido de batata-doce e mandioquinha salsa (LEONEL et al., 2005). Na Figura 9 são apresentadas as micrografias dos grânulos de amido nativo, obtidos ao se utilizar o HA 1:7, onde se observa; grânulos ovais, lisos e uniformes, sem qualquer sinal de erosão.

Como pode ser observado pelo aspecto do grânulo do amido nativo (Figura 9), quando comparado ao extraído apenas com água (Figura 10), as diferenças na aparência evidenciam que o agente antioxidante, utilizado na extração, promoveu maior proteção ao grânulo, aumentou a resistência das paredes externas, protegendo-os quanto ao cisalhamento ocasionado durante o processo de extração, mantendo intacta a camada externa do grânulo.

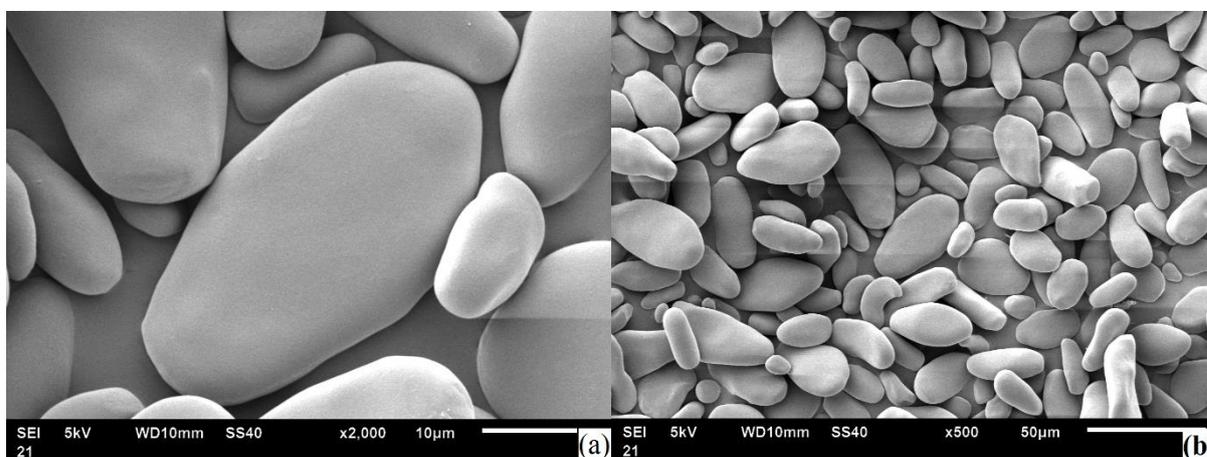


Figura 9. Fotomicrografia dos grânulos de amido nativo obtidas por MEV: x2.000 (a) e x500 (b).

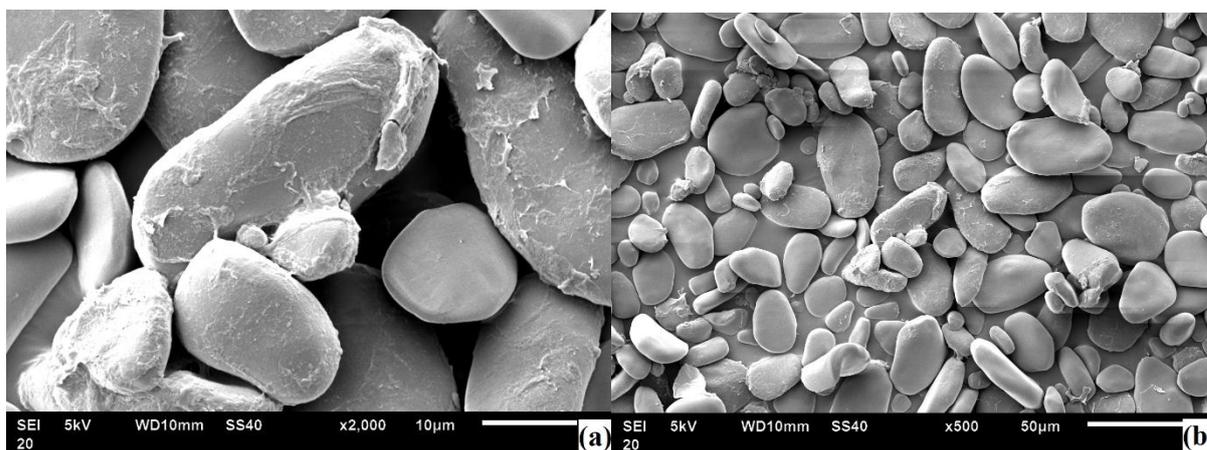


Figura 10. Fotomicrografia dos grânulos de amido de banana-da-terra, extraído sem a utilização de antioxidantes obtidas por MEV: x2.000 (a) e x500 (b).

As Figuras 9 e 10 corroboram com os dados da Tabela 2 em que a composição química da amostra de amido extraído com água, apresenta um menor teor de amido, o que evidencia um menor grau de pureza que pode ser atribuído a maior quantidade de proteína e, possivelmente, de fibras quando comparado ao amido nativo (HA 1:7). Como resultado tem-se uma superfície mais áspera, resultado da presença de outras moléculas aderidas ao grânulo de amido. Tendo o amido nativo (Figura 9) superfície livre de componentes adsorvidos ao grânulo de amido.

1.3 Resultados para os diferentes parâmetros avaliados para amido nativo de banana da terra verdes (*Musa paradisiaca* L.)

Os dados experimentais das propriedades tecnológicas: índice de absorção de água (IAA) a 30°C, poder de inchamento (PI) e índice de solubilidade (IS) a 95°C; das propriedades de pasta: parâmetros de viscosidade máxima, temperatura de pasta, viscosidade final e tendência a retrogradação; da análise térmica realizada no DSC: parâmetros de temperatura inicial, temperatura de pasta, temperatura final e entalpia de gelatinização; além da digestibilidade *in vitro*, para os parâmetros do teor de amido resistente e amido não resistente para o amido nativo de banana-a-terra verde são apresentados na Tabela 3.

O valor de IAA encontrado nesse trabalho pode ser atribuído, possivelmente, a estrutura granular coesa, além da superfície uniforme e regular dos grânulos, conforme mostra a Figura 9, o que dificulta a penetração das moléculas de água na estrutura do amido. Segundo Maciel (2014) o IAA está relacionado com a disponibilidade de grupos hidrofílicos (-OH) do amido para se ligar à água, o grau de degradação das moléculas e a capacidade dessas em formar gel. Valor semelhante ao apresentado para este parâmetro (1,89 g/g), foi relatado por Silva & Silva (2005), quando avaliaram o IAA do amido de banana variedade *Cavendish*.

Tabela 3. Resultados experimentais quanto as propriedades tecnológicas, de pasta, análise térmica, digestibilidade *in vitro*, amilose, grupos carbonila e carboxila do amido nativo.

Propriedades tecnológicas	Parâmetros			
	IAA (g/g)	PI (g/g)	IS (%)	Amilose aparente (%)
	1,81±0,06	13,66±0,72	9,85±1,28	53,70±1,05
Propriedades de pasta (RVA)*	V _{máx} (cP)	T _p (°C)	V _f (cP)	Retrogradação (cP)
	9210	71,55	4403	1681
Análise térmica (DSC)	T _i (°C)	T _p (°C)	T _f (°C)	ΔH (J· ⁻¹)
	69,22±0,10	74,10±0,09	85,21±0,38	13,96±0,87
Digestibilidade <i>In vitro</i>	AR (%)		ANR (%)	
	37,81±0,58		30,65±2,92	
	Grupos Carboxila (%)		0,0003±0,00	
	Grupos Carbonila (%)		0,0210±0,09	

*Não houve repetições. IAA= índice de absorção de água; PI= poder de inchamento; IS= índice de solubilidade; V_{máx}= viscosidade máxima; T_p= temperatura de pasta; V_f= viscosidade final; T_i= temperatura inicial; T_p= temperatura de pasta; T_f= temperatura final; ΔH= entalpia de gelatinização; AR= amido resistente; ANR= amido não resistente.

O PI do grânulo do amido revela a capacidade de hidratação, sendo o inchaço durante o aquecimento correlacionado com o arranjo diferente das duplas hélices da molécula de amilopectina, resultante da região cristalina. O valor de PI (Tabela 3) indica que ocorreu uma expressiva ruptura das estruturas internas do grânulo, permitindo a absorção irreversível de moléculas água pelo grânulo. Um maior poder de inchamento provoca maior transparência e aumento da viscosidade da pasta do amido (SANTOS, 2009; SAGUILÁN et al, 2014).

As propriedades de pasta de amidos, tais como o IS, são afetadas por seus componentes como teores de amilose e pela distribuição dos comprimentos de cadeias ramificadas da amilopectina (MATSUGUMA, 2006). O valor apresentado na Tabela 3 para IS, pode ser explicado pelo alto teor de amilose presente na amostra de amido nativo investigada, tornando-o menos solúvel devido a conformação da estrutura linear apresentada pelas moléculas de amilose, além disso a estrutura externa do grânulo apresenta-se coesa, dificultado assim a ruptura e exposição dos componentes internos. Valores similares ao reportado neste trabalho para o IS em amido de banana, foram relatados por Izidoro et al. (2011), sendo de 10,43% (g/100g). O mesmo autor afirma que a solubilidade de amido de banana se encontra acima de 10% quando aplicadas temperaturas superiores a 90°C, contrastando com o comportamento dos amidos de mandioca e batata que apresentam solubilidade de aproximadamente 30% a 80°C.

1.4 Difração de Raios-X dos amidos nativos

Com a análise de Difração de Raios X (DRX), é possível evidenciar e definir os tipos de arranjos segundo a posição dos picos de difração. No difratograma do amido nativo de banana-verde (Figura 11), pode-se observados picos bem definidos em 2θ iguais a 11°, 15°, 19°, 20°, 23°, 25°, 26°, 27°, 28°, 29°, 31°, 32°, 33°, 34°, 35°, 36°, 37°, 38°, 39°, 40°, 41°, 42°, 43°, 44°, 45°, 46°, 47°, 48°, 49°, 50°, 51°, 52°, 53°, 54°, 55°, 56°, 57°, 58°, 59°, 60°, 61°, 62°, 63°, 64°, 65°, 66°, 67°, 68°, 69°, 70°, 71°, 72°, 73°, 74°, 75°, 76°, 77°, 78°, 79°, 80°, 81°, 82°, 83°, 84°, 85°, 86°, 87°, 88°, 89°, 90°.

17°, 20°, 23° e 26°. Segundo Conceição (2012) e Pepe et al. (2015) a presença de picos mais intensos nestas regiões, caracteriza amidos de padrão cristalino dos tipos A e B. As diferenças entre os polimorfos A e B resultam do teor de água e da forma como os pares de dupla hélice são empacotados nos cristais, sendo encontrado em amidos de raízes e tubérculos, amidos com alto teor de amilose e amido retrogradado. Os amidos com cristalinidade tipo B têm formas e dimensões similares e são resistentes à hidrólise (IZIDORO et al., 2011).

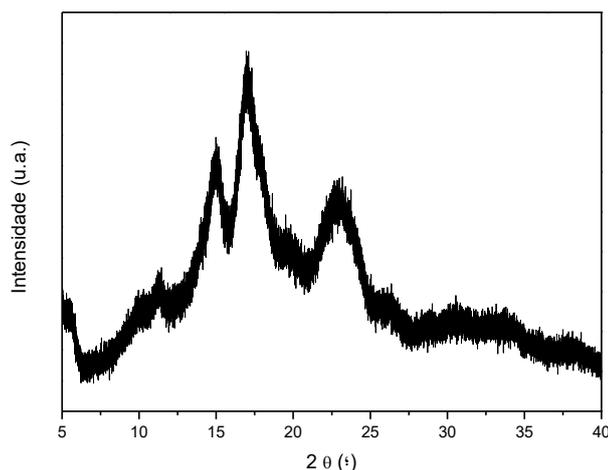


Figura 11. Padrão de difração de raios X e cristalinidade relativa do amido nativo de banana-da-terra verde.

1.5 Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do amido nativo.

A espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR), onde são apresentadas as informações estruturais para caracterização de diferenças estrutura do amido nativo está apresentado na Figura 12, onde, segundo Pelissari et al. (2013) a banda localizada na região de 993 cm^{-1} nos espectros de amido, está relacionada com a quantidade de estrutura amorfa, ou seja, a quantidade de amilose presente na amostra. Ainda segundo o autor, as bandas em 926 e 927 cm^{-1} são atribuídos a ligações glicosídicas. Para Lima et al. (2012) as bandas na região 1200 a 1000 cm^{-1} são consideradas bandas características do amido e são atribuídas a vibrações de deformação axial de C-O em álcoois.

Para Zhang e Hamaker (2012) e Liu et al. (2014), a absorção em 1640 cm^{-1} , é uma banda típica presente nos espectros de amido, sendo atribuída a uma vibração de dobragem de H_2O ou ao número de grupo de hidroxilas em moléculas de amido, levando a uma maior absorção de água.

Além dessas bandas, é possível observar a banda a 2926 cm^{-1} , atribuída à deformação axial de ligações C-H. Além disso, as deformações moleculares existentes nas moléculas de amido a 3400 e 1650 cm^{-1} , são atribuídas ao estiramento e a deformação angular de ligações -OH (LIMA et al., 2012).

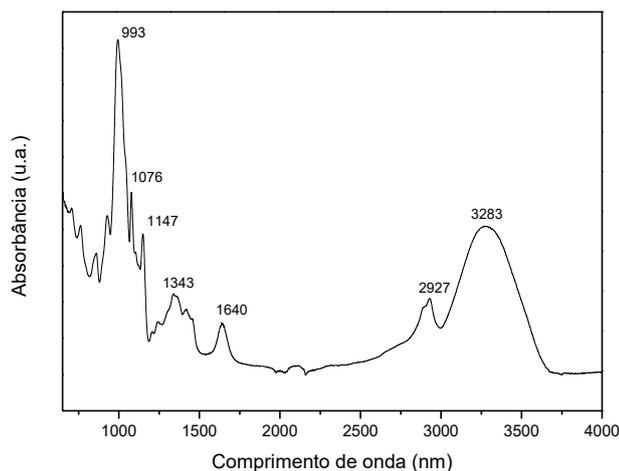


Figura 12. FTIR do amido nativo de banana-da-terra verde.

Além dessas bandas, é possível observar a banda a 2926 cm^{-1} , atribuída à deformação axial de ligações C-H. Além disso, as deformações moleculares existentes nas moléculas de amido a 3400 e 1650 cm^{-1} , são atribuídas ao estiramento e a deformação angular de ligações -OH (LIMA et al., 2012).

1.6 Propriedades de pasta e análise térmica do amido nativo

Os dados experimentais quanto as propriedades de pasta obtidas através do RVA são apresentadas na Tabela 3.

No perfil viscoamilográfico obtido no RVA para o amido nativo (Figura 13) é observado um aumento de viscosidade na fase inicial de aquecimento, em que os grânulos começam a intumescer e moléculas de amilose começam a ser lixiviadas do grânulo. A temperatura na qual os grânulos começam a inchar é denominada temperatura de pasta. Nesta temperatura (Tabela 3) se deu o início da dissociação das ligações de hidrogênio intramoleculares, diminuindo a resistência, aumentando a expansão e formação da pasta.

A viscosidade máxima alcançada a 95°C indica que nesta temperatura as ligações de hidrogênio intramoleculares responsáveis pela estrutura granular do amido, se apresentam mais fracas. A quebra de viscosidade permite avaliar a estabilidade do amido em altas temperaturas sob agitação mecânica (SANTOS, 2014). À temperatura de 95°C , mantida constante por aproximadamente 6 min, observou-se a quebra da viscosidade (*breakdown*) causada pelo rompimento e solubilização dos grânulos, devido a temperatura e agitação mecânica contínua.

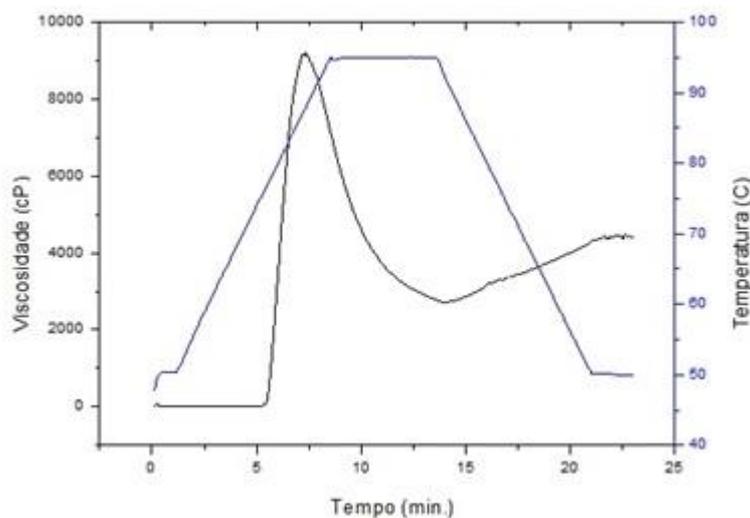


Figura 13. Perfil de viscosidade da suspensão de amido nativo obtido no Rapid Visco Analyser - RVA

Com o início do resfriamento dá-se a reorganização das cadeias lineares (principalmente amilose) ocorrendo queda e posterior aumento na viscosidade, representando a tendência à retrogradação (setback). A retrogradação está diretamente relacionada com o teor de amilose, sendo esta a molécula envolvida na retrogradação inicial avaliada pelo RVA. Como pode ser observado através dos resultados a pasta de amido de banana-da-terra verde apresenta temperatura de pasta não muito elevada e instabilidade a altas temperaturas e agitação constante.

Para o estudo da análise térmica, a temperatura de gelatinização ou temperatura de transição vítrea do amido nativo, foi utilizado Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC. O termograma do amido nativo é apresentado na Figura 14 e os dados experimentais na Tabela 3.

O amido nativo apresentou um termograma onde pode ser observada a curva característica da gelatinização do amido, apresentando, conforme a programação da temperatura e do tempo percorrido na análise, pontos onde podem ser colhidas temperaturas específicas em cada parâmetro avaliado durante as fases da transição no processo de gelatinização.

Os parâmetros de gelatinização (T_0 , T_p , T_g , T_f) são fortemente influenciados pela estrutura molecular da região cristalina dos amidos, sendo a ΔH o reflexo da perda de ordem molecular dentro da estrutura interna dos grânulos de amidos, representando a quantidade de energia necessária para romper as interações moleculares dentro dos grânulos durante a gelatinização (ABEGUNDE et al., 2013).

Para Muccillo (2009) a ΔH para amidos nativos é de cerca de 15 J.g^{-1} , superior ao observado no presente trabalho, sendo mais elevadas para amidos de tuberosas, alcançando valor de 17 J.g^{-1} . O valor mais baixo observado para este parâmetro, pode ser explicado pela menor proporção da região cristalina (ligações fortes), tendo em vista o maior teor de amilose

do amido, sendo a mesma de mais fácil degradação, por possuir ligações mais fracas, além disso, os baixos teores de lipídeos e proteínas facilitam a penetração das moléculas de água no interior do grânulo, diminuindo assim, a energia necessária para que ocorra o processo de gelatinização e posterior retrogradação.

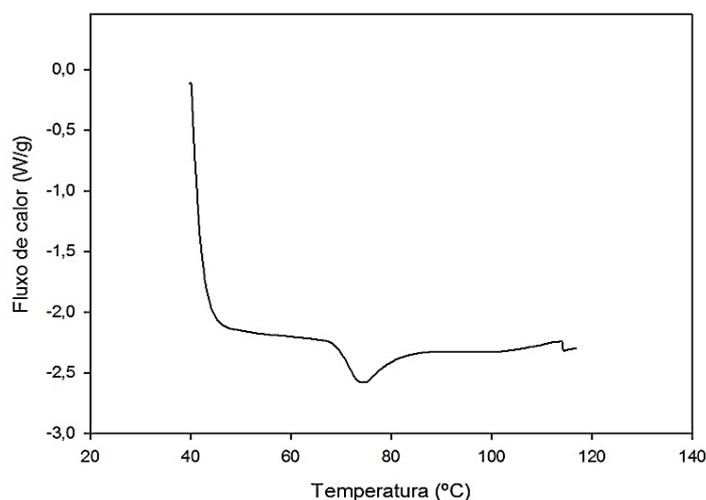


Figura 14. Termograma do amido nativo de banana-da-terra verde, obtido por Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC.

As temperaturas de pico para amidos nativos, que mede a qualidade cristalina, ou seja, do teor de amilopectina, apresentam-se na faixa de temperaturas entre 60 a 70°C (MUCCILLO, 2009), próximas ao observado neste trabalho.

2. AMIDOS MODIFICADOS POR TRATAMENTO TÉRMICO EM BAIXA UMIDADE – TTBU

2.1 Morfologia dos grânulos dos amidos modificados de banana da terra verdes por Tratamento Térmico em Baixa Umidade – TTBU

De acordo com as mudanças para os fatores umidades, temperatura e tempo utilizados durante a modificação pelo tratamento térmico em baixa umidade – TTBU, a que foram submetidas as diferentes amostras (F1 a F19), são observadas diferenças na superfície dos grânulos. Estas imperfeições foram detectadas através da Microscopia eletrônica de Varredura - MEV (Figura 15) apresentando estrutura não-homogênea, mais perceptível na Amostra F8 (Figura 15d), e Amostra F14 (Figura 15g) isto é, superfície menos lisa com maiores imperfeições em comparação ao amido nativo (Figura 15a), este apresentando superfície lisa e uniforme. Isso pode ser explicado pela elevada temperatura e teor de umidade empregados durante o processo de modificação física ao qual as amostras F8 e F14 foram submetidas que,

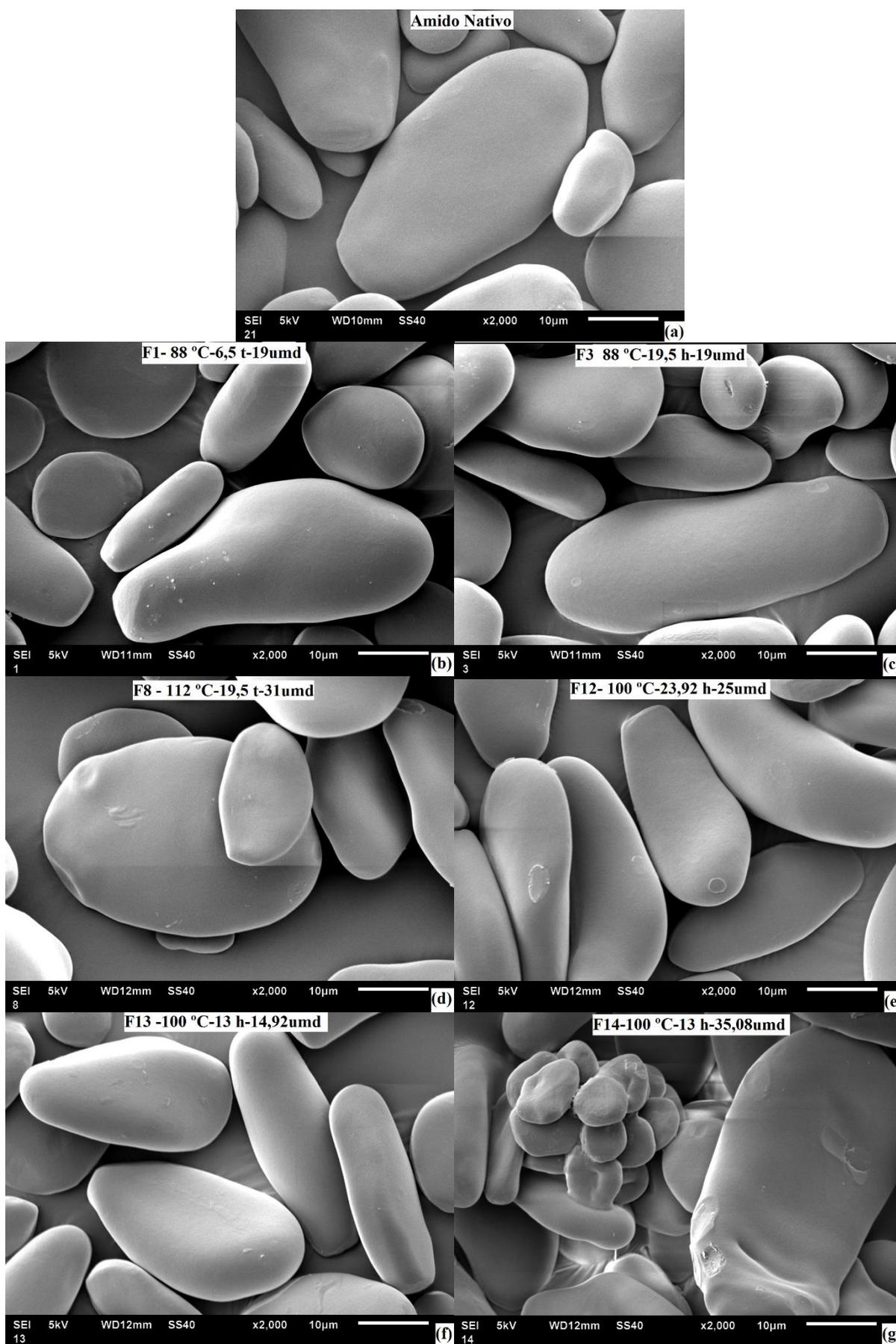


Figura 15. Fotomicrografia dos grânulos de amido de banana-da-terra modificados pelo TTBU, obtidas por MEV (X 2000).

possivelmente causou uma pré-gelatinização do amido, evidenciado pela deformidade aparente na estrutura externa desses grânulos.

Estas imperfeições observadas, foram menos perceptíveis nas Amostras F1 (Figura 15b) e F12 (Figura 15e), onde foram utilizados menores valores para os mesmos fatores, sendo que o tempo de tratamento aparentemente não apresentou efeito sobre a morfologia para o processo de modificação pelo TTBU.

2.2 Caracterização físico-química dos amidos modificados por Tratamento Térmico em Baixa Umidade - TTBU

Os valores encontrados, experimentalmente para o teor de amilose aparente dos amidos modificados pelo TTBU, variaram com a temperatura e umidade empregadas no tratamento. Para a Amostra F3 foi observado o menor valor para este parâmetro (42,19 %), ao passo que para Amostra F8 este valor foi superior ao apresentado para o amido nativo (58,78 %), evidenciando uma relação direta entre os fatores temperatura e umidade, e o teor de amilose aparente das amostras. A partir dos dados experimentais foram elaborados ajustes estatísticos com a finalidade de gerar modelos matemáticos capazes de prever o comportamento da variável resposta, teor de amilose aparente, em função dos fatores temperatura, tempo e umidade. Após a análise de regressão, os termos não significativos foram eliminados.

No modelo linear, obtido para o teor de Amilose aparente (A_{Ap}) (Equação 12), os fatores temperatura (T) e umidade (U) foram significativos ($p < 0,05$) e, embora o valor para o R^2 seja baixo, a falta de ajuste (Faj) não significativa, atesta que o modelo é adequado e descreve de forma satisfatória o comportamento apresentado para este parâmetro.

$$A_{Ap}(\%) = 21,22 + 0,16T + 0,15U \quad (12)$$

$$R^2 = 0,47 \quad \text{Faj} = \text{Não Significativo}$$

A partir do modelo obtido foi plotado um gráfico para melhor visualização das respostas obtidas (Figura 16). Observa-se que o teor de amilose aumenta gradualmente com os valores de temperatura e umidade empregadas. Esse aumento possivelmente decorre do avanço da degradação das cadeias mais externas da amilopectina, tornando-se cadeias lineares as quais são detectadas como moléculas de amilose (GONÇALVES et al., 2009).

A amilose tem influência direta no processo de retrogradação do amido. Quando em solução, devido a sua estrutura linear, as moléculas tendem a se mover paralelamente, unindo-se através de ligações de hidrogênio entre as hidroxilas dos polímeros adjacente. Quanto maior o teor de amilose mais rápido ocorrerá o processo de retrogradação, sendo para a amilose um processo rápido quando comparada a amilopectina.

Outros fatores que podem ser afetados pelo teor de amilose incluem poder de inchamento, índice de solubilidade e propriedades de formação de gel de amido, pois a amilose é o principal componente envolvido na produção da estrutura de rede densa que dá aos géis a sua firmeza durante o processo de resfriamento (GUTIÉRREZ et al., 2008).

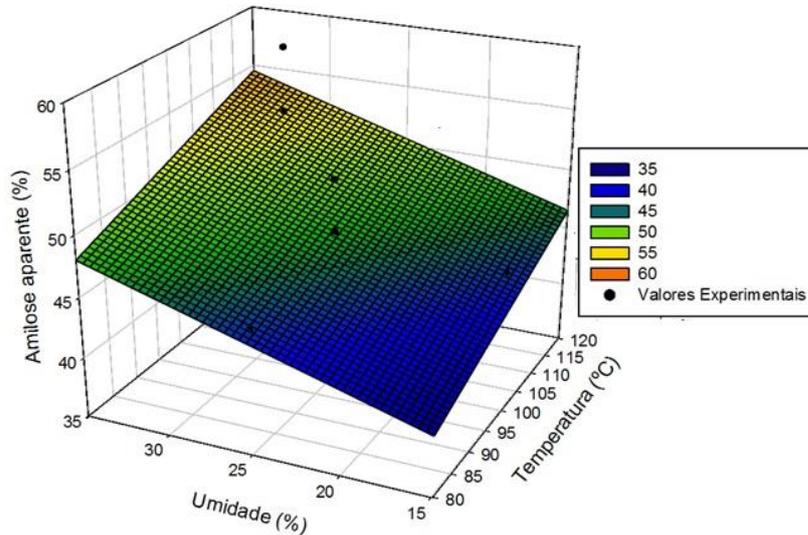


Figura 16. Gráfico com dados experimentais e estatísticos para o teor de amilose aparente em função da umidade e temperatura utilizadas nos amidos modificados pelo TTBU, obtido a partir do modelo ajustado (Equação 12).

Quando avaliado os resultados experimentais do IAA foi possível observar que este está diretamente relacionado com a temperatura e umidade utilizadas na modificação, sendo o teor de umidade o parâmetro mais significativo. Quando se utilizou o menor teor de umidade na modificação pelo TTBU (Amostra F13) o IAA permaneceu próximo ao valor encontrado para o amido nativo (Tabela 3) com 1,81 g/g, ao passo que o maior valor foi encontrado quando utilizado o maior teor de umidade (Amostra F14) com 2,98 g/g, utilizando em ambos tratamentos a temperatura mais elevada.

O poder de inchamento é uma propriedade considerada adequada para avaliar a integridade do grânulo de amido. Experimentalmente foi observado uma variação nos valores do PI em relação ao amido nativo, contudo, quando utilizadas as menores temperaturas e umidades (Amostras F1 e F3) o PI não se alterou, permanecendo aproximadamente igual ao apresentado pelo amido nativo, com 13,53 e 13,91 (g/g), respectivamente.

Outro indicador da degradação dos componentes moleculares do amido é o IS. Com ele é possível avaliar o grau de conversão durante a modificação física quando este é submetido a condições de temperaturas elevadas e excesso de água, estando relacionado com a quantidade de sólidos solúveis na amostra seca (SANTOS, 2009).

Utilizando os dados experimentais para a análise de IS dos amidos tratados hidrotermicamente, foi possível observar um comportamento diferente para os diferentes

fatores, pois, aumentado o teor de umidade (Amostra F14) ocorreu uma diminuição do IS, em relação ao amido nativo com 5,56 %. Este mesmo comportamento foi apresentado quando se avaliou o IS em função da temperatura, sendo possível observar uma diminuição discreta no IS ao utilizar menor temperatura (Amostra F9) no TTBU, em que o valor permaneceu próximo ao apresentado pelo amido nativo (9,38 %).

A partir dos dados experimentais para IAA, PI e IS, foram ajustados modelos estatísticos com a finalidade de gerar modelos matemáticos com capacidade de prever o comportamento destas propriedades em função dos fatores tempo, temperatura e umidade. Após a análise de regressão os termos não significativos foram eliminados. Os modelos obtidos (Equações 13, 14 e 15) descrevem o comportamento do IAA, PI e IS dos amidos modificados fisicamente em relação aos fatores tempo (t), temperatura (T) e umidade (U), empregados na modificação, sendo o fator tempo não significativo para todas as variáveis e, embora o R^2 se apresente abaixo do esperado, a falta de ajuste (*Faj*) não significativa atesta estes modelos como adequados para descrever o comportamento para estas variáveis.

$$IAA \left(\frac{g}{g}\right) = 2,30 + 0,01T - 0,17U + 0,004U^2 \quad (13)$$

$R^2 = 0,71$ *Faj* = Não Significativo

$$PI \left(\frac{g}{g}\right) = 24,84 - 0,09T - 0,19U \quad (14)$$

$R^2 = 0,57$ *Faj* = Não Significativo

$$IS (\%) = 61,47 - 1,03T - 0,06U + 0,005T^2 \quad (15)$$

$R^2 = 0,78$ *Faj* = Não Significativo

Para o IAA foi obtido um termo quadrático em relação à umidade e um termo linear em relação a temperatura. Para a variável PI foi obtido um modelo linear em função das variáveis avaliadas, enquanto o IS apresentou comportamento quadrático para a temperatura e linear para a umidade, sendo a temperatura o fator de maior significância. A partir dos modelos foram gerados gráficos como o objetivo de melhor entendimento dos resultados experimentais e estatísticos.

Ao avaliar o gráfico de superfície de resposta (Figura 17) para o parâmetro IAA é possível constatar uma relação direta entre os fatores temperatura e umidade empregadas na modificação física do amido através do TTBU, pois quanto maiores a temperatura e umidades empregadas na modificação, maior o IAA apresentado, sendo este comportamento explicado devido à quebra das ligações de hidrogênio das duplas hélices, ocorrida durante o maior aquecimento em excesso de água, promovendo a liberação de hidroxilas para se ligam as moléculas de água, aumentando assim a absorção e retenção de água, sendo a umidade o fator de maior significância para este parâmetro (MODENESE, 2011).

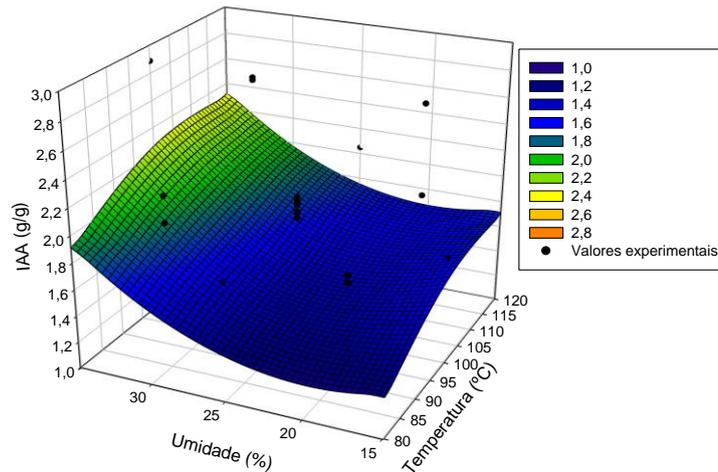


Figura 17. Gráfico com dados experimentais e estatísticos para IAA em função da umidade e temperatura dos amidos modificados pelo TTBU obtido a partir do modelo ajustado (Equação 13).

Segundo Naidoo et al. (2015), o tamanho dos grânulos de amido pode influenciar no aumento do IAA, pois grânulos pequenos são de mais fácil solubilidade e assim podem ter maior capacidade de absorção de água, além disso, nas amostras modificadas utilizando temperatura e umidade mais elevada (Amostra F14), foi observado, através do MEV (Figura 15g) aglomerados de grânulos, o que possivelmente facilitou a absorção de moléculas de água no seu interior, elevando o IAA. Outro fator que pode ter influenciado o aumento do IAA é o teor de amilose, pois é na região amorfa que ocorre maior expansão do grânulo do amido exposto a diferentes temperaturas em excesso de água (SARAWONG et al., 2014). Isso foi observado também com a amilose, pois o seu comportamento foi em função da temperatura e umidade, assim como o IAA.

Quando avaliado o PI dos amidos tratados hidrotérmicamente em função da temperatura e umidade (Figura 18), pode-se observar que o comportamento é inversamente proporcional ao aumento da temperatura e umidade, tendo a capacidade de hidratação diminuída quando utilizadas temperaturas e umidade elevadas. Para Gutiérrez et al. (2008), o PI está positivamente correlacionado ao tamanho e distribuição dos grânulos de amido. Esta afirmação pode ser comprovada através das micrografias obtidas nas amostras modificadas por TTBU, observando uma distribuição uniforme dos grânulos, quando utilizadas temperaturas e umidade brandas, nas quais o PI permaneceu próximo ao apresentado pelo amido nativo.

O comprimento da cadeia da amilopectina e o teor de amilose também influenciam para diminuição do PI, comportamento evidenciado neste estudo, pois, quanto maior teor de amilose aparente apresentado, um menor PI foi observado, comprovando que o teor de amilose é um fator limitante para esta propriedade.

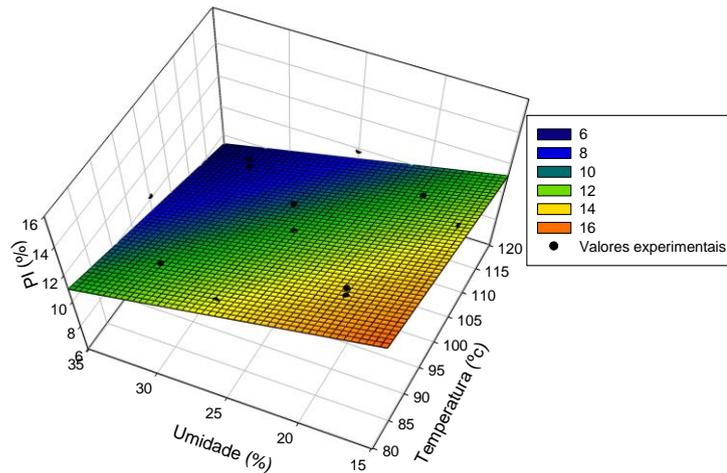


Figura 18. Gráfico com dados experimentais e estatísticos para o PI em função da umidade e temperatura dos amidos modificados pelo TTBU obtido a partir do modelo ajustado (Equação 14).

Quando avaliado o IS dos amidos fisicamente modificados em função da temperatura e umidade (Figura 19) pode-se constatar que este apresenta um ponto de mínimo, alcançado quando é utilizado um maior teor de umidade em temperatura intermediária, possivelmente devido a pré-gelatinização ocorrida durante o processo de modificação e, quando comparado ao amido nativo, foi observado um decréscimo nos valores apresentados, isso se deve em parte a retrogradação da amilose pré-gelatinizada durante o TTBU, o que dificulta a solubilidade do grânulo, levando a uma redução no IS.

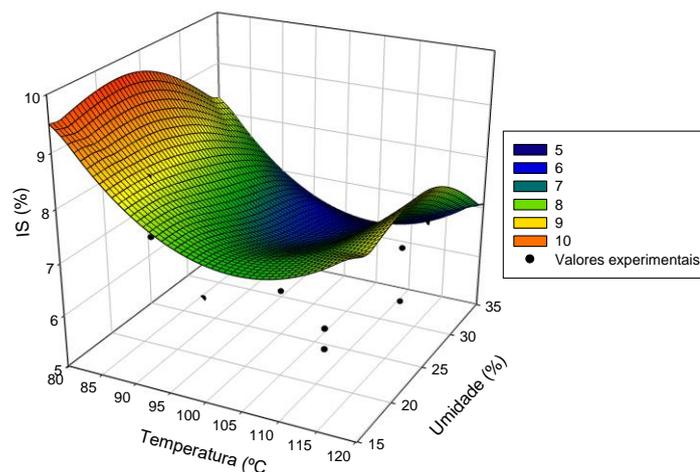


Figura 19. Gráfico com dados experimentais e estatísticos para IS em função da umidade e temperatura dos amidos modificados pelo TTBU obtido a partir do modelo ajustado (Equação 15).

2.3 Difração de Raio-X (DRX) dos amidos modificados fisicamente pelo TTBU.

Os padrões de difração de raios-X de amostras selecionadas de amido de banana verde modificadas hidrotermicamente e do amido nativo estão apresentadas na Figura 20. Pode-se observar um desdobramento do pico em 17° (observado no amido nativo) em todas as amostras apresentadas, passando a ser um pico em 17° e outro em 18° , com padrão do tipo A característico do amido gelatinizado (LIU et al., 2014; SUKHIJA et al., 2016). Os amidos modificados apresentaram maior cristalinidade, comprovada pela forma do pico localizado em 23° . Para Pepe et al. (2015) alterações na cristalinidade após o TTBU são condicionadas a origem botânica do amido e as condições utilizadas no tratamento. Este aumento é esperado porque modificação física por TTBU leva a rearranjo das moléculas de amido aumentando a interação entre estas moléculas, elevando assim, o grau de cristalinidade.

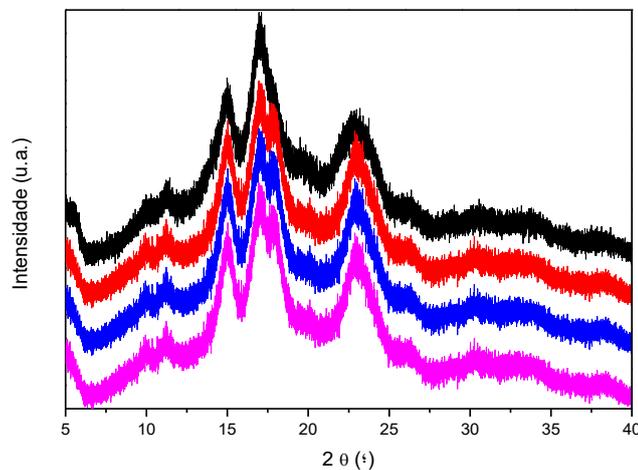


Figura 20. Padrão de difração de Raios-X e cristalinidade relativa dos amidos de banana-da-terra modificados pelo TTBU para Amostras de amidos nativo (—), Amostra F1 (—), Amostra F8 (—) e Amostra F12 (—).

2.4 Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos amidos modificados fisicamente pelo TTBU.

Os espectros obtidos por FTIR de amostras selecionadas dos amidos modificados hidrotermicamente e do amido nativo, onde são apresentadas as informações sobre a estrutura dos grânulos de amidos estão apresentados na Figura 21.

Para Pelissari et al. (2013), os grupos de hidroxilas livres absorvem energia entre 3650 e 3584 cm^{-1} . As bandas observadas na região 3000 e 3750 cm^{-1} nos espectros dos amidos modificados hidrotermicamente podem ser atribuídas ao estiramento dos grupos OH, causadas por formação de ligações de hidrogênio nos grânulos modificados, não sendo observadas mudanças no padrão dos espectros de FTIR entre as amostras modificadas e o padrão encontrado para amostras do amido nativo.

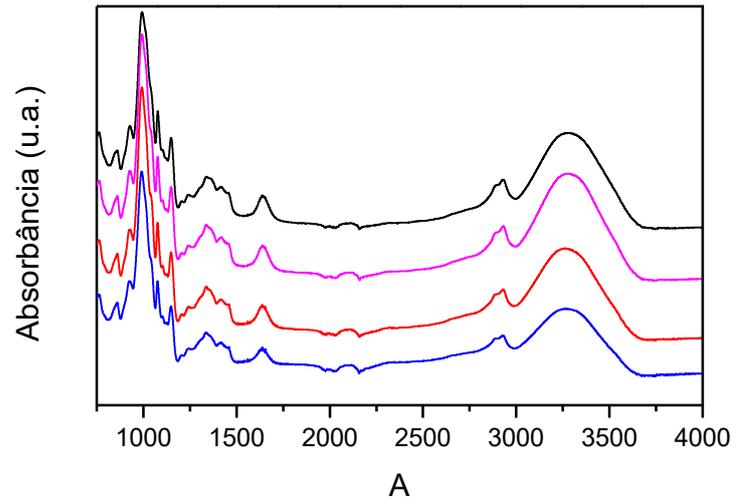


Figura 21. FTIR dos amidos modificados fisicamente pelo TTBU para Amostras de amidos nativo (—), Amostra F1 (—), Amostra F8 (—) e Amostra F12 (—).

2.5 Propriedades de pasta dos amidos modificados por Tratamento Térmico em Baixa Umidade – TTBU

O perfil de viscosidade experimental das pastas de algumas amostras de amido modificadas hidrotérmicamente em diferentes condições dos fatores umidade, temperaturas e tempo, em comparação ao comportamento de pasta apresentado pelo amido nativo são apresentados na Figura 22.

Dos valores experimentais para viscosidade máxima dos amidos modificados fisicamente, a Amostra F12 foi a que apresentou uma queda mais acentuada para este parâmetro (1348 cP), sendo influenciado pelo maior tempo de tratamento a temperatura e umidade intermediárias, durante o TTBU. Quando os menores valores para estes parâmetros foram empregados (Amostra F1) observa-se um maior valor de viscosidade (6729 cP).

Outro parâmetro avaliado na análise das propriedades de pasta é a temperatura de pasta, sendo também influenciada pela TTBU (Figura 22), onde os amidos fisicamente modificados apresentaram maior resistência à dissociação das ligações de hidrogênio intramoleculares e menor facilidade de expansão em temperaturas superiores àquelas requeridas pelo amido nativo, quando avaliados em função dos diferentes fatores empregados na modificação física, tendo a Amostras F8 apresentado o maior valor (8425 cP). Para a viscosidade final, as amostras onde se aplicou temperaturas mais brandas, apresentou maiores valores para este parâmetro, diminuindo naquelas onde se empregou maiores temperaturas.

Esse comportamento pode influenciar o processo de retrogradação do amido, sendo observado através dos dados experimentais que ao serem utilizados valores inferiores para

umidade e temperatura, resultou na elevação da taxa de retrogradação em relação ao amido nativo, tendo redução progressiva quando utilizadas altas taxas para os mesmos fatores.

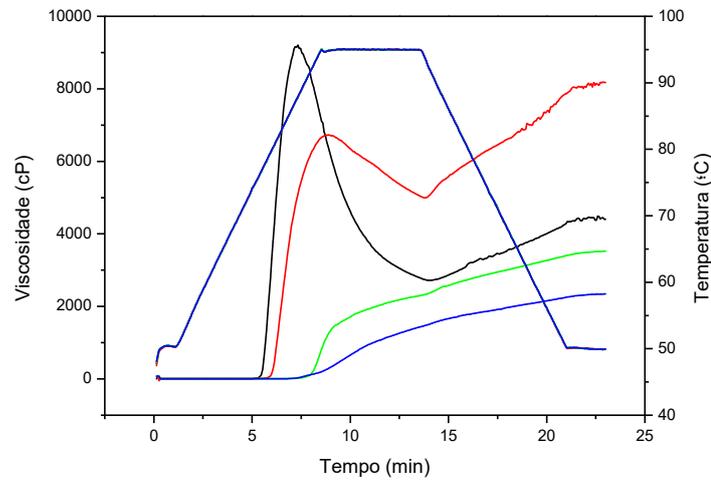


Figura 22. Gráfico experimental do perfil de viscosidade dos amidos de banana-da-terra verde para amostras de amidos nativo (—), Amostra F1 (—), Amostra F8 (—) e Amostra F12 (—), gerado pelo RVA.

A partir dos dados experimentais foram elaborados ajustes estatísticos com a finalidade de gerar modelos matemáticos com capacidade de prever o comportamento das variáveis respostas, viscosidade máxima ($V_{m\acute{a}x}$), temperatura de pasta (TP), viscosidade final (VF) e retrogradação (Retrog) dos amidos modificados hidrotermicamente em função dos fatores tempo (t), temperatura (T) e umidade (U). Na sequência foram realizadas análises de regressão, sendo necessário a eliminação dos termos não significativos para cada variável resposta e reavaliação dos novos modelos obtidos. As Equações 16 a 19 representam os modelos matemáticos que descrevem o comportamento destas variáveis em função dos fatores umidade, tempo e temperatura empregados na modificação física e, embora o R^2 seja baixo para algumas variáveis, a falta de ajuste (Faj) não significativa, atesta que o modelo descreve adequadamente o comportamento para a variável em questão.

$$V_{M\acute{a}x} (cP) = 65338 - 792,8T - 505,96t - 1097,37U + 3,5T^2 + 14,38t^2 + 19,83U^2 \quad (16)$$

($R^2= 0,83$ Faj= Não Significativo)

$$T_p (^\circ C) = 53,92 + 0,16T + 0,20t + 0,31U \quad (17)$$

($R^2= 0,73$ Faj= Não Significativo)

$$V_F (cP) = 22810 - 173,82T - 0,009U \quad (18)$$

($R^2= 0,34$ Faj= Não Significativo)

$$Retrog (cP) = 15899 - 99,13T - 141,02U \quad (19)$$

($R^2= 0,49$ Faj= Não Significativo)

Analisando a Equação 16, observa-se que o modelo quadrático em relação aos fatores temperatura, tempo e umidade foi obtido para a viscosidade, evidenciando que todos os fatores envolvidos no processo de modificação pelo TTBU interferiram na viscosidade máxima do amido, sendo o fator umidade o mais significativo.

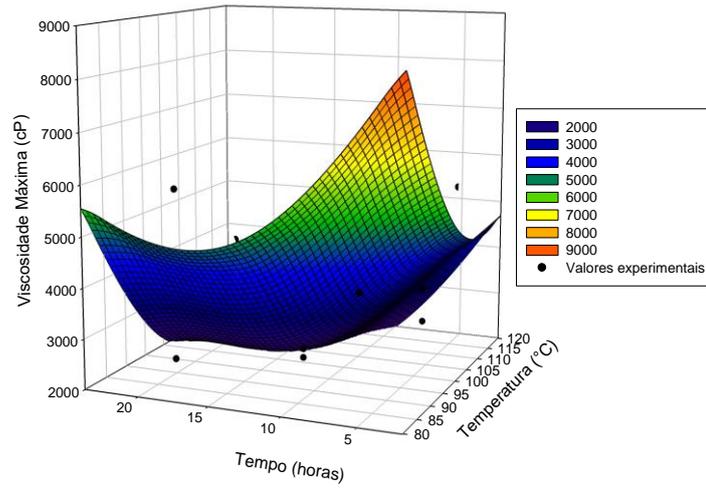
No comportamento linear gerado para a temperatura de pasta (Equação 17) em função dos mesmos fatores, a umidade apresentou maior significância. Para a viscosidade final obteve-se um ajuste linear (Equação 18) em função apenas do fator temperatura e para o parâmetro retrogradação, gerou-se um modelo linear (Equação 19) em função dos fatores temperatura e umidade, apresentando o fator umidade como o mais significativo para o processo de retrogradação das pastas de amidos modificados hidrotermicamente.

Utilizando as equações foram gerados gráficos (Figura 23 a 26) com o objetivo de analisar os resultados experimentais e estatísticos encontrados, e conseqüentemente levar a um melhor entendimento dos resultados para cada variável estudada.

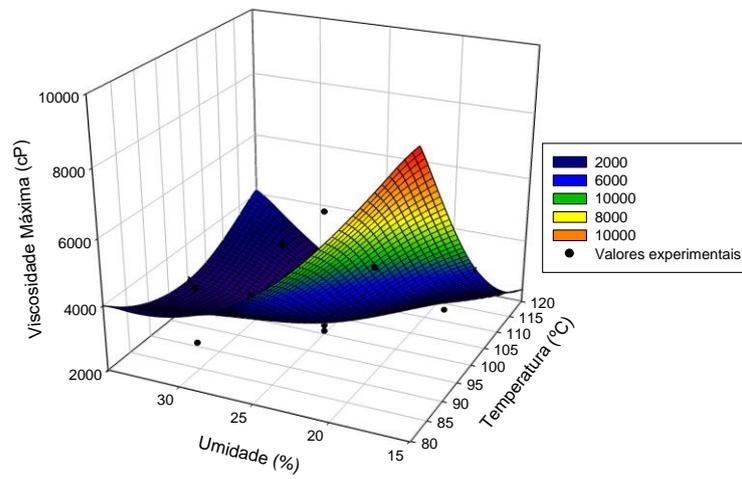
Menores valores de umidade e temperatura, levam a uma redução da viscosidade máxima menos pronunciada (Figura 23b), ao passo que tempo e temperaturas elevadas, apresentaram maior interferência neste parâmetro (Figura 23a). A Figura 23c descreve um comportamento onde se observa um ponto de mínimo, sendo este apresentado quando foram utilizados elevados teores de umidade e tempo durante o TTBU. Esse comportamento apresentado para o parâmetro viscosidade máxima é consequência da pré-gelatinização do amido submetido ao tratamento hidrotérmico, onde uma pequena fração dos componentes do amido, principalmente as moléculas de amilose, já foram lixiviadas do grânulo e durante o resfriamento sofreram processo de retrogradação, aumentando assim, a resistência à gelatinização.

Teba et al. (2009) relatam que a viscosidade máxima está relacionada com o nível de degradação sofrido pelo grânulo do amido, e quanto mais elevado for o seu valor, mais brando foi o tratamento térmico utilizado, uma vez que nestas condições o material amiláceo poderá conservar parte da integridade dos grânulos, comportamento confirmado no presente estudo.

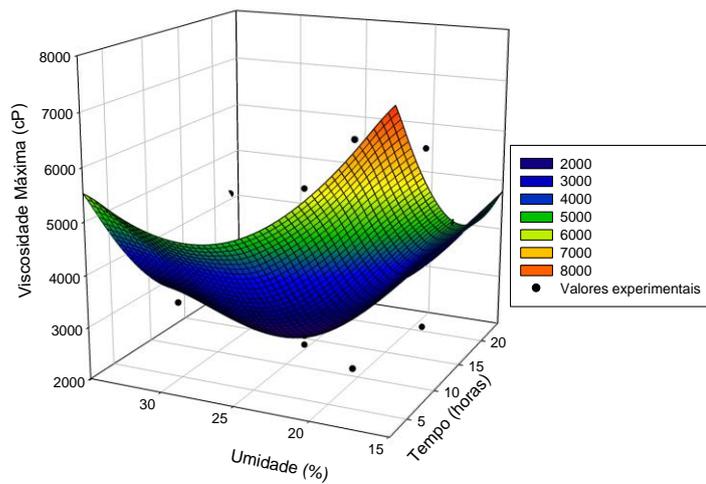
O comportamento da viscosidade máxima após o TTBU pode ser explicado devido ao fato de que com o tratamento hidrotérmico, os grânulos passam a inchar menos, não sendo capazes de alcançar a mesma viscosidade que os grânulos nativos, já que uma quantidade limitada de amilose é lixiviada para o meio aquoso durante a gelatinização e, como consequência, ocorre a diminuição da viscosidade. Com o aumento das interações inter e intramoleculares, maiores temperaturas são necessárias para rompê-las, ocorrendo um aumento da temperatura de pasta (PEPE et al., 2015) o que foi evidenciado através dos resultados obtidos neste estudo.



(a)



(b)



(c)

Figura 23. Gráficos com valores experimentais e dados estatísticos para a viscosidade máxima (cP) em função do tempo e temperatura (a), umidade e temperatura (b) e umidade e tempo (c), empregados nos TTBU segundo modelo ajustado conforme Equação 16.

Para o parâmetro temperatura de pasta (Figura 24) os valores de umidade e temperatura elevadas levam a uma elevação neste parâmetro (Figura 24 b), isso se deve ao fato de que nestas condições o amido contém maiores quantidades de moléculas pré-gelatinizadas necessitando de maior energia para a formação da pasta. Em contrapartida, os menores valores observados para este parâmetro são observados para menores valores de umidade e temperatura, sendo necessário uma quantidade menor de energia para promover a formação da pasta, tendo o fator tempo pouco influenciado nos resultados (Figura 24 c).

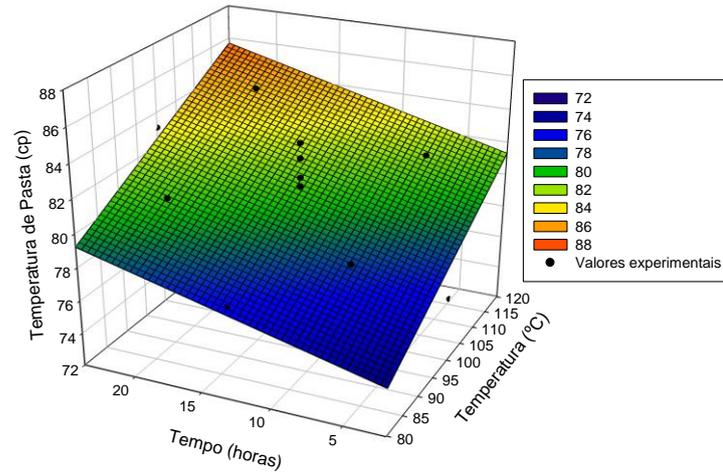
Os valores de temperatura de pasta foram influenciados pela temperatura utilizada na modificação, pois quanto maiores os teores deste fator, maiores a temperatura de pasta resultante (Figura 24 a).

O comportamento observado para a viscosidade final da pasta (Figura 25) deve-se a lixiviação do grânulo e exposição das moléculas de amilose e amilopectina, causada pelas altas temperaturas empregadas durante o processo de modificação física pelo TTBU.

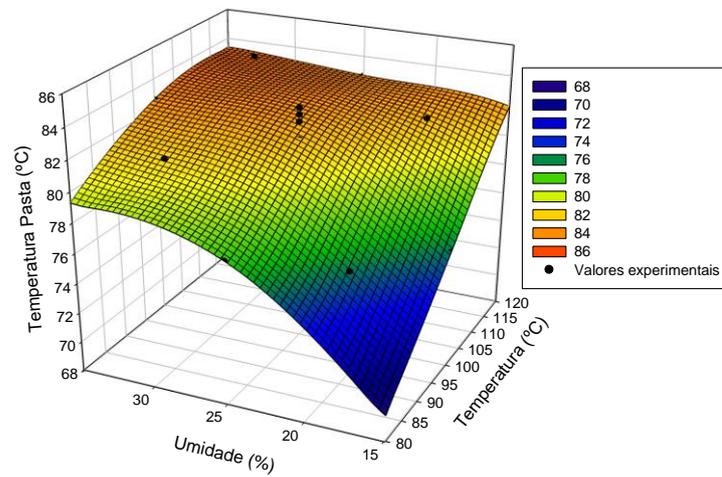
Para o parâmetro tendência retrogradação, os valores mais expressivos para o parâmetro apresentado pelos amidos modificados hidrotermicamente (Figura 26) foram observados quando aplicadas umidades e temperaturas mais baixas. Este aumento na retrogradação (formação de gel pela reassociação das moléculas de amido) após a modificação física, se deve ao teor de amilose apresentado pelo amido de banana-da-terra verde.

A amilose além de representar a maior fração entre as moléculas constituintes dos amidos de banana da terra verdes analisados, é também a principal molécula envolvida no primeiro estágio da retrogradação, estágio este avaliado pelo RVA (WEBER et al., 2009).

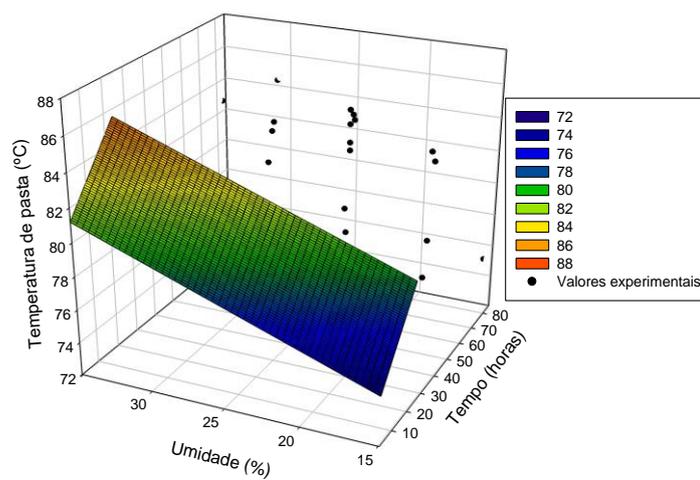
O TTBU afetou as propriedades de pasta de amidos de banana-da-terra verdes. Estas modificações ocorreram possivelmente devido a reorganização das cadeias de amilose e amilopectina durante o TTBU, sugerindo um novo rearranjo estrutural entre as cadeias do amido, provocando uma maior interação entre as moléculas constituintes do amido (amilose e amilopectina), um aumento na densidade do grânulo, conferindo maior estabilidade da pasta dos amidos modificados pelo Tratamento térmico em baixa umidade - TTBU, devido ao aumento das forças de ligação dentro da estrutura granular (PEPE et al., 2015).



(a)



(b)



(c)

Figura 24. Gráficos com dados experimentais e estatísticos para temperatura de pasta em função do tempo e temperatura (a), umidade e temperatura (b) e umidade e tempo (c), empregados nos amidos modificados hidrotermicamente segundo modelo ajustado conforme Equação 17.

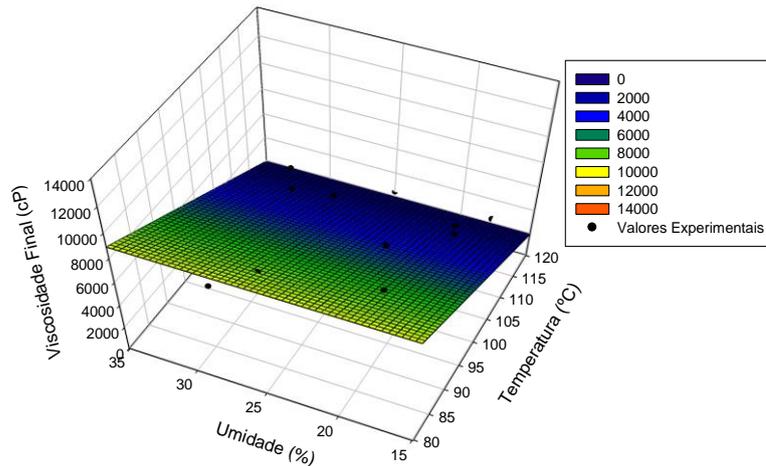


Figura 25. Gráficos com dados experimentais e estatísticos para viscosidade final em função da temperatura e umidade empregadas nos amidos modificados pelo TTBU segundo modelo ajustado conforme Equação 18.

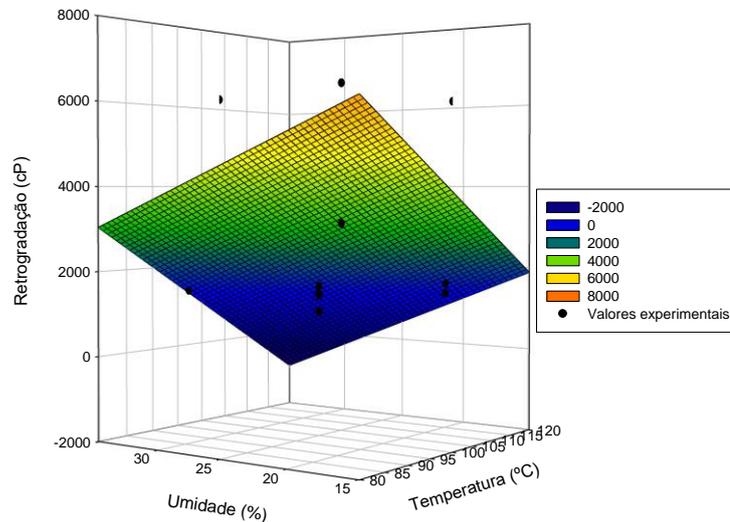


Figura 26. Gráficos com dados experimentais e estatísticos para tendência a retrogradação em função da umidade e temperatura empregados nos amidos modificados pelo TTBU segundo modelo ajustado conforme Equação 19.

2.6 Análise térmica dos amidos modificados por Tratamento Térmico em Baixa Umidade – TTBU

Na Figura 27 são apresentados gráfico com dados obtidos experimentalmente para algumas amostras modificadas pelo TTBU e do amido nativo.

O comportamento apresentado pelo amido fisicamente modificado, quando comparado ao amido nativo, descreve um aumento gradual da temperatura inicial para a formação da pasta em função do aumento da umidade e da temperatura empregados no processo de modificação, tendo, entre as amostras analisadas, as Amostras F8 e F14 apresentado os maiores valores (83,59

e 82,91 °C) respectivamente. Outra propriedade influenciada pelo tratamento térmico é a temperatura de pasta onde, através dos dados experimentais, são observados o seu comportamento em relação à umidade, tempo e temperatura, sendo o fator temperatura o que mais interferiu nos resultados para este parâmetro, tendo a Amostra F8 apresentado o maior valor (87,92 °C), assim como na análise de RVA, e o menor valor a Amostra F1 (76,85 °C). A temperatura final requerida durante o processo de gelatinização, também influencia nas características do amido. Os valores experimentais observados para este parâmetro demonstram que quando utilizadas umidade e temperatura brandas (Amostra F1), não se observou alteração (84,83 °C), tendo os valores elevados ao passo que a umidade e temperatura empregada na modificação foi aumentada. Para o fator tempo, embora tenha interferido quando a modificação se deu em menor período, não foram observadas mudanças quando este se elevou.

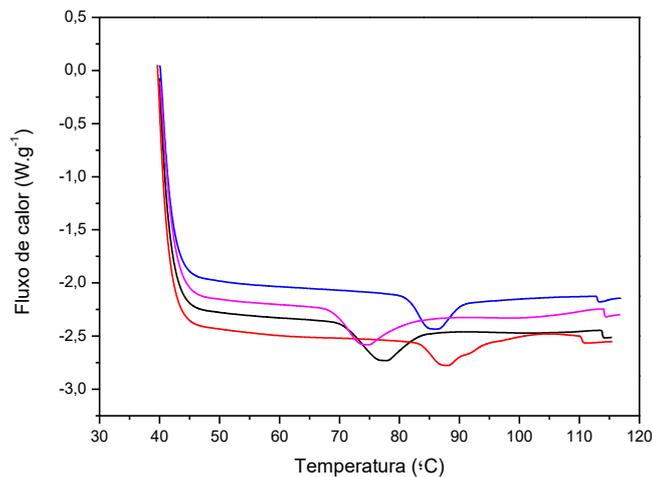


Figura 27. Curvas obtidas do DSC dos amidos modificado fisicamente pelo TTBU para amostras de amido nativo (—) Amostra F1(—), Amostra F8 (—) e Amostra F12 (—).

Os amidos apresentaram comportamento onde se observa uma queda na entalpia de gelatinização em comparação ao amido nativo quando utilizadas altas temperaturas, sendo esta queda acentuada quanto maior a temperatura empregada na modificação.

A partir dos dados experimentais foram elaborados ajustes estatísticos com a finalidade de gerar modelos matemáticos com capacidade de prever o comportamento das variáveis resposta, Temperatura Inicial (T_i), Temperatura de Pasta (T_p), Temperatura final (T_f) e Entalpia de Gelatinização (ΔH) dos amidos modificados pelo TTBU em função do tempo (t), temperatura (T) e umidade (U). Na sequência foram realizadas análises de regressão, sendo necessário a eliminação dos termos não significativos para cada variável e reavaliação dos novos modelos obtidos. As Equações de 20 a 23, representam os modelos matemáticos que descrevem o comportamento destas variáveis em função da umidade (%), tempo (h) e temperatura (°C) e, embora o R^2 se apresente baixo para alguns parâmetros, a falta de ajuste

(Faj) não significativa, atesta que o modelo descreve adequadamente o comportamento para cada parâmetro avaliado.

$$T_i (^{\circ}C) = 46,72 + 0,15T + 0,55U \quad (20)$$

$$(R^2 = 0,65 \quad \text{Faj} = \text{Não Significativo})$$

$$T_p (^{\circ}C) = 46,68 + 0,15T + 0,21t + 0,53U \quad (21)$$

$$(R^2 = 0,80 \quad \text{Faj} = \text{Não Significativo})$$

$$T_f (^{\circ}C) = 64,10 + 0,15T + 0,13t + 0,37U \quad (22)$$

$$(R^2 = 0,86 \quad \text{Faj} = \text{Não Significativo})$$

$$\Delta H (J \cdot g^{-1}) = 9,06 - 0,17T + 1,75U - 0,04U^2 \quad (23)$$

$$(R^2 = 0,60 \quad \text{Faj} = \text{Não Significativo})$$

Analisando a Equação 20 observa-se para o parâmetro temperatura inicial um comportamento linear em função da temperatura e umidade, sendo o último o mais significativo. O ajuste linear também foi observado para temperatura de pasta (Equação 21), e temperatura final (Equação 22) onde, dos fatores empregados na modificação o mais significativo para ambas variáveis foi a umidade. Para entalpia de gelatinização (Equação 23) observa-se um termo quadrático em relação a umidade e um termo linear em relação a temperatura, sendo este o mais significativo. A partir dos modelos obtidos, foram gerados gráficos que descrevem o comportamento térmico com dados experimentais e estatísticos para os parâmetros de T_i , T_p , T_f e ΔH , com o objetivo de melhor entendimento dos resultados (Figuras 28 a 31).

A temperatura inicial (Figura 28), observada para os amidos modificados através do modelo, foi superior a apresentada pelo amido nativo e inferior àquela apresentada pelo RVA, pois no DSC esta é detectada quando ocorre a desorganização dos primeiros grânulos de amido, ao passo que no RVA só há detecção quando acontece o aumento da viscosidade. Este resultado comprova que o processo de modificação física alterou a estrutura do amido nativo levando a pré-gelatinização dos grânulos através do TTBU sendo necessário maior quantidade de energia para que iniciasse o processo de gelatinização, assim, quanto maior o teor de umidade empregado na TTBU, maior a temperatura inicial apresentada, devido a menor quantidade de grânulos disponível para gelatinização, conseqüentemente, aumentando a temperatura inicial.

Este comportamento também pode explicar a variação da temperatura de pasta (Figura 29) que, quando avaliado em função da umidade e temperatura (Figura 29a) observa-se uma maior elevação quanto maior o teor de umidade, sendo superior àquela apresentada para amido nativo. Isso se deve a pré-gelatinização ocorrida nos grânulos, durante o processo de modificação, sendo requerida maior quantidade de energia para que ocorresse formação da pasta, assim, quanto maior o teor de umidade empregado neste processo, maior a temperatura

requerida. As temperaturas elevadas utilizadas no TTBU favorecem o comportamento da formação de pasta (Figura 29b), ao passo que o pouco interferiu (Figura 29c).

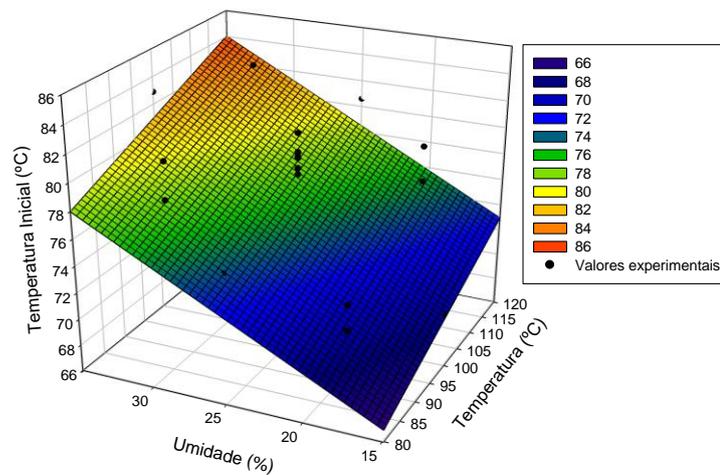
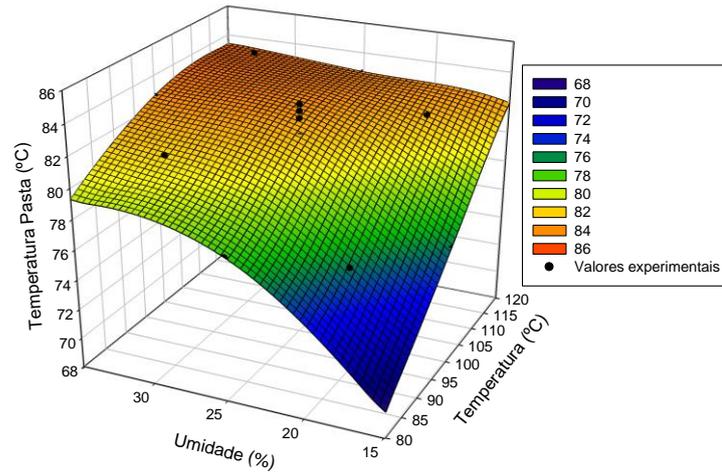


Figura 28. Gráfico com dados experimentais e estatísticos para Temperatura Inicial em função da umidade e temperatura empregados nos amidos modificados pelo TTBU segundo modelo ajustado (Equação 20)

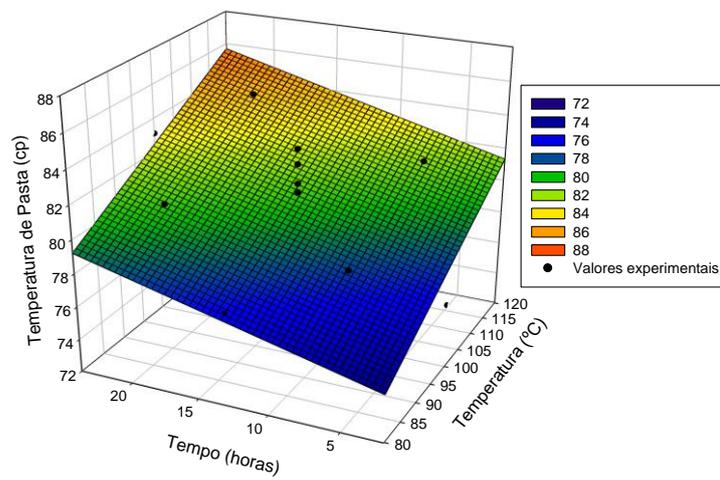
A temperatura final apresentada no amido modificado fisicamente (Figura 30) elevou-se em comparação ao amido nativo, sendo mais evidente quando utilizados maiores valores para todos os fatores. Estes valores mais elevados devem-se aos novos arranjos na estrutura das moléculas do amido, após o TTBU, devido a presença de molécula de amilose retrogradada pelo processo de modificação, promovendo maior coesividade na pasta formada e maior força das ligações de hidrogênio entre as moléculas constituintes do amido (amilose e amilopectina) e as moléculas de água, dificultando a dissociação destas ligações, e conseqüentemente, elevando a temperatura final.

O amido tratado hidrotermicamente apresentou ΔH inferior ao amido nativo. O valor mais baixo observado para este parâmetro pode resultar de um alinhamento inadequado das cadeias de amido durante a reassociação após o TTBU, principalmente de amilose, o que gera a formação de redes cristalinas menos ordenadas e/ou menos estáveis do que as existentes no amido nativo, reduzindo a disponibilidade desta molécula para o processo de retrogradação, pois a amilose é responsável pela retrogradação inicial apresentada através da análise de DSC, sendo a amilopectina de mais lento processo (SRICHUWONG et al., 2005).

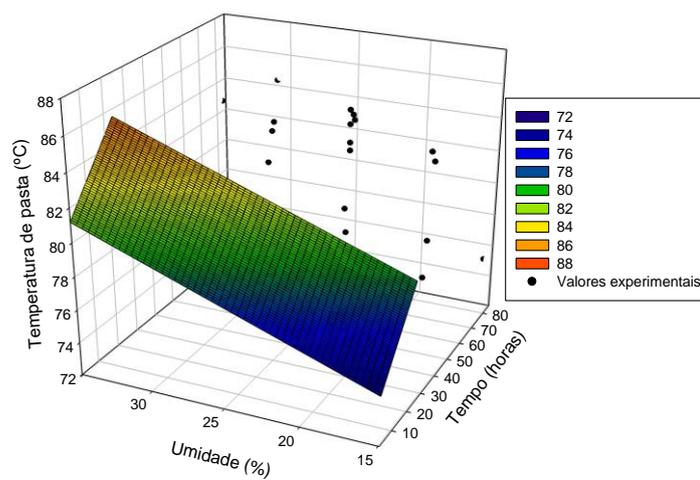
O gráfico para entalpia de gelatinização (Figura 31) apresenta ponto de máximo. Este valor reflete a quantidade de energia necessária para romper as ligações intramoleculares dos grânulos de amido durante a gelatinização, evidenciando que, na modificação por TTBU, os grânulos de amidos onde foi utilizada temperatura e umidade intermediárias, necessitando de maior energia para quebrar estas ligações.



(a)

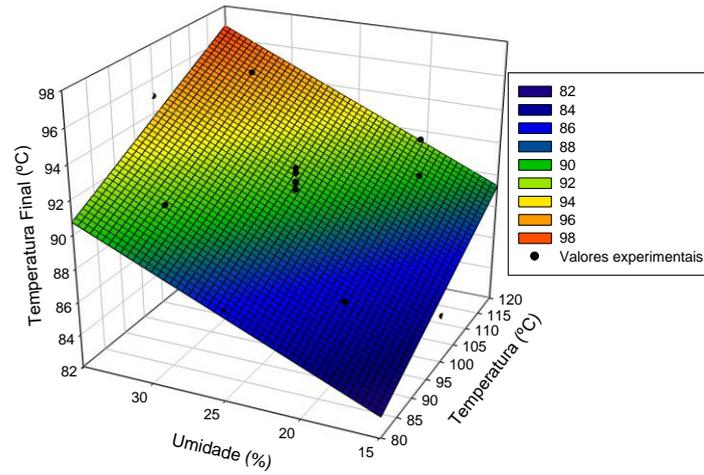


(b)

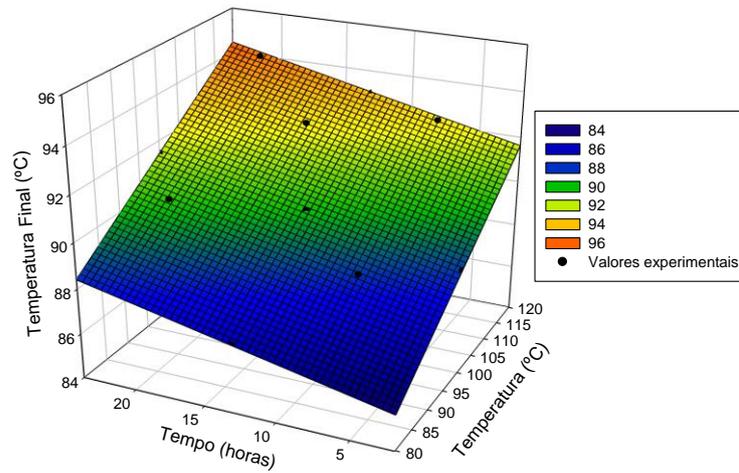


(c)

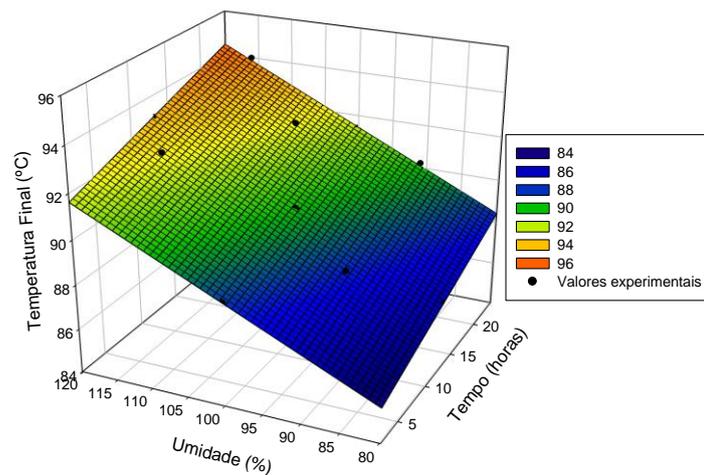
Figura 29. Gráfico com dados experimentais e estatísticos para Temperatura de pasta em função da umidade e temperatura (a), tempo e temperatura (b) e umidade e tempo (c) empregados nos amidos modificados pelo TTBU segundo modelo ajustado (Equação 21).



(a)



(b)



(c)

Figura 30. Gráfico com dados experimentais e estatísticos para Temperatura Final em função da umidade e temperatura (a), tempo e temperatura (b) e umidade e tempo (c) empregados nos amidos modificados hidrotérmicamente segundo modelo ajustado (Equação 22).

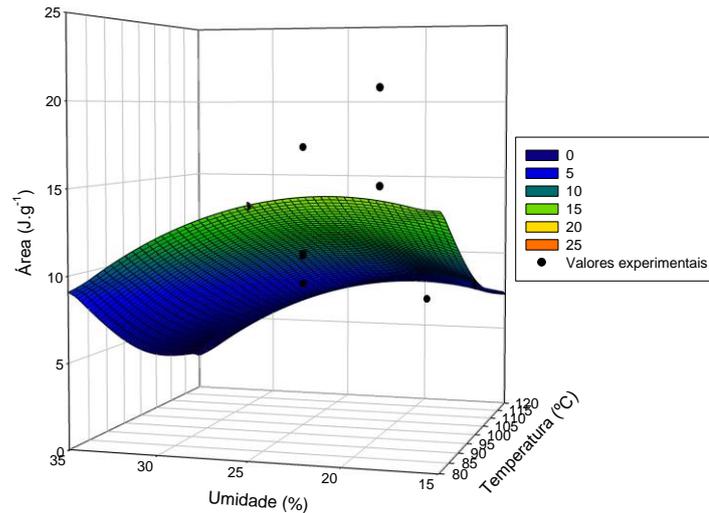


Figura 31. Gráfico com dados experimentais e estatísticos para entalpia de gelatinização (Área) em função da umidade e temperatura empregadas nos amidos modificados hidrotérmicamente segundo modelo ajustado (Equação 23).

2.7 Digestibilidade *in vitro* dos amidos de banana-da-terra verde modificados por Tratamento Térmico em Baixa Umidade – TTBU

A digestibilidade *in vitro* do amido de banana-da-terra verde modificado pelo TTBU, foi medida em termos de Amido Resistente (AR) e Não Resistente (ANR), e quando avaliados os dados experimentais para o teor de AR, naquelas amostras onde foram utilizados menores valores para os fatores umidade e temperatura, os teor de AR foram mais elevados, a exemplo da Amostra F9 com 56,08 %, sendo superior ao amido nativo. Contudo acentuada queda neste parâmetro foi observado quando o tempo e a temperatura foram elevadas, a exemplo da Amostra F8 em que apresentou o menor valor encontrado para o AR (0,96 %).

Avaliando os dados experimentais para ANR, os amidos modificados pelo TTBU apresentaram variação em maior ou menor amplitude, conforme a intensidade da temperatura e umidade empregados na modificação, tendo a Amostras F1 o menor valor de ANR com 11,42 %, ao passo que valores elevados foram observados quando a temperatura e umidade foram maiores tendo para a Amostra F10, 98,93 %.

A partir dos dados experimentais foram elaborados ajustes estatísticos com a finalidade de gerar modelos matemáticos com capacidade de prever o comportamento das variáveis respostas, teor de amido resistente (AR) e amido não resistente (ANR) em função de tempo (t), temperatura (T) e umidade (U). Após foram realizadas análises de regressão, sendo eliminados os termos não significativos ($p < 0,05$) e reavaliados os novos modelos obtidos e, embora o R^2 se apresente baixo, a falta de ajuste (*Faj*) não significativa, atesta que o modelo é adequado e descreve de forma satisfatória o comportamento apresentado para cada variável. A Equação 24 representa o modelo matemático que descreve o comportamento do variável ANR em função

dos fatores umidade e temperatura empregados na modificação, não sendo observados fatores significativos para o parâmetro Amido Resistente.

$$ANR(\%) = -138,01 + 1,64T + 1,90U \quad (24)$$

$$R^2 = 0,67 \quad \text{Faj} = \text{Não Significativo}$$

Pode-se observar na Equação 24, que o comportamento do ANR representa um ajuste linear em relação à temperatura e umidade, e a partir do modelo obtido foi gerado gráfico que descreve o comportamento para o este parâmetro, para melhor entendimento dos resultados (Figura 32).

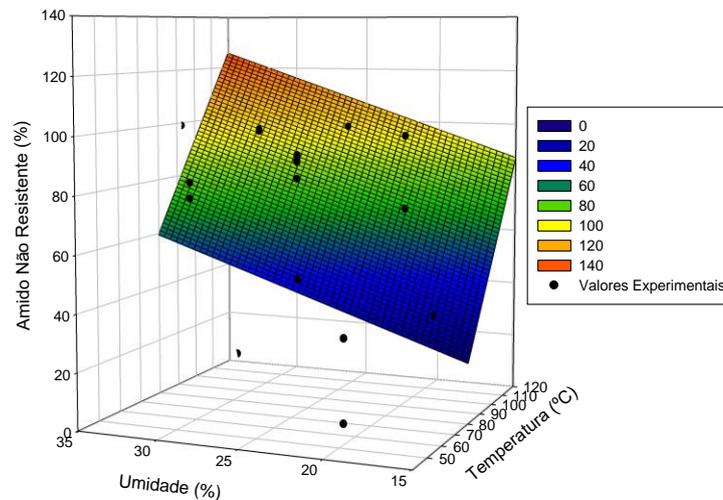


Figura 32. Gráfico com dados experimentais e estatísticos para teor de amido não resistente para os amidos modificados por TTBU segundo modelo ajustado (Equação 24).

O comportamento observado para o teor de ANR pode ser atribuído ao efeito da pré-gelatinização sobre o amido durante o tratamento hidrotérmico, evidenciando novamente que o grânulo de amido de banana-da-terra verde é relativamente frágil às condições hidrotérmicas mais rigorosas. Segundo Acevedo et al. (2015) no tratamento hidrotérmico é produzida uma desorganização na estrutura semicristalina, componentes do grânulo do amido de banana nativo indicando que o polimorfismo do tipo B é crítico para a sua propriedade de digestão, alteração evidenciada no presente estudo onde, através do DRX foi observada uma pequena alteração na região cristalina dos amidos tratados pelo TTBU. Assim, o tratamento hidrotérmico favorece a diminuição das frações de amido não resistente, quando submetidos a baixas temperatura e umidade, sendo este resultado desejável, ao passo que, quando a temperatura e umidade são elevadas, ocorre a degradação da estrutura granular, aumentando sobremaneira a quantidade desta fração de amido e, conseqüentemente, modificando as propriedades nutricionais desejadas de digestibilidade inerentes ao amido de banana.

3. AMIDOS DE BANANA-DA-TERRA VERDE (*MUSA PARADISIÁCA* L.) RETICULADOS EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE TRIMETAFOSFATO DE SÓDIO –STMP

3.1 Morfologia dos grânulos de amidos reticulados de banana-da-terra verde (*Musa Paradisiaca* L.)

Através das fotomicrografias de amidos modificados em diferentes concentrações (Figura 33) geradas pelo MEV, pode se observar que não houve danos significativos a estrutura dos grânulos dos amidos reticulados em diferentes concentrações de STMP, sendo observadas apenas algumas ranhuras, certamente pelo cisalhamento promovido durante o processo de modificação.

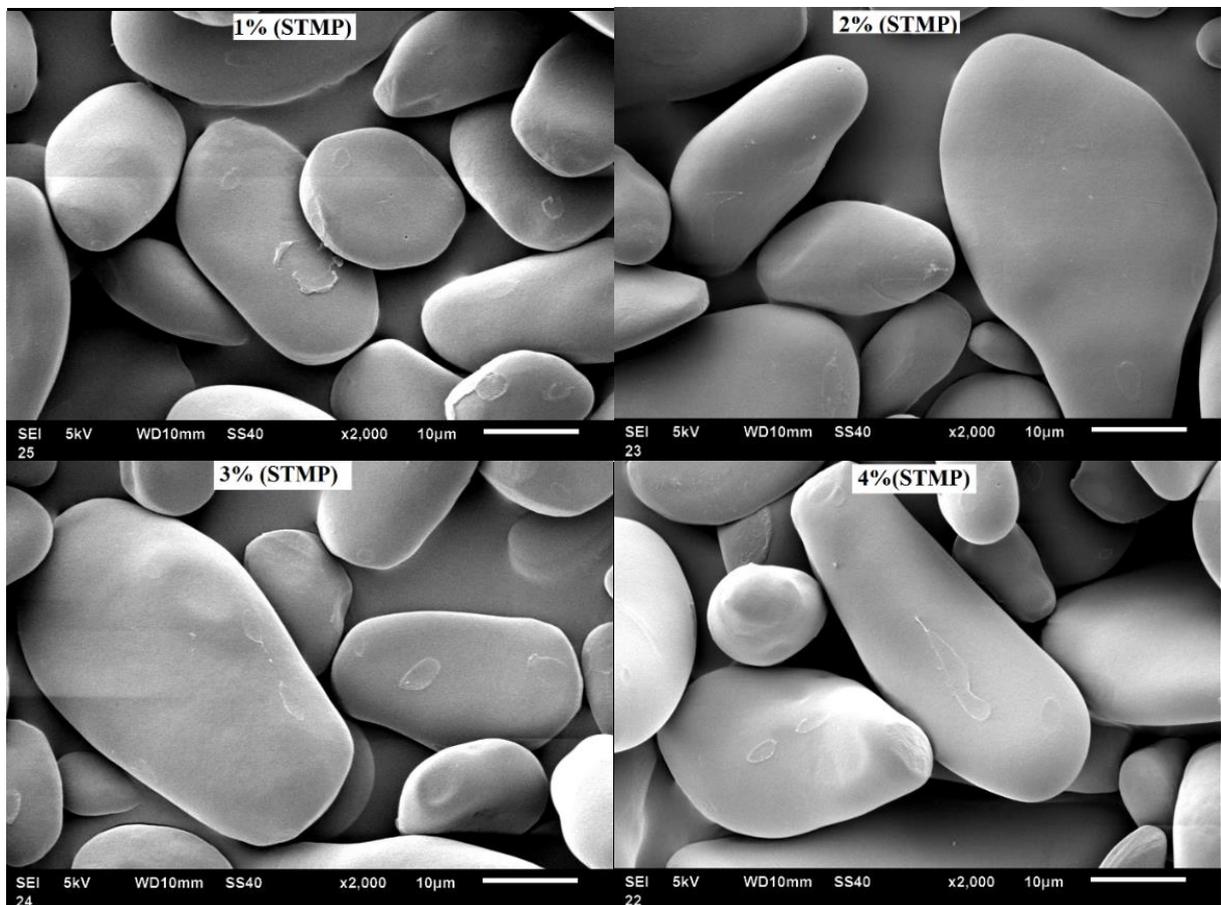


Figura 33. Fotomicrografia dos grânulos de amidos modificados com diferentes concentrações de trimetafosfato de sódio (STMP), obtidas por MEV.

3.2 Difração de Raio-X dos amidos reticulados de banana-da-terra verde (*Musa Paradisiaca* L.)

Nos padrões de difração de Raios-X dos amidos de banana-da-terra verde modificados quimicamente (Figura 34), quando comparados ao amido nativo, observa-se apenas um deslocamento do pico em 17° , o que pode ser decorrente do processo de reticulação, devido ao aquecimento da amostra, não sendo observadas diferenças entre os padrões de difração entre as

amostras dos amidos quimicamente modificados em diferentes concentrações de STMP, portanto, sem alteração no grau de cristalinidade dos amidos reticulados.

Segundo Liu et al. (2014) a manutenção dos padrões de difração de Raios-X, observada no amido reticulado utilizando STMP, em comparação ao nativo, é devido às ligações cruzadas de fosfato serem predominantemente concentradas nas regiões amorfas de grânulos de amido, não alterando a região cristalina.

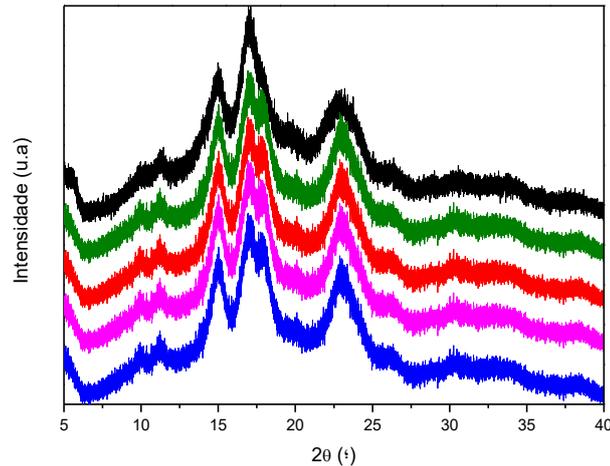


Figura 34. Padrão de difração de Raio X e cristalinidade relativa de amidos nativo (—) e modificados por reticulação com STMP nas concentrações 1% (—), 2% (—), 3% (—), 4% (—)

3.3 Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para amidos reticulados de banana-da-terra verde (*Musa Paradisiaca* L.)

Os espectros de FTIR dos amidos reticulado em diferentes concentrações de STMP são apresentados na Figura 35.

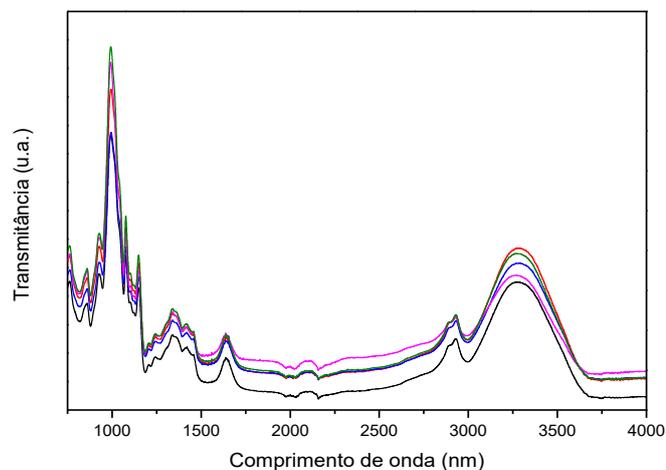


Figura 35. FTIR dos amidos de banana-da-terra verde nativo (—) e modificados pelo processo de reticulação com STMP nas concentrações 1% (—), 2% (—), 3% (—), 4% (—)

Não foram observadas diferenças significativas entre os diferentes tratamentos, assim, pode-se inferir através da análise dos espectros que a modificação química com a utilização do agente reticulante STMP em diferentes concentrações, não modificou a estrutura dos grânulos de amido, pois, a presença de pico na região das bandas de absorção ($1050 - 995 \text{ cm}^{-1}$) na região da impressão digital de amidos reticulados característicos da presença do grupo fosfato (P-O-C) e a banda de absorção a 1609 cm^{-1} , característico dos grupos carboxílico (-COO) (LIU et al., 2014; SUKHIJA et al., 2016), observada em amido reticulado, foi também detectada, de forma discreta, no amido nativo.

Segundo Pelissari et al. (2012) a banda a 1412 cm^{-1} e 1413 cm^{-1} , detectada no espectro dos amidos modificados quimicamente, está associada com o estiramento do grupo carboxílico (-COOH), sendo detectados também no amido nativo. Segundo Liu et al. (2014), a banda a 1640 cm^{-1} é usado para descrever ligação de hidrogênio intramoleculares em amidos nativos, e no amido reticulado estes picos apresentam-se mais discretos, devido à quebra das ligações de hidrogênio durante o processo de reticulação, contudo este comportamento não foi observado para os amidos modificados quimicamente, apresentando perfis semelhantes ao amido nativo.

3.4 Determinação do conteúdo de grupos carboxila e carbonila dos amidos reticulados de banana-da-terra verde (*Musa Paradisiaca* L.)

O conteúdo dos grupos carboxila e carbonila são indicadores do nível da reticulação do amido, conseguida através da utilização de STMP (LIU et al., 2014) e com o processo de reticulação dos amidos foi observado uma queda gradual, inversamente proporcional a concentração de STMP, quando comparado ao amido nativo. Quando avaliados os grupos carbonila, as menores concentrações de STMP levaram a menores valores, próximos ao valor encontrado para o amido nativo e, quando utilizada a maior concentração (4%), assim como apresentado para outros parâmetros avaliados no presente estudo, observa-se queda, evidenciando um limite de reagente para que se promova modificação na estrutura do grânulo.

Partindo dos dados experimentais foram elaborados ajustes estatísticos com o intuito de gerar modelos matemáticos capazes de prever o comportamento das variáveis respostas teor de grupos carbonila (*Carbon*) e teor de grupos carboxila (*Carbox*) dos amidos reticulados. Na sequência foram realizadas análises de regressão, sendo eliminados os termos não significativos e feita a reavaliação dos novos modelos obtidos. O modelo obtido mesmo apresentado baixo valor de R^2 , descreve satisfatoriamente o comportamento para os parâmetros, pois a falta de ajuste (*Faj*), ou seja, a fração do que o modelo não consegue explicar, não é significativa, que justifica sua utilização. A Equações 25 representa o modelo matemático que descreve o comportamento do variável grupo carboxila em função da concentração de STMP, empregados

na modificação química, não sendo observados fatores significativos para a variável grupo carbonila.

$$\text{Carbox} (\%) = 0,0009 - 0,0008\text{Conc} + 0,0002\text{Conc}^2 \quad (25)$$

($R^2 = 0,60$ Faj= não significativo)

A partir do modelo (Equação 25) foi plotado um gráfico (Figura 36) para melhor compreensão do comportamento do grupo carboxila dos amidos reticulados em função da concentração de agente reticulante.

Nos grupos carboxílicos (Figura 36), foi observada uma modificação discreta, promovendo queda discreta no número de grupos carboxílicos, quando comparado ao amido nativo que, segundo Sukhija et al. (2016), na modificação com agente oxidante ocorre um aumento os grupos carbonila e carboxila relacionado com a oxidação e, com a utilização da reticulação, ocorre uma blindagem da estrutura do grânulo, levando a menor formação destes grupos, comportamento evidenciados no presente estudo.

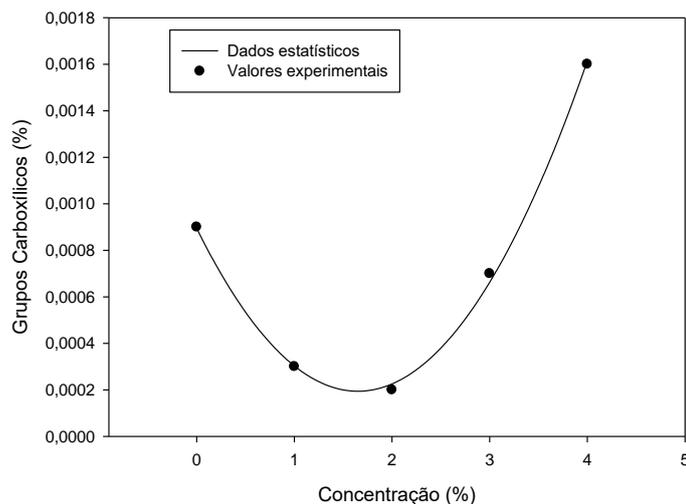


Figura 36. Gráfico com valores experimentais e dados estatísticos para grupos carboxílicos dos amidos de banana-da-terra verde, modificado quimicamente segundo modelo ajustado utilizando a Equação 25.

3.5 Propriedades Tecnológicas dos amidos reticulados de banana-da-terra verde (Musa Paradisiaca L.)

3.1.1 Teor de Amilose aparente, IAA, PI e IS

Através dos dados experimentais pode-se observar um comportamento inversamente proporcional entre o teor de amilose aparente e a concentração do agente reticulante empregado na modificação química. A amostra onde se utilizou a menor a concentrações do agente reticulante, apresentou o maior valor para o teor de amilose aparente (48,3%), contudo, inferior ao apresentado no amido nativo.

Os valores experimentais para IAA apresentados para os amidos modificados quimicamente, mostraram que esta modificação não alterou a capacidade do grânulo em absorver água, pois os valores foram mantidos muito próximos aos observados para o amido nativo. Para o PI foi observado redução quando comparados ao amido nativo em todas as concentrações do STMP utilizadas, sendo esta queda mais pronunciada quando utilizadas maiores concentrações do agente reticulante (10,43 g/g). Valor inversamente proporcional foi observado para o parâmetro IS quando utilizado 2% de STMP com 5,77%, mantendo-se inalterado para as demais concentrações, porém também inferiores ao amido nativo.

A partir dos dados experimentais foram elaborados ajustes estatísticos com a finalidade de gerar modelos matemáticos com capacidade de prever o comportamento das variáveis respostas, Amilose aparente (A_{Ap}), índice de absorção de água (IAA), poder de inchamento (PI) e índice de solubilidade (IS) dos amidos modificados pelo processo de reticulação em função da concentração do agente reticulante (STMP). Na sequência foram realizadas análises de regressão, sendo eliminados os termos não significativos para cada variável resposta e reavaliação dos novos modelos obtidos e, mesmo o R^2 sendo baixo para alguns parâmetros avaliados, a falta de ajuste (Faj) foi não significativa, evienciando que aquilo que o modelo não consegue explicar, não é importante. As Equações 26 a 29 representam os modelos matemáticos que descrevem o comportamento das variáveis em função da concentração de STMP.

$$A_{Ap} (\%) = 53,87 - 11,37conc + 3,14Conc^2 \quad (26)$$

($R^2= 0,98$ $Faj=$ Significativo)

$$IAA \left(\frac{g}{g}\right) = 1,81 + 0,007Conc + 0,02Conc^2 \quad (27)$$

($R^2= 0,99$ $Faj =$ Significativo)

$$PI \left(\frac{g}{g}\right) = 13,15 - 1,16Conc \quad (28)$$

($R^2= 0,78$ $Faj=$ Não Significativo)

$$IS (\%) = 9,47 - 4,82conc + 1,58 Conc^2 \quad (29)$$

($R^2= 0,82$ $Faj=$ Não Significativo)

Pode-se observar nas Equações 26, 27 e 29, que os modelos obtidos foram quadráticos para as variáveis respostas: teor de Amilose aparente (Equação 26), IAA (Equação 27) e IS (Equação 29) em função da concentração de STMP. Para o PI (Equação 28) ajustou-se um modelo linear. A partir dos modelos obtidos, foram gerados gráficos (Figuras 34 a 37) que descrevem o comportamento das propriedades tecnológicas dos amidos reticulados para parâmetros de teor de Amilose aparente, IAA, PI e IS, como o objetivo de melhor entendimento dos resultados experimentais e dados estatísticos.

Ao observar a Figura 37 pode-se verificar um ponto de mínimo para a variável amilose aparente, na amostra onde se utilizou uma concentração de 3% de STMP. O STMP utilizado na reticulação promove a união de moléculas de amilose formando cadeias maiores, comparáveis a amilopectina, pois provavelmente a ligação cruzada é realizada na região amorfa, promovendo assim, a diminuição do teor de amilose aparente (MARÍN et al., 2010) sendo esta diminuição devido a um nível mais elevado de amilose reticulada para amilopectina, ao passo que, quando utilizados 4% de STMP, há uma diminuição destas ligações, possivelmente pela saturação desta reação.

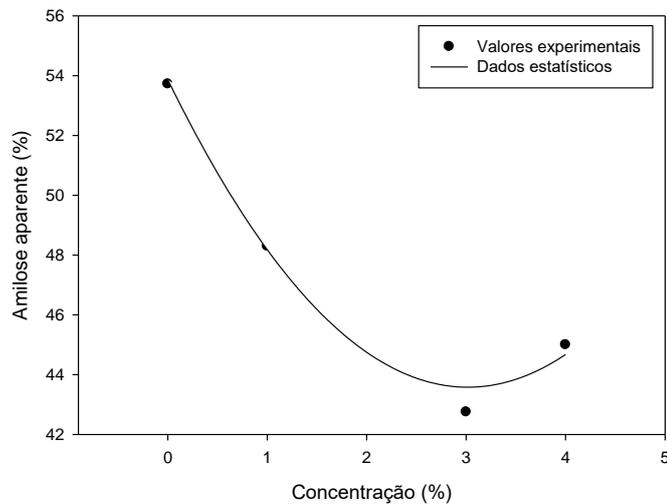


Figura 37. Gráfico com valores experimentais e dados estatísticos para teor de amilose aparente dos amidos reticulados em função da concentração de agente reticulante (STMP) segundo modelo ajustado utilizando a equação 26.

As propriedades de IAA, PI e IS, são influenciadas pela modificação realizada na estrutura do grânulo de amido, através do processo de reticulação por STMP, promovendo modificação discreta na estrutura dos grânulos de amido, aumentando o caráter hidrofílico, evidenciado pelo aumento progressivo do IAA em relação a concentração do agente reticulante STMP (Figura 38).

A adição de novos grupos funcionais hidrofílicos ao grânulo, levando a um aumento das ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e os constituintes do amido (amilose e amilopectina), que por sua vez resulta na penetração de água nos grânulos aumentando o IAA (LAWAL et al., 2015).

Gao et al. (2014) sugerem que a maior concentração do agente de reticulação leva a polimerização, processo onde cadeias lineares ou ramificadas são interligadas por ligações covalentes, de modo a formar polímeros tridimensionais com alta massa molar. As estruturas oligoméricas resultantes facilitam a absorção de água e, corroborando com esta afirmativa, Garcia et al. (2009) sugerem que quando o amido reticulado é produzido pelo STMP, devido à

presença de um anel na sua estrutura, ocorre uma reação biomolecular produzindo um di-amido fosfato. Assim, no amido reticulado com STMP o número de grupos de fosfato incorporados se torna elevado e estes são introduzidos no interior do grânulo, fazendo com que os grânulos de amido se tornem mais unidos, reduzindo a mobilidade molecular. Este comportamento pode interferir nos fatores de PI e IS e são determinados em temperaturas elevadas, promovendo a quebra de ligações de hidrogênio, levando ao intumescimento dos grãos e conseqüentemente ao aumento da solubilidade do amido (MENDES et al., 2012).

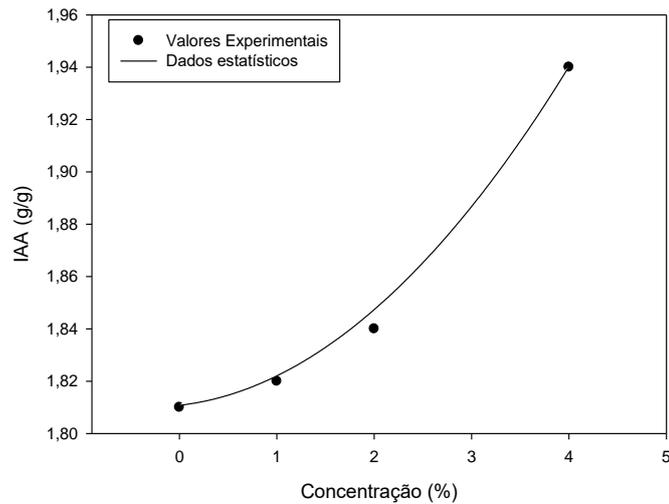


Figura 38. Gráfico com valores experimentais e dados estatísticos para Índice de absorção de água – IAA dos amidos reticulados com trimetafosfato de sódio (STMP) em diferentes concentrações, segundo modelo ajustado utilizando a equação 27.

Os resultados para PI (Figura 39) descreve o comportamento inversamente proporcional ao teor de STMP empregado na modificação química.

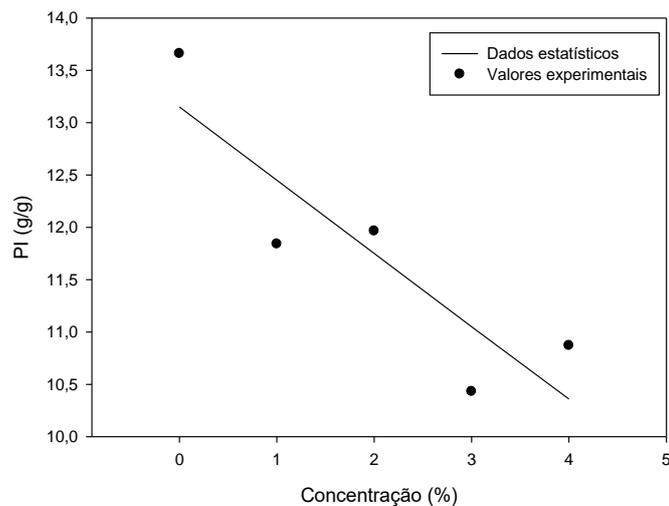


Figura 39. Gráfico com valores experimentais e dados estatísticos para poder de inchamento (PI) dos amidos reticulados em função da concentração de agente reticulante (STMP) obtido a partir do modelo ajustado utilizando a Equação 28.

O aumento da força de ligações de hidrogênio, promovidas pelo processo de reticulação, pode restringir o poder de inchamento do amido, além disso, estas forças de ligação desempenha um papel importante na determinação da extensão à qual os grânulos de amido são capazes de inchamento (GAO et al., 2014). Este comportamento justificaria o menor valor para o PI, pois o grânulo tem através do processo de reticulação, maior capacidade de absorção de água, contudo, a penetração destas moléculas no interior do grânulo é dificultada pela barreira promovida pelas ligações de hidrogênio reforçadas durante a modificação, promovendo maior resistência.

Na Figura 40, onde se observa o comportamento do IS dos amidos reticulados, pode-se notar uma diminuição gradual deste parâmetro em diferentes concentrações de agente reticulante.

Essa diminuição do IS é devido a maior resistência da estrutura do grânulo, gerada pelo processo de reticulação, pois, de acordo com Liu et al. (2014), a reticulação conserva a integridade dos grânulos devido às ligações covalentes adicionais através de grupos fosfato, diminuindo assim, a solubilidade do amido reticulado quando comparado ao amido nativo, contudo, o que se nota neste estudo é que há um limite para que esta ligações ocorram, pois, quando utilizada a concentração de 4%, o mesmo comportamento não é observado, evidenciando, assim como na análise do teor de amilose, um limite viável para a modificação com STMP.

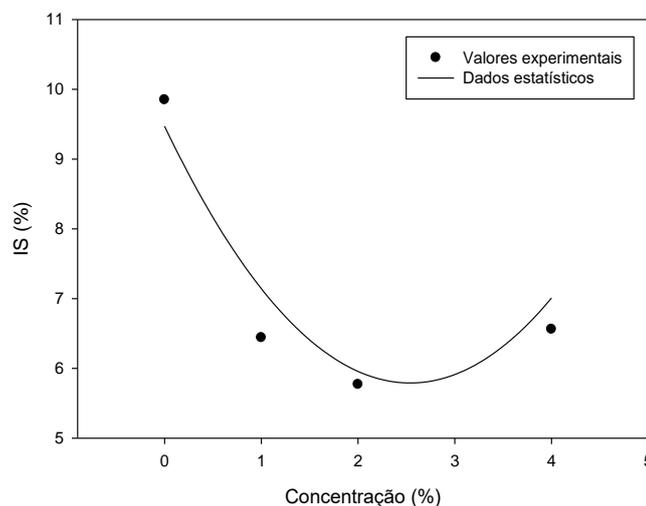


Figura 40. Gráfico com valores experimentais e dados estatísticos para índice de solubilidade (IS) dos amidos reticulados em função da concentração de agente reticulante (STMP) obtido a partir do modelo ajustado (Equação 29)

3.6 Propriedades de pasta do amido reticulado em diferentes concentrações de trimetafosfato de sódio –STMP

A Figura 41 apresenta o perfil viscoamilográfico dos amidos reticulados em diferentes concentrações de STMP, sendo observadas pequenas alterações entre os gráficos gerados nas diferentes amostras modificadas quimicamente quando comparadas ao amido nativo.

Quando avaliados os dados experimentais para os parâmetros de propriedade de pasta, o amido reticulado com 3% de STMP, apresentou maior viscosidade máxima, e viscosidade final e tendência a retrogradação inferiores às demais concentrações, tendo a temperatura de pasta para todas as concentrações, próxima ao apresentado pelo amido nativo.

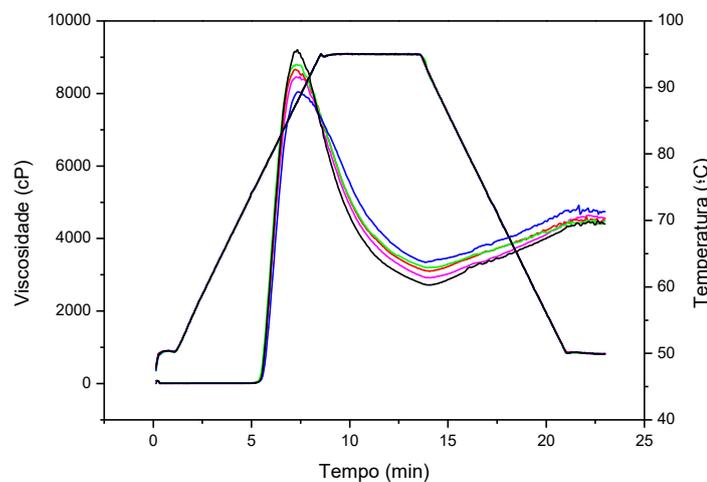


Figura 41. Perfil viscoamilográfico dos amidos de banana-da-terra verde nativo (—) e reticulados utilizando diferentes concentrações de STMP no processo de reticulação nas concentrações: 1% (—), 2% (—), 3% (—) e 4% (—).

Quando o amido reticulado é produzido pelo STMP, devido à presença de um anel na sua estrutura, um elevado número de di-amido fosfato é produzido e estes são introduzidos no interior do grânulo (GARCIA, 2009). Ainda segundo o autor, a introdução destas ligações leva a maior união dos grânulos do amido, diminuindo a mobilidade molecular e, dependendo do nível de ligação cruzada, a gelatinização é realizada a temperatura mais elevada. Contudo a temperatura de pasta não variou entre os amidos reticulados, permanecendo próximas ao amido nativo, isso é um indicativo de que a modificação por reticulação, utilizando STMP, não levou a degradação na estrutura do grânulo, mesmo quando utilizada 4% do agente reticulante.

A amostra onde se utilizou 3% de STMP, apresentou o menor valor para o parâmetro tendência a retrogradação, que, segundo Shirai et al. (2007) nas condições específicas da análise de RVA, esta tendência de retrogradação mais baixa dos amidos modificados deve ser explicada pela presença de grupos carboxilas e também pela degradação molecular devida à modificação

química, embora não se tenha observado através das análises de MEV, mudanças significativas na estrutura externa dos grânulos.

Esta tendência a retrogradação pode estar relacionado com o teor de amilose aparente apresentados pelos amidos reticulados, onde se observa o mesmo comportamento, visto que, a amilose é a molécula mais envolvida no primeiro estágio da retrogradação avaliado pelo RVA.

3.7 Análise térmica dos amidos modificados em diferentes concentrações de trimetafosfato de sódio –STMP

O comportamento térmico dos amidos reticulados em diferentes concentrações de STMP (Figura 42) mostra um pico endotérmico, que é atribuído ao processo de gelatinização.

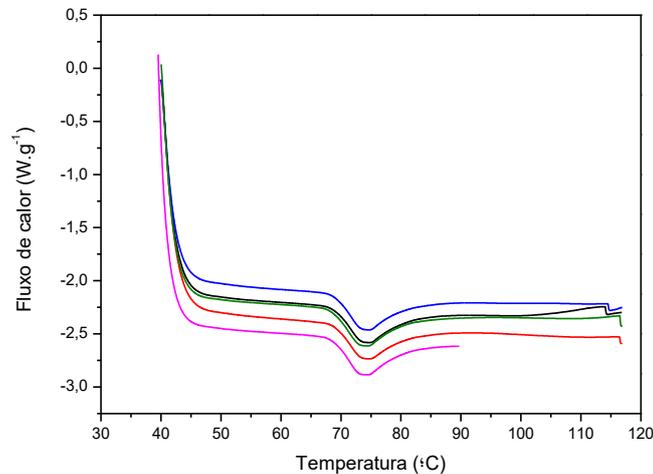


Figura 42. Perfis endotérmicos gerados pelo DSC para os amidos nativo (—) e reticulados com STMP, em diferentes concentrações: 1% (—), 2% (—), 3% (—) e 4% (—)

Na Tabela 4 são apresentados os dados experimentais para os parâmetros da análise térmica dos amidos modificados quimicamente em diferentes concentrações. Não apresentando diferenças significativas para parâmetros de temperatura inicial, temperatura de pasta e temperatura final.

Tabela 4. Resultados experimentais para análise térmica dos amidos reticulados em diferentes concentrações de STMP.

Parâmetros	Concentração (%)			
	1	2	3	4
T_i (°C)	67,40±0,18	67,27±0,44	66,78±0,33	66,74±0,28
T_p (°C)	69±0,18	69,15±0,05	69,08±0,14	68,83±0,0
T_f (°C)	84,35±2,84	84,20±2,33	84,31±0,04	83,46±0,05
ΔH (J.g ⁻¹)	14,43±0,67	14,10±1,04	12,55±2,03	12,10±1,56

T_i = temperatura inicial; T_p = temperatura de pasta; T_f = temperatura final; ΔH = entalpia de gelatinização

Apenas quando avaliadas a ΔH houve diferenças dentre as amostras quimicamente modificadas e destas para o amido nativo, tendo para a amostra onde se utilizou a menor concentração de agente reticulante, o maior valor para este parâmetro, superior ao amido nativo, evidenciando que a estrutura deste amido foi modificada, tornando-se mais resistente quando submetido à temperatura e umidade.

Na análise térmica do amido reticulado não foram encontradas variações estatísticas significativas nos perfis endotérmicos obtidas pelo DSC (temperatura inicial (T_0 – onset), temperatura de gelatinização (T_g), temperatura de Pico (T_p) bem como temperatura final (T_f) e entalpia de gelatinização (ΔH), quanto ao fator concentração do agente reticulante utilizado na modificação química.

3.8 Digestibilidade in vitro dos amidos modificados em diferentes concentrações de trimetafosfato de sódio –STMP

Quando avaliados o teor de amido resistente (AR) os valores encontrados variaram com a concentração de agente reticulante utilizada, tendo na amostra onde utilizou-se uma menor concentração de STMP o menor valor para este parâmetro, ao passo que naquela onde se utilizou a maior concentração de STMP, o maior valor de AR foi observado, sendo ambos maiores do que o valor observado para o amido nativo.

Avaliando os dados experimentais, após a reticulação com STMP foi observado uma diminuição dos valores para ANR em relação ao valor encontrado para amido nativo. Ao se utilizar 1% de STMP obteve-se uma elevação nesta fração de amido, e naquele onde a concentração foi de 4%, o menor valor registrado.

A partir dos dados experimentais foram elaborados ajustes estatísticos com a finalidade de gerar modelos matemáticos com capacidade de prever o comportamento das propriedades, Amido Resistente (AR) e Amido Não Resistente (ANR), em função da concentração do agente reticulante. Após a análise de regressão os termos não significativos foram eliminados. O modelo obtido (Equações 30) descreve o comportamento do Amido Não Resistente, para amidos reticulados em função da concentração de STMP, não sendo observada correlação entre a propriedade AR e a concentração do agente reticulante utilizado na modificação química.

$$ANR (\%) = 29,29 - 8,54 * Conc \quad (30)$$

$$R^2 = 0,96 \quad F_{aj} = \text{Não Significativo}$$

Através do ajuste linear gerado para análise do Amido Não resistente, foi plotado um gráfico (Figura 43) que melhor descreve o comportamento desta variável frente a concentração do agente reticulante – STMP, utilizado na modificação química.

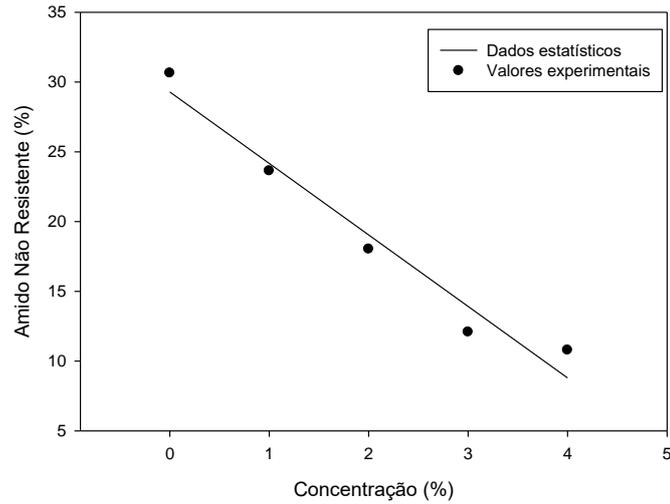


Figura 43. Gráfico com valores experimentais e dados estatísticos para o teor ANR para os amidos reticulados com STMP, em diferentes concentrações segundo modelo ajustado Equação 30.

No comportamento apresentado na Figura 43, pode se observar uma queda no teor de amido não resistente das amostras de amido reticulado com o aumento da concentração de STMP sendo desejável, pois o que se objetiva com este processo é favorecer a formação das frações resistentes a digestão, assim, quanto menor a fração não resistente, maior qualidade nutricional, com menor digestibilidade.

V – CONCLUSÕES

O rendimento obtido na extração do amido de banana-da-terra verde (*Musa paradisíaca* L.), utilizando hidróxido de amônia (HA), indica o potencial industrial do amido de banana-da-terra como fonte amilácea, apresentando em sua caracterização química teores elevados de amido total, baixos teores de lipídeos, proteínas e cinzas, proporcionando um amido com elevado teor de pureza, além de ser considerado rico em amilose aparente, podendo este ser aplicado em preparações e ou aplicações industriais onde esta característica é essencial.

O amido nativo apresentou grânulos ovais, lisos e uniformes, sem qualquer sinal de erosão, com padrão cristalino do tipo A e B, observados também nos amidos modificados física e quimicamente. Nos amidos modificados pelo TTBU foram observadas modificação na estrutura dos grânulos, apresentando superfícies menos lisas e com imperfeições, sobretudo quando utilizadas elevados valores para umidade na modificação, não apresentando modificação nos difratogramas e espectros de FTIR.

As propriedades tecnológicas foram influenciadas pelo TTBU. Os valores do teor de amilose aparente, do índice de absorção de água (IAA), do poder de inchamento (PI) e do índice de solubilidade (IS) dos amidos nativo e modificados hidrotermicamente em função do tempo, temperatura e umidade verificou-se que os fatores temperatura e umidade foram significativos.

O TTBU afetou significativamente as propriedades de pasta e térmicas de amidos de banana-da-terra verde. Estas modificações ocorreram possivelmente devido a reorganização das cadeias de amilose e amilopectina durante o TTBU, sugerindo novos arranjos estruturais entre as cadeias constituintes do amido, provocando maior interação entre as moléculas de amilose e amilopectina, aumento na densidade do grânulo, atribuindo maior estabilidade da pasta dos amidos modificados pelo TTBU, sobretudo pelo aumento das forças de ligação dentro do grânulo.

Os fatores temperatura e umidade empregadas no TTBU influenciaram na formação de amido resistente e não resistente, sendo que, naquelas amostras onde foram utilizados menores teores dos fatores temperatura e umidade, em que os grânulos apresentaram sua estrutura menos danificada, observou-se maiores teores desta fração de amido, sendo esta propriedade nutricional desejada para amidos de banana.

O processo de reticulação não afetou significativamente a estrutura dos grânulos de amido de banana, evidenciando apenas algumas imperfeições na estrutura, devido ao cisalhamento provocado durante o processo. Não foram observadas modificações nos padrões de difração de Raio X, no grau de cristalinidade e nos espectros de FTIR.

Com a reticulação dos amidos em diferentes concentrações de STMP foi observado uma queda gradual, inversamente proporcional a concentração para os grupos carboxila e carbonila, isso ocorreu devido a blindagem da estrutura do grânulo proporcionada pelo agente reticulante, levando a menor formação destes grupos. Foi observada redução no teor de amilose aparente, no PI e IS, mantendo o IAA inalterado em relação ao amido nativo. Esse comportamento pode ser atribuído a ligações cruzadas realizadas na região amorfa, formando uma estrutura semelhante a amilopectina, promovendo assim, a diminuição do teor de amilose aparente, além de conferir maior resistência a estrutura do grânulo, conservando a sua integridade através de ligações covalentes adicionais, diminuindo assim o IS e PI.

As propriedades de pasta variaram conforme a concentração do agente reticulante, tendo queda na viscosidade máxima, viscosidade final e tendência a retrogradação proporcionais a elevação da concentração de STMP, com manutenção da temperatura de pasta tal qual o amido nativo.

Assim, neste estudo ficou evidente que há um limite para que as ligações realizadas no processo de reticulação ocorram, pois, quando utilizada a concentração de 4% de STMP, parâmetros como teor de amilose, IS, viscosidade máxima e retrogradação, apresentaram um comportamento inverso às demais concentrações, evidenciando que há um limite viável de concentração para a modificação por STMP.

As amostras de amido reticulado nos diferentes tratamentos apresentaram elevação no teor de AR e queda no teor de ANR, comportamento desejável para ambas as frações de amido, pois o que se objetiva com este processo é favorecer a formação das frações resistentes a digestão, assim, quanto menor a fração não resistente, maior qualidade nutricional, com menor digestibilidade.

VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABEGUNDE, O. K.; TAI-H. M., JING, W. C.; FU, M. D. Physicochemical characterization of sweet potato starches popularly used in Chinese starch industry. **Food Hydrocolloids**, 33, 69 e 177, 2013.
- ACEVEDO, E. A. Santiago. M. C. N.; Ramirez, J. A.; Pérez, L. A. B. Physicochemical, digestibility and structural characteristics of starch isolated from banana cultivars. **Carbohydrate Polymers** 124, 17–24, 2015.
- ALMEIDA, M. C. B. M. Estudo para fins industriais das propriedades funcionais do amido nativo e modificado hidrotermicamente, provenientes de banana verde, variedade ‘prata’. **Dissertação** (Mestrado em Sistemas Agroindustriais), Pombal, 2013.
- ALTAN, A.; MCCARTHY, K.L.; MASKAN, M. Effect of Extrusion Cooking on Functional Properties and in vitro Starch Digestibility of Barley-Based Extrudates from Fruit and Vegetable By-Products. **Journal of Food Science** Vol. 74, Nr. 2, 2009.
- ALTAY, F.; GUNASEKARAN, S. Influence of Drying temperature, water content, and heating rate on gelatinization of corn starches. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 54, 4235-4245, 2006.
- ALVES, T M.; KLOSOSKI, S. J.; MONTANHINI, M. T. M. Produção e caracterização de amidos de mandioca modificados. **Agropecuária Técnica**, Volume 36 (1): 58-64, 2015.
- AOAC INTERNATIONAL, Association of Official Analytical Chemists: “**Official Methods of Analysis**”, Gaithersberg, USA, 1997.
- AOAC INTERNATIONAL. Official methods of analysis. 16^a ed., 3^a rev. **Gaithersburg: Published by AOAC International**, v. 2, cap. 32, p.1-43, 2007.
- BELLO, P. L. A. & PAREDES, L. O. Starches of some crops, changes during processing and their nutraceutical potential. **Food Engineering Reviews**, 1, 50-65, 2009.
- BERTOFT, E.; PIYACHOMKWAN, K.; CHATAKANONDA, P.; SRIROTH, K. Internal unit chain composition in amylopectins. **Carbohydrate Polymers** 74, 527–543, 2008.
- BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Can. J. Physiol.**, v. 37, p. 911-917, 1959.
- BORGES, A. M.; PEREIRA, J.; LUCENA, E. M. P. Caracterização da farinha de banana verde. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, 29(2): 333-339, abr.-jun. 2009.
- BRASIL, **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE**, 2013. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home>> Acesso em: 04 de out. 2015.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA. Instrução Normativa 23/2005. Disponível em:

<<http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=visualizarAtoPortalMapa&chave=1141329604>>.

BRASIL. Secretária de defesa Agropecuária do Ministério da Agricultura e do abastecimento, **Instrução Normativa** n° 20, de 21 de julho de 1999. Disponível em:

<<http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=consultarLegislacaoFederal>>.

CAMPOS, A. P. P. JÚNIOR, N. P. S. SÁ, F. M. P. Propriedades funcionais do amido do feijão andú (*Cajanus cajan* L.) **Revista Científica da Faculdade de Educação e Meio Ambiente** 5(1): p. 99-112, jan-jun, 2014.

CHATTOPADHYAY, S., SINGHAL, R. S., & KULKARNI, P. R. Optimisation of conditions of synthesis of oxidized starch from corn and amaranth for use in film-forming applications. **Carbohydrate Polymers**, 34, 203–212, 1997.

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

COELLO, R.G. U. et al. In vitro digestibility, physicochemical, thermal and rheological properties of banana starches. **Carbohydrate Polymers**. 101, 154 – 162, 2014.

CONCEIÇÃO, F. S. Efeito da hidrólise enzimática seguida da moagem em moinho de bolas sobre as características estruturais e físico-químicas do amido de mandioca-salsa.

Dissertação (Mestrado Engenharia e Ciência de Alimentos, área de Ciência e Tecnologia de Alimentos). São José do Rio Preto, 2012.

CUNHA, P. R.T. Efeito de tratamentos de alta pressão na ligação da água e nas isotérmicas de sorção de amido de milho. **Dissertação** (Mestrado, Departamento de Química). Universidade dos Açores, SPQ, 2008.

DENARDI, C. C.; SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, Santa Maria, 2008.

EBDA – Empresa Baiana de Desenvolvimento agrícola S.A. EBDA - Busca resgatar cultura da araruta em Cruz das Almas. **Jornal Novo Dia** - Edição 288 – Jan/2013. Disponível em: www.ebda.ba.gov.br. Acessado em: 09 de agosto de 2016.

FAO, OCDE-FAO Perspectivas Agrícolas 2015-2024. **Revista FAO. indd**. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1787/agr_outlook-2015-en. Acessado em: 09 de agosto de 2016.

FENNEMA, O. R.; DAMODARAN, S.; PARKIN. K. L. **Química de Alimentos de Fennema**. Tradução Adriano Brandelli [et al] – 4. Ed. – Porto Alegre; Artmed, 2010.

- FIGUEROA, A. M.; LACERDA L. G.; SCHNITZLER E.; DEMIATE I. M. Caracterização das propriedades de pasta e térmicas de amidos de feijão Branco, Carioca, Fradinho e Preto. **Braz. J. Therm. Anal.** V. 4 N. 3, 2015.
- FORD, J. L.; MANN, T. E. Fast-Scan DSC and its role in pharmaceutical physical form characterisation and selection. **Advanced Drug Delivery Reviews**. doi: 10.1016/j.addr.12.001. 2011.
- FREITAS, M.C.J.; TAVARES, D. Q. Caracterização do grânulo de amido de bananas (musa AAA-nanicão e musa AAB-terra). **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, 25(2): 217-222, abr.-jun. 2005.
- GAO, F.; LI, D.; BI, C.; MAO, Z.; ADHIKARI. B. Preparation and characterization of starch crosslinked with sodium trimetaphosphate and hydrolyzed by enzymes. **Carbohydrate Polymers** 103, 310– 318, 2014.
- GARCIA, R. C.; RIVERA, M. M. S.; MONTEALVO, G. M.; MONTOYA, B. G.; PÉREZ, L. A. B. Effect of the cross-linked reagent type on some morphological, physicochemical and functional characteristics of banana starch (*Musa paradisiaca*). **Carbohydrate Polymers**. 76, 117–122, 2009.
- GONÇALVES, M. F. V.; SARMENTO, S. B. S.; DIAS, C. T. S.; MARQUEZINI, N. Tratamento térmico do amido de batata-doce (*Ipomoea batatas* L.) sob baixa umidade em micro-ondas. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, 29(2): 270-270 276, abr.-jun. 2009.
- GUNARATNE, A. & HOOVER, R. Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches. **Carbohydrate Polymers**, n. 49, p. 425 – 437, 2002.
- GUTIÉRREZ, L.L. T.; GUERRERO, L. A. C.; ANCONA, D. B. Functional properties of square banana (*Musa balbisiana*) starch. **Food Chemistry** 106, 1138–1144, 2008.
- HANSEN, O. A. S.; FONSECA, A. A. O.; HANSEN, D. S. Caracterização física e química da banana ‘terra maranhão’ em três estádios de maturação. **Magistra**, Cruz das Almas-BA, v. 24, n. 1, p. 27-33, jan./mar. 2012.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. v. 1: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos, 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985.
- IZIDORO, D. R.; SIERAKOWSK, M.; ISIDORO, C. W.; SOUZA, C. F.; SCHEER; Agnes de Paula. Physical and chemical properties of ultrasonically, spray-dried green banana (*Musa cavendish*) starch. **Journal of Food Engineering** 104, 639–648, 2011.
- KAITARANTA, J. K.; LAMPPU, R.; LINKO, R. R. Amino acid content of Baltic herring and rainbow trout roe. **J. Agric. Food Chem.**, 28 (5), pp 908–911,1980.

- KITTIPONGPATANA, N., KITTIPONGPATANA, O. Preparation and physicochemical properties of modified jackfruit starches. **Food Science and Technology**, 44 (8) 1766-1773, 2011.
- KNUTSON, C. A. Evaluation of variations in amylose-iodine absorbance spectra **Carbohydrate Polymers** 42, 65–72, 1999.
- LAWAL, M. V.; ODENIYI, M. A.; ITIOLA, O. A. Effect of thermal and chemical modifications on the mechanical and release properties of paracetamol tablet formulations containing corn, cassava and sweet potato starches as filler-binders. **Asian Pac J Trop.** 5(7): 585–590, 2015.
- LAWAL, O.S.; ADEBOWALE K.O. Physicochemical characteristics and thermal properties of chemically modified jack bean (*Canavalia ensiformis*) starch. **Carbohydrate Polymers** 60, 331–341, 2005.
- LEONEL, M., CARMO, E. L., LEONEL, S., FRANCO, C. M. L., CAMPANHA, R. B. Extração e Caracterização do amido de diferentes genótipos de bananeira. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal – SP. Volume Especial, 599 – 605, 2011.
- LEONEL, M.; OLIVEIRA, M. Á.; FILHO, Jaime Duarte. Espécies Tuberosas Tropicais como Matéria Prima Amilácea. **Revista Raízes e Amidos Tropicais**. Botucatu, v.1, p. 49-68, 2005.
- LI, X.; XIA, Y.; GAO, W.; JIANG, Q.; GUO, H.; CAO, J.; HUANG, L.; XIAO, P. Evaluation of three traditional Chinese medicine (TCM) starches and potential application in health product industry. **Food Hydrocolloids** 40, 196 e 202, 2014.
- LIMA, B. N. B.; CABRAL, T. B.; NETO, R. P. C.; TAVARES, M. I. B.; PIERUCCI, A. P. T. Estudo do amido de farinhas comerciais comestíveis. **Polímeros**, vol. 22, n. 5, p. 486-490, 2012.
- LIN, L.; GUO, D.; ZHAO, L.; ZHANG, X.; WANG, J.; ZHANG, F.; WEI, C. Comparative structure of starches from high-amylose maize inbred lines and their hybrids. **Food Hydrocolloids**, 2015.
- LIU, J., WANG, B., LIN, L., ZHANG, J., LIU, W., XIE, J., & DING, Y. Functional, physicochemical properties and structure of cross-linked oxidized maize starch. **Food Hydrocolloids**, 36, 45-52, 2014.
- LOBO, A. R.; LEMOS, G. M. Amido resistente e suas propriedades físico-químicas. **Rev. Nutr., Campinas**, 16(2):219-226, abr./jun., 2003.
- LOPES, F. J. F.; RAMOS, A. P.; ROMERO, J. T. Difusividades da água, dióxido de enxofre e ácido láctico em grãos de milho durante a maceração para o processo de moagem úmida. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.9, n.4, p. 257-263, 2015.

- MANN, J. & TRUSWELL, A. S. **Nutrição humana**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, p.76, 2011.
- MARÍN, M. L. R.; SANTIAGO, C. N.; WANG, Y.; PÉREZ, L. A. B. Physicochemical and structural characteristics of cross-linked banana starch using three cross-linking reagents. **Starch/Starke**. 62, 530–537, 2010.
- MARTINEZ, C.; CUEVAS, F. Evaluación de la calidad culinaria y molinera del arroz. **Guia de estudo**, CIAT, 1989.
- MENDES, M. L. M.; BORA, P. S.; RIBEIRO, A. P. L. Propriedades morfológicas e funcionais e outras características da pasta do amido nativo e oxidado da amêndoa do caroço de manga (*Mangifera indica* L.), variedade Tommy Atkins. **Rev Inst Adolfo Lutz**.71(1):76-84, 2012.
- MODENESE, D. Efeito da radiação gama e de tratamentos hidrotérmicos sobre as características físico-químicas, funcionais e nutricionais da farinha e do amido de banana verde (*Musa acuminata* cv. Nanica). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. **Dissertação** (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) Piracicaba, São Paulo, 2011.
- MOORTHY, S, N. Extraction of starches from tuber crops using ammonia. **Carbohydrate Polymers**. 16, 391-398, 1991.
- MOURA, L. S. M.; ASCHERI, J. L. R. Efeitos das variáveis de extrusão sobre propriedades de pasta de farinhas mistas pré-gelatinizadas de arroz (*oryza sativae*, l.), feijão (*phaseolus vulgaris* l.) E milho (*zea mays* l.). **Alim. Nutr. Braz. J. Food Nutr.**, Araraquara, v. 24, n. 1, p. 101-113, jan./mar. 2013.
- NAIDOO, K.; AMONSOU, E. O.; OYEYINKA, S. A. In vitro digestibility and some physicochemical properties of starch from wild and cultivated amadumbe corms. **Carbohydrate Polymers** 125, 9–15, 2015.
- NIMSUNG, P.; THONGNGAM, M.; NAIVIKUL, O. Compositions, morphological and thermal properties of green banana flour and starch. Kasetsart. **J. Nat. Sci.**, 2007.
- PARKER, R.; RING, S. G. Aspects of the Physical Chemistry of Starch. **Journal of Cereal Science** 34, 1–17, 2001.
- PELLISSARI, F. M.; MAHECHA M. M. A.; SOBRAL, P. J. A. MENEGALLI, F. C. Isolation and characterization of the flour and starch of plantain bananas (*Musa paradisiaca*). **Starch/Starke**, 64, 382–391, 2012.
- PEPE, L. S.; MORAES, J.; ALBANO, K. M.; TELIS, V. R. N.; FRANCO, C.M. L. Effect of heat-moisture treatment on the structural, physicochemical, and rheological characteristics of arrowroot starch. Downloaded from fst.sagepub.com at **Univ of Ottawa Library** on August 4, 2015.

- PEREIRA, K. D. Amido resistente, a última geração no controle de energia e digestão saudável. **Ciências e Tecnologia de Alimentos**. 27 (supl.): 88-92, ago. 2007.
- PÉREZ, E.; LARES, M. Chemical Composition, Mineral Profile, and Functional Properties of Canna (*Canna edulis*) and Arrowroot (*Maranta spp.*) Starches. **Plant Foods for Human Nutrition** 60:113–116, 2005.
- PINGYI, Z.; WHISTLER, R. L.; BEMILLER J. N.; AMAKERB. R. H. Banana starch: production, physicochemical properties, and digestibility—a review. **Carbohydrate Polymers** 59, 443–458, 2005.
- RIVERA, M.M. S.; SUÁREZ, F.J.L.G.; VALLE, V. D. M.; MERAZ, G.; F.; PÉREZ, B. L.A.. Partial characterization of banana starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. **Carbohydrate Polymers** 62, 50–5, 2005.
- ROCHA, T. S.; CARNEIRO, A. P. A.; FRANCO, C. M. L. Effect of enzymatic hydrolysis on some physicochemical properties of root and tuber granular starches. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, 30(2): 544-551, abr.-jun. 2010.
- SAGUILÁN, A. A.; CRUZ, A. A.; MONTEALVO, G. M.; AMBRIZ, S.L. R.; SUAREZ, F. J. G.; CALDERÓN, D. E. P.; PÉREZ, L. A. B. The effect of the structure of native banana starch from two varieties on its acid hydrolysis. **LWT - Food Science and Technology**, 2014.
- SALGADO, S. M.; FARO, Z. P.; GUERRA, N. B.; LIVERA, A. V. S. Aspectos físico-químicos e fisiológicos do amido resistente. **B. CEPPA**, Curitiba, v. 23, n. 1, p. 109-122, jan./jun. 2005.
- SANTOS, W. J.; NUNES, L. B.; CRUZ, R. S. Rendimento de extração e caracterização química e funcional de féculas de mandioca da região do semi-árido Baiano. **Alim. Nutr.**, v. 20, n. 1, p. 129-134, 2009.
- SARAWONG, C.; SCHOENLECHNER, R.; SEKIGUCHI, K.; BERGHOFER, E.; NG, P. K.W. Effect of extrusion cooking on the physicochemical properties, resistant starch, phenolic content and antioxidant capacities of green banana flour. **Food Chemistry** 143, 33–39, 2014.
- SCHOCH, T. J. Swelling power and solubility of granular starches. In: WHISTLER, R.L. *Methods in Carbohydrate Chemistry; Starch*. **New York: Academic Press**, v. 4, p. 106-109, 1964.
- SHIRAI, M. A.; HAAS, Â.; FERREIRA, G. F.; MATSUGUMA, L. Sh.; FRANCO, C. M. L.; DEMIATE, I. M. Características físico-químicas e utilização em alimentos de amidos modificados por tratamento oxidativo. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, 27(2): 239-247, abr.-jun. 2007.
- SILVA, M. H. L. SILVA, C. O. Caracterização parcial de amido de banana-Nanica (*Musa sp. AAA Cavendish*). **Revista Ceres**, 52 (303):751-762, 2005.

- SILVA, R. M.; FERREIRA, G. F.; SHIRA, M. A.; HAAS, Â.; SCHERER, M. L.; FRANCO, C. M. L.; DEMIATE, I. M. Características físico-químicas de amidos modificados com permanganato de potássio/ácido láctico e hipoclorito de sódio/ácido láctico. **Ciências Tecnologia de Alimentos**. vol.28 no.1 Campinas. 2008.
- SMITH, R. J. Production and use of hypochlorite oxidized starches. In Starch Chemistry and Technology, (Eds. R.L. Whistler, E. F. Paschall) **Academic Press**, New York, Vol.2, pp. 620-625, 1967.
- SRICHUWONG, S.; SUNARTI, T. C.; MISHIMA, T.; ISONO, N.; HISAMATSU M. Starches from different botanical sources I: Contribution of amylopectin fine structure to thermal properties and enzyme digestibility. **Carbohydrate Polymers** 60, 529–538, 2005.
- SUKHIJA, S., SINGH, S., RIAR, C. S. Physicochemical, crystalline, morphological, pasting and thermal properties of modified lotus rhizome (*Nelumbo nucifera*) starch, **Food Hydrocolloids**, 2016.
- SUMMU, G.; NDIFE M.K.; BAYINDIRH L. Effects of Sugar, Protein and Water Content on Wheat Starch Gelatinization Due to Microwave Heating. **European Food Research and Technology** 209, 68-7, 1999.
- TEBA, C. S.; ASCHERI, J. L. R.; CARVALHO, C. W. P. Efeito dos parâmetros de extrusão sobre as propriedades de pasta de massas alimentícias pré-cozidas de arroz e feijão. **Alim. Nutr.**, Araraquara. v.20, n.3, p. 411-426, jul./set. 2009.
- TRIBESS, T.B.; URIBEB, J.P. H.; MONTEALVO, M.G.C M.; MENEZES, E.W.; PEREZ, L.A. B.; TADINI, C.C. Thermal properties and resistant starch content of green banana flour (*Musa cavendishii*) produced at different drying conditions. **LWT - Food Science and Technology** 42, 1022–1025, 2009.
- VAMADEVAN, V.; BERTOFT, E.; SOLDATOV, D. V. ; SEETHARAMAN, K. Impact on molecular organization of amylopectin in starch granules upon annealing. **Carbohydrate Polymers** 98, 1045 – 1055, 2013.
- WALISZEWSKI, K. N.; APARICIO, M. A.; BELLO, A. M. L.; ONROY, J. A. Changes of banana starch by chemical and physical modification. **Carbohydrate Polymers** 52, 237–242, 2003.
- WALTER, M.; SILVA, L. P.; EMANUELLI, T. Amido resistente: características físico-químicas, propriedades fisiológicas e metodologias de quantificação. **Ciência Rural**, v.35, n.4, jul-ago, 2005.
- WANG, J.; TANG, X. J.; CHEN, P. S.; HUANG, H H. Changes in resistant starch from two banana cultivars during postharvest storage. **Food Chemistry** 156, 319–325, 2014.

- WEBER, F. H.; COLLARES-QUEIROZ, F. P.; CHANG, Y. K. Caracterização físico-química, reológica, morfológica e térmica dos amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, 29(4): 748-753, out.-dez. 2009.
- WICKRAMASINGHE, H. A. M.; TAKIGAWA, S.; MATSUURA-ENDO, C.; YAMAUCHI, H.; NODA, T. Comparative analysis of starch properties of different root and tuber crops of Sri Lanka. **Food Chemistry** 112, 98–103, 2009.
- YADAV, B. S.; GULERIA, P.; YADAV, R. B. Hydrothermal modification of Indian water chestnut starch: Influence of heat-moisture treatment and annealing on the physicochemical, gelatinization and pasting characteristics. **LWT - Food Science and Technology** 53, 211 e 217, 2013.
- ZAVAREZE, E. R.; RODRIGUES A. O.; STORCK, C. R.; ASSIS, L. M.; WALLY, A, P. S.; DIAS, Á. R. G. Poder de inchamento e solubilidade de amido de arroz submetido ao tratamento térmico com baixa umidade. **Braz. J. Food Technol.**, II SSA, janeiro 2009.
- ZHANG, P.; HAMAKER B. R. Banana starch structure and digestibilit. **Carbohydrate Polymers** 87, 1552 – 1558, 2012.