



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC  
CENTRO TECNOLÓGICO – CTC  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E DE ALIMENTOS - EQA

**GUILHERME ANTUNES PILUSKI**

**AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO POR ALTA PRESSÃO ISOSTÁTICA (API)  
PARA A MODIFICAÇÃO DE AMIDO DE PINHÃO**

Florianópolis

2019

Guilherme Antunes Piluski

**AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO POR ALTA PRESSÃO ISOSTÁTICA (API)  
PARA A MODIFICAÇÃO DE AMIDO DE PINHÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial à obtenção do grau de bacharel em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. João Borges Laurindo

Co-orientadora: Dra. Jaqueline Oliveira de Moraes

Florianópolis

2019

Dedico este trabalho ao meu avô, José  
Antunes de Oliveira (*in memoriam*).

## AGRADECIMENTOS

A Deus pela minha vida.

Aos meus pais, Francisco e Josélia. Eu não seria nada sem vocês, tanto em sentido literal quanto figurado.

À toda a minha família, por sempre ter me aturado. Especialmente aos meus avós, José e Maria, pela caridade e paciência inesgotáveis durante toda a minha vida, e ao meu irmão, Henrique, meu melhor amigo e meu grande exemplo.

Agradeço à Hágata, por todo amor e companheirismo durante os anos da graduação.

Às Amandas e à Isadora, grandes amigas que levo do EQA para sempre.

Ao professor João Borges Laurindo, pelo apoio e pela confiança.

À Dra. Jaqueline de Moraes, pelos infinitos conselhos e auxílios.

Ao professor Marcelo Cristianini, da UNICAMP, por me permitir usar o seu equipamento de alta pressão isostática, central para a realização deste trabalho.

À Gabriela Santetti, por me auxiliar no uso do RVA.

Ao professor Roberto, pelo auxílio com a microscopia óptica de luz polarizada.

Por fim, agradeço a todos os professores do EQA, por terem contribuído com a minha formação.

Muito obrigado!

## RESUMO

O pinhão é a semente da *Araucária angustifolia*, árvore comum nas serras do sul do Brasil. Rico em amido, o biopolímero corresponde a cerca de 30% da sua composição. O amido possui diversas aplicações industriais, seja como espessante, estabilizante, emulsificante ou umectante. Existe uma grande variedade de amidos, a depender de sua origem vegetal. Além disso, pode-se alterar as características de amidos a partir de processos físicos e químicos. Entre estes processos, se inclui a gelatinização induzida por alta pressão. Neste trabalho estudou-se o efeito do tratamento por alta pressão isostática no amido de pinhão. Para tanto, foram obtidas amostras de amido e farinha de pinhão em laboratório e caracterizadas por análise de composição centesimal. As amostras foram tratadas sob diferentes condições: combinações entre temperaturas de 25 e 40 °C e pressões de 300, 400 e 500 MPa. Para avaliar as mudanças ocorridas, análises de propriedades de pasta, calorimetria de varredura, microscopia óptica de luz polarizada e microscopia eletrônica de varredura foram realizadas. A separação do amido de pinhão resultou num produto com 40 vezes menos lipídeos que a farinha de pinhão. A microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), em conjunto com o a calorimetria diferencial de varredura (DSC), comprovaram que nenhuma amostra gelatinizou por completo. A amostra AP40-500 apresentou maior índice de gelatinização. O diâmetro equivalente dos grânulos variou entre 14 e 20 µm. Os géis de farinha e amido obtiveram características físicas distintas, provavelmente pela maior presença de lipídeos na primeira que atua como isolante térmico. Nos amidos processados, as viscosidades finais aumentaram cerca de duas vezes e as viscosidades de pico aumentaram consideravelmente, indicando melhoria na propriedade espessante e na viscosidade a frio, qualidades visadas em aplicações industriais. Além disso, o baixo resultado no parâmetro de quebra da amostra AP40-500 a confere boa resistência ao cisalhamento em altas temperaturas. Em resumo, o tratamento de amido de pinhão por alta pressão isostática apresenta potencial para alterar as propriedades físicas dos seus géis, o que viabiliza um possível uso para a semente, que por sua vez incentiva o cultivo desta.

**Palavras-chave:** pinhão, API, amido modificado.

## ABSTRACT

*Pinhão* is the seed from the *Araucária angustifolia*, a common tree amongst the Southern states of Brazil. It is abundant in starch, the biopolymer measure up to 30% of its composition. Starch has a variety of applications in the industry: as a thickener, stabilizer, emulsifier or as a moistener. There is a wide diversity of starches, depending on its source. Furthermore, new characteristics can be obtained through physical or chemical processes, such as the pressure induced gelatinization. In this study, the effect of the high-pressure process on the *pinhão* starch was evaluated. For this, *pinhão* flour and starch samples were obtained in laboratory and characterized for centesimal composition. The samples were treated in different conditions: Temperature combinations of 25 e 40 °C and pressures of 300, 400 and 500 MPa. To evaluate changes on the samples, analyses of pasting properties, differential calorimetric scanning, polarized light microscopy and scanning electron microscopy were done. The starch separation resulted in a product with forty times less fats, when compared with the flour. The polarized light microscopy (PLM), paired with the DSC, proved that no sample gelatinized completely. Anyhow, the AP40-500 presented the higher gelatinization level. The equivalent granule diameter varied among 14 and 20 µm. The flour and starch gels had distinct physical properties, probably due to the higher concentration of fats on the flour. Among the treated samples, final viscosities increased about 100%. The peak viscosities also increased considerably, indicating improvements in thickening properties and in cold viscosity, qualities that the industry are looking for. Furthermore, in the AP40-500 sample, the low breakdown parameter indicates good shear resistance in high temperatures. The high-pressure processing shows a potential to change the *pinhão* starch gels physical properties, which encourages the production of the *pinhão*.

**Keywords:** pinhão, HPP, modified starch.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Secção transversal do pinhão. ....	3
<b>Figura 2</b> – Forma estrutural da amilose .....	5
<b>Figura 3</b> – Forma estrutural da amilopectina .....	5
<b>Figura 4</b> – Representação esquemática da estrutura do grânulo de amido, dos anéis de crescimento à amilopectina.....	7
<b>Figura 5</b> – Conformação especial de cristais A e B.....	8
<b>Figura 6</b> – Quantidade de equipamentos API no mundo a cada ano. ....	12
<b>Figura 7</b> – Perfil típico de um amido, indicando os principais parâmetros de análise. ....	15
<b>Figura 8</b> – Forma de algumas espécies de amido. ....	17
<b>Figura 9</b> – Fluxograma dos experimentos. ....	18
<b>Figura 10</b> – Fluxograma de produção de amido de pinhão. ....	20
<b>Figura 11</b> – Foto do vaso pressurizador do QFP 2L – 700 Avure Technologies. ....	21
<b>Figura 12</b> – Grânulo de amido de batata rompido por tratamento API. ....	26
<b>Figura 13</b> – Ampliações de 4500x de duas amostras.....	26
<b>Figura 14</b> – Ampliações de 200x das amostras de amido e farinha.....	28
<b>Figura 15</b> – Ampliações de 1000x das amostras de amido e farinha.....	29
<b>Figura 16</b> – Diâmetros equivalentes das amostras de amido.....	30
<b>Figura 17</b> – Diâmetros equivalentes das amostras de farinha.....	30
<b>Figura 18</b> – Microscopias de todas as amostras.....	32
<b>Figura 19</b> – $\Delta H$ das amostras de amido de pinhão. ....	34
<b>Figura 20</b> – $\Delta H$ das amostras de farinha de pinhão. ....	34
<b>Figura 21</b> – RVA das amostras de amido e de farinha. ....	38

## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 1</b> – Padrão de cristalinidade de amidos diversos.....	9
<b>Quadro 2</b> – Usos específicos para API.....	13



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Composição centesimal da semente de pinhão, valores em g/100g. ....	4
<b>Tabela 2</b> – Variação do tamanho e forma de grânulos de amido de diferentes fontes. ....	6
<b>Tabela 3</b> - Parâmetros da curva <i>standard1</i> . ....	23
<b>Tabela 4</b> – Composição centesimal do amido e da farinha de pinhão. ....	24
<b>Tabela 5</b> – Desenho experimental. ....	25
<b>Tabela 6</b> – Valores de temperatura de transição das amostras de amido e farinha de pinhão. .....	35
<b>Tabela 7</b> – Resultados do RVA para o amido e farinha de pinhão. ....	38

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>API</i>	Alta pressão isostática
<i>RVA</i>	<i>Rapid Visco Analyzer</i>
<i>MOLP</i>	<i>Microscopia óptica de luz polarizada</i>
<i>DSC</i>	Calorimetria diferencial de varredura
<i>AN</i>	Amido de Pinhão <i>in natura</i>
<i>FN</i>	Farinha de Pinhão <i>in natura</i>
<i>AP25-300</i>	Amido de Pinhão tratado a 25 ° C e 300 MPa
<i>AP25-400</i>	Amido de Pinhão tratado a 25 ° C e 400 MPa
<i>AP25-500</i>	Amido de Pinhão tratado a 25 ° C e 500 MPa
<i>AP40-300</i>	Amido de Pinhão tratado a 40 ° C e 300 MPa
<i>AP40-400</i>	Amido de Pinhão tratado a 40 ° C e 400 MPa
<i>AP40-500</i>	Amido de Pinhão tratado a 40 ° C e 500 MPa
<i>FP25-300</i>	Farinha de Pinhão tratada a 25 ° C e 300 MPa
<i>FP25-400</i>	Farinha de Pinhão tratada a 25 ° C e 400 MPa
<i>FP25-500</i>	Farinha de Pinhão tratada a 25 ° C e 500 MPa
<i>FP40-300</i>	Farinha de Pinhão tratada a 40 ° C e 300 MPa
<i>FP40-400</i>	Farinha de Pinhão tratada a 40 ° C e 400 MPa
<i>FP40-500</i>	Farinha de Pinhão tratada a 40 ° C e 500 MPa
$T_o$	Temperatura de início de transição
$T_p$	Temperatura de pico de transição
$T_f$	Temperatura de fim de transição
$d_{eq}$	Diâmetro equivalente

## LISTA DE SÍMBOLOS

$MPa$	Megapascal
$s$	Segundos
$P$	Pressão
$min$	Minutos
$T$	Temperatura
$^{\circ}C$	Graus Celsius
$\Delta H$	Entalpia específica
$\mu m$	Micrometro
$cP$	Centipoise

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS.....	2
2.1	Objetivo geral.....	2
2.2	Objetivos específicos.....	2
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
3.1	PINHÃO.....	3
3.2	AMIDO.....	4
3.2.1	Morfologia.....	6
3.2.2	Gelatinização de amido.....	9
3.2.3	Amidos modificados.....	10
3.3	TRATAMENTO POR ALTA PRESSÃO ISOSTÁTICA (API).....	11
3.3.1	Tratamento de amido por API.....	13
3.4	<i>RAPID VISCO ANALYZER</i> (RVA).....	15
3.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	16
3.6	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).....	17
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	18
4.1	MATÉRIA PRIMA.....	18
4.1.1	Produção de farinha de pinhão.....	19
4.1.2	Extração de amido de pinhão.....	19
4.2	COMPOSIÇÃO CENTESIMAL.....	20
4.3	ALTA PRESSÃO ISOSTÁTICA.....	20
4.3.1	Preparo das amostras.....	20
4.3.2	Processamento por API.....	20
4.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	22
4.4.1	Tamanho dos grânulos.....	22
4.5	MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ POLARIZADA (MOLP).....	22
4.6	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).....	22
4.7	<i>RAPID VISCO ANALYZER</i> (RVA).....	23
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
5.1	COMPOSIÇÃO CENTESIMAL.....	24

5.2	PROCESSAMENTO POR API .....	24
5.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	25
5.3.1	Tamanho médio de partícula .....	29
5.4	MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ POLARIZADA (MOLP).....	31
5.5	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA .....	34
5.6	<i>RAPID VISCO ANALYZER</i> (RVA).....	36
6	CONCLUSÃO.....	39
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	40

## 1 INTRODUÇÃO

O pinhão é a semente da *Araucária angustifolia*, também conhecida como pinheiro do Paraná. Nutricionalmente, apresenta baixo índice glicêmico, grande quantidade de amido e baixa umidade, que se mantém mesmo após o cozimento. É também fonte de ferro e magnésio (CORDENUNSI et al., 2004).

A semente tem grande importância cultural no sul do Brasil, sendo consumida, principalmente, durante o inverno, devido ao seu período de safra. A Festa Nacional do Pinhão, em Lages-SC, é um exemplo da importância cultural do alimento para a região, desde 1973. No entanto, como a disponibilidade do pinhão na entressafra não é uma realidade, e considerando que sua conservação e seu processamento industrial são pouco explorados na literatura e no comércio, seu consumo torna-se restrito. Neste sentido, o desenvolvimento de aplicações para o pinhão pode tornar o seu mercado mais atraente, incentivando a sua extração e seu cultivo por parte dos produtores rurais (SANTOS, 2002).

A literatura acerca de processamento de pinhão versa, principalmente, em relação à produção de farinhas. Uma outra possível aplicação para o pinhão pode ser criada a partir da modificação do seu amido. Por exemplo, Daudt (2012) estudou a aplicação de amido de pinhão em excipientes farmacêuticos. Sugerindo, para trabalhos futuros, a modificação de amido de pinhão visando melhorar suas características tecnológicas a fim de aplicá-lo na indústria farmacêutica.

Modificar um amido significa alterar sua estrutura química ou física, a fim de alterar propriedades e conseguir novas aplicações. Existem diversas formas de modificar amidos, como aplicação de calor, soluções ácidas, soluções quaternárias e aplicação de alta pressão. A aplicação de alta pressão para o processamento de alimentos começa em 1889 (BERMÚDEZ-AGUIRRE; BARBOSA-CÁNOVAS, 2011). Inicialmente, estudava-se a inativação bacteriana provocada pelo processamento. Entretanto, ao longo dos anos foi-se descobrindo novas aplicações da tecnologia para o processamento alimentício. Entre elas, a gelatinização de amido. Hoje, sabe-se que a gelatinização de grânulos de amido pode ser induzida por temperatura ou por pressão. E mais, sabe-se que os produtos resultantes destes dois processos são diferentes (STUTE et al., 1996).

Portanto, este trabalho visa estudar os efeitos do tratamento de alta pressão isostática no amido e na farinha de pinhão se as mudanças provocadas são desejáveis para a indústria.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Avaliar o efeito da aplicação de alta pressão isostática (API) em amido e farinha de pinhão.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- a) Caracterizar os amidos e farinhas processados em diferentes binômios pressão-temperatura, avaliando as características de pasta, grau de gelatinização, tamanho de partícula, morfologia e temperatura de entalpia de gelatinização;
- b) Verificar o efeito do processamento em farinha de pinhão, a fim de comparar sua diferença com o amido;

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 PINHÃO

O pinhão, semente da *Araucaria angustifolia*, também conhecida como pinheiro do Paraná, desenvolve-se dentro de uma pinha fechada que se rompe ao amadurecer, espalhando as sementes por vários metros ao seu redor (CORNEJO et al., 2014).

A casca é a parte protetora, composta por três camadas: externa, mediana e interna. Possui cor de amarelo a marrom avermelhado. O envoltório interno é fino e membranáceo, diferentemente das outras duas camadas, que conferem maior resistência às sementes (MATTOS, 1994).

A semente é extremamente dura quando crua, mas sua textura é suavizada no cozimento, devido à gelatinização do amido (CAPELLA, 2008).

Na Figura 1 é mostrada uma visão externa e interna de uma secção transversal de um pinhão.

**Figura 1** – Secção transversal do pinhão.



Fonte: Cordenunsi (2004)

Nutricionalmente, o pinhão apresenta baixo índice glicêmico e grande quantidade de amido. A umidade dele é baixa e se mantém assim mesmo após o cozimento. É também fonte de ferro e magnésio (CORDENUNSI et al., 2004).

A composição centesimal da semente de pinhão segundo Cordenunsi (2004) é dada na Tabela 1.



**Tabela 1** – Composição centesimal da semente de pinhão, valores em g/100g.

	<b>Pinhão Cru</b>	<b>Pinhão Cozido</b>
Umidade	49,50 ± 0,02	50,35±0,71
Cinzas	1,60 ± 0,01	1,41±0,02
Proteínas	3,57 ± 0,05	3,31±0,05
Lipídeos	1,26 ± 0,07	1,26±0,09
Fibras solúveis	0,63 ± 0,13	0,55±0,18
Fibras insolúveis	4,26 ± 0,20	5,17±0,25
Amidos	36,28 ± 0,11	34,38±0,72
Amilose	29,6 ± 2,5	-
Açúcares solúveis	2,43	0,64

Fonte: Cordenunsi (2004)

Apesar da importância histórico-cultural do pinhão na alimentação das populações na região Sul do Brasil, suas técnicas de conservação e processamento são pouco exploradas na literatura e comércio, restringindo seu uso na culinária. Técnicas de conservação e industrialização do pinhão devem ser desenvolvidas para promover a comercialização e o uso do pinhão na entressafra, visando tornar o seu mercado mais atraente, incentivando a sua extração e comercialização por parte dos produtores rurais (SANTOS, 2002).

O processamento se apresenta como oportunidade para a valorização do pinhão, que permite estender seu período de oferta (BALBINITO, R.; GARZEL, J. C. L.; WEBER, K. S.; RIBEIRO, 2008). A falta de produtos elaborados com pinhão constitui uma grande barreira na cadeia produtiva da espécie, sendo importante o desenvolvimento e a disponibilização de produtos de maior valor agregado (CORSO, N. M.; MARTINS, G.; SANTOS, A. J.; BITTENCOURT, 2002).

Neste contexto, novas opções de processamento para ampliar as formas de utilização do pinhão são requeridas. Por se tratar de sementes, a secagem para a produção de farinhas é um dos processos mais empregados pela tecnologia de alimentos a fim de obter produtos estáveis.

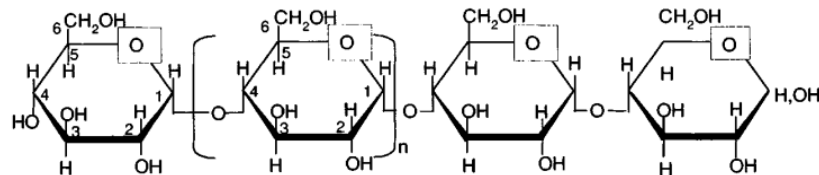
### 3.2 AMIDO

O amido é um biopolímero pertencente a classe dos carboidratos. É encontrado em plantas que ocupam todo o planeta, como milho, arroz, trigo, centeio, tubérculos e raízes tuberosas. É

responsável por aproximadamente 75% da ingestão calórica humana mundial (FENNEMA, 1996). Às plantas, a macromolécula tem função de estocar energia; a nós, além da função energética, também apresenta funcionalidade tecnológica. Na indústria de alimentos e farmacêutica, o amido é utilizado para alterar ou controlar características de: textura, aparência, umidade e estabilidade, tanto no processamento quanto na armazenagem. O amido pode estabilizar emulsões, formar filmes resistentes a óleos ou embalagens (THYS, 2009).

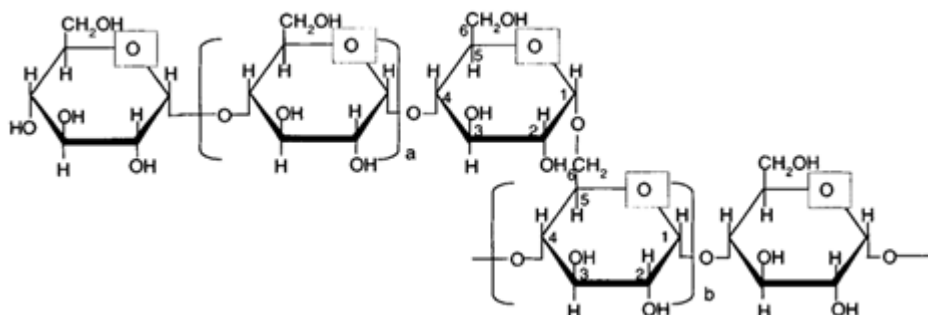
Naturalmente encontrado na fórmula grânulos, o amido é um homopolissacarídeo constituído por dois polímeros: amilose e amilopectina. A proporção dos dois polímeros varia de acordo com a origem do amido, e tem extrema importância em aplicações tecnológicas. Da Costa (2014) encontrou valores de aproximadamente 25% de amilose e 75% de amilopectina para o amido de pinhão. Essa proporção se aproxima da encontrada no amido de milho, o que sugere, ao amido de pinhão, aplicações semelhantes às do amido de milho: sopas desidratadas e molhos que requerem viscosidade quando quentes. (WEBER; COLLARES-QUEIROZ; CHANG, 2009)

**Figura 2** – Forma estrutural da amilose



Fonte: Tester, Karkalas e Qi (2004)

**Figura 3** – Forma estrutural da amilopectina



Fonte: Tester, Karkalas e Qi (2004)

A amilose é formada por monômeros de glicose unidos por ligações  $\alpha$ -1,4, resultando em uma cadeia linear. Também formada por monômeros de glicose. A amilopectina, no entanto, possui ligações  $\alpha$ -1,4 e  $\alpha$ -1,6, formando uma cadeia altamente ramificada (TESTER; KARKALAS; QI, 2004).

Uma molécula de amilopectina possui uma cadeia principal C, que contém o grupo redutor, e numerosas cadeias ramificadas, sendo elas do tipo A ou do tipo B. As cadeias A são aquelas conectadas a outras vias de ligação  $\alpha$ -1,6, sem carregar nenhuma ramificação. Cadeias B são conectadas a outras cadeias pela mesma ligação, que possuem uma ou mais cadeias A ou B ligadas a ela via ligação  $\alpha$ -1,6 (FRANCO et al., 2002).

Os diferentes grânulos de amido existem em diversos formatos, esferas, elipsoides, poliédrico, plaquetas e túbulos irregulares, e diferentes tamanhos, variando entre 0,1 e 200  $\mu$ m. Tais características variam com a origem botânica do amido. Geralmente, essa diferença é suficiente para diferenciar espécies de amidos com o auxílio de um microscópio ótico (FRANCO et al., 2002; PÉREZ; BERTOFT, 2010).

Existe uma correlação direta entre conteúdo de amilose e aspectos morfológicos. Quanto maior a concentração de amilose, maior o número de grânulos filamentosos é encontrado em amido de milho (PÉREZ; BERTOFT, 2010).

Na Tabela 2 são mostrados o tamanho médio e a forma de amidos de algumas espécies botânicas.

**Tabela 2** – Variação do tamanho e forma de grânulos de amido de diferentes fontes.

<b>Origem</b>	<b>Tamanho médio (<math>\mu</math>m)</b>	<b>Forma</b>
Trigo Normal	13-19	Lenticular
Milho Normal	12-15	Poliédrico e arredondado
Batata Normal	40	Oval
Arroz	6	Poliédrico
Mandioca	5-35	Redondo ou oval
Pinhão	7-20	Oval ou elipsoidal

Fonte: Buleón et al. (1998), Bermúdez-Aguirre e Barbosa-Cánovas (2011) e Thys (2009).

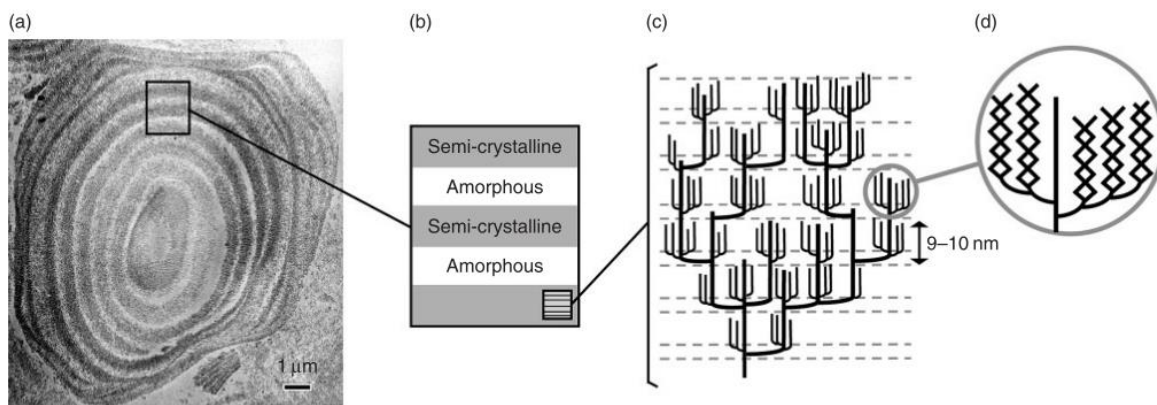
### 3.2.1 Morfologia

No menor nível estrutural, a maior parte dos grânulos de amido é formada por alternadas camadas amorfas e semicristalinas, que variam entre 100 e 400 nm de espessura. Tais estruturas são denominadas “anéis de crescimento” (BERTOFT, 2017; PÉREZ;

BERTOFT, 2010). A periodicidade dos anéis de crescimento é resultante da intercalação entre lamelas com regiões amorfas e cristalinas. Apresentando alto nível de organização molecular, análises de difração de raios-X indicam uma periodicidade das lamelas de 9 a 10 nm dentro do grânulo. Elas seriam formadas por grupos de cadeias laterais, que se ramificam das amilopectinas arranjadas radialmente. Aparentemente, tal configuração é comum a todos os amidos, independentemente da planta de origem (BLANSHARD et al., 1984; OOSTERGETEL; VAN BRUGGEN, 1989).

Nas Figuras 4a e 4b é ilustrada uma secção de amido de milho, que mostra a intercalação entre camadas amorfas e semicristalinas. Na Figura 4c, é ilustrado o modelo em *clusters* de amilopectina. As linhas pontilhadas limitam as lamelas amorfas e cristalinas, que, respectivamente, correspondem aos pontos de ramificação e arranjos laterais de *clusters* cristalinos de cadeia pequena. A Figura 4d detalha um *cluster*, mostrando a formação de dupla-hélices a partir das pequenas ramificações de amilopectina. (BULÉON; VÉRONÈSE; PUTAUX, 2007)

**Figura 4** – Representação esquemática da estrutura do grânulo de amido, dos anéis de crescimento à amilopectina.



Fonte: Buléon, Véronèse e Putaux (2007)

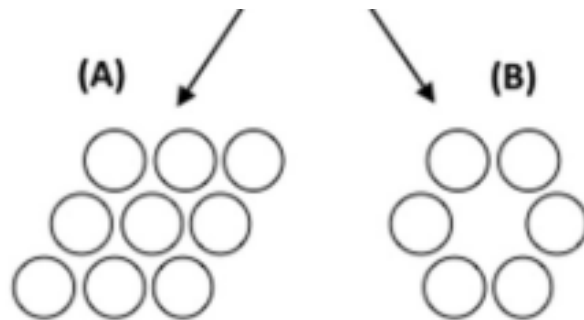
Grânulos de amido, quando observados num microscópio de luz polarizada, exibem, devido a região semicristalina, uma “cruz de malta”, que estende seus braços desde o hilo, local que acredita-se ser a origem do crescimento do grânulo (AMBIGAIPALAN et al., 2011; CHEN et al., 2006; VARATHARAJAN et al., 2011).

Um único cristal, também chamado de cristalito, é formado por uma cadeia de amilopectina de aproximadamente 15 glicoses. Tais cadeias se unem na forma de uma dupla-hélice. A difração de raios-X permite verificar que a dupla-hélice pode se cristalizar em duas

disposições diferentes: A e B. O pinhão e a ervilha possuem grânulos de um tipo médio entre A e B, o tipo C (AMBIGAIPALAN et al., 2011; CORDOBA et al., 2016).

Nos cristais A, as dupla-hélices são empacotadas de forma compacta num arranjo monoclinico que contém oito moléculas de água. Cristais B se agrupam num formato hexagonal, reunindo 36 moléculas de água no seu centro. Na Figura 5 são ilustradas as conformações espaciais dos cristais A e B (BERTOFT, 2017).

**Figura 5** – Conformação especial de cristais A e B.



Fonte: Adaptado de Bertoft (2017)

A conformação espacial do tipo C é uma mescla entre os tipos A e B. Chama-se  $C_a$  quando é mais parecida com A e  $C_b$  quando é mais parecida com B.

A seguir, segue, no Quadro 1, um compilado dos padrões de raios-X e cristalinidades de algumas espécies de amidos.

**Quadro 1** – Padrão de cristalinidade de amidos diversos.

Espécie de amido	Padrão de raios-X	Cristalinidade (%)
Batata inglesa	B <sup>a</sup>	28 <sup>a</sup>
Batata-doce	A <sup>b,c</sup> , C <sup>a</sup> , C <sub>a</sub> <sup>d</sup>	38 <sup>a</sup>
Taioba	A <sup>e</sup>	45 <sup>a</sup>
Mandioca	C <sub>a</sub> <sup>c</sup> , A <sup>b</sup> , C <sup>a</sup>	38 <sup>a</sup>
Arroz	C <sub>a</sub> <sup>f</sup>	-
Milho	A <sup>g</sup>	32 <sup>g</sup>
Grão de bico	B <sup>h</sup> , C <sup>g</sup>	42 <sup>g</sup>
Ervilha	A <sup>i</sup> , B <sup>g</sup>	28 <sup>g</sup>
Banana	B <sup>j</sup>	-
Pinhão	C <sub>a</sub> <sup>k</sup>	27,2 <sup>k</sup>

Fonte: <sup>a</sup> Zobel (1988). <sup>b</sup> Moorthy (1994). <sup>c</sup> Gallant et al. (1982). <sup>d</sup> Lauzon et al. (1995). <sup>e</sup> Lim, Kasemsuwan e Jane (1994). <sup>f</sup> Lugay e Juliano (1965). <sup>g</sup> Polesi (2009). <sup>h</sup> Botham et al. (1995). <sup>i</sup> Buléon et al. (1998). <sup>j</sup> Teixeira et al. (1998). <sup>k</sup> Cordoba et al. (2016).

### 3.2.2 Gelatinização de amido

Ao aquecer uma suspensão de amido e água, o amido sofre um processo irreversível chamado de gelatinização. Entre as mudanças observadas estão: inchamento dos grânulos de amido, absorção de água, perda de cristalinidade e lixiviação de amilose (DONALD, 2017).

Sob aquecimento à temperatura constante, eventualmente todas as regiões amorfas são desestabilizadas e as regiões cristalinas começam a gelatinizar. A extensão deste processo depende da temperatura. Ao elevá-la, aumenta-se também a extensão de regiões cristalinas a serem gelatinizadas.

O inchamento dos grânulos de amido é observado através do aumento da viscosidade em virtude da maior incorporação de água. A temperatura na qual a viscosidade começa a aumentar chama-se “temperatura de pasta”, parâmetro que pode ser obtido por amilogramas provenientes de análises de viscosidade obtidas por viscoamilógrafos, como o RVA. (MARCON; AVANCINI; AMANTE, 2007).

Há uma faixa de temperatura de gelatinização, ela começa quando a perda de birrefringência é primeiramente notada, e vai até o ponto onde menos de 10% de birrefringência permanece. Tal gradiente de temperatura é influenciado pelas forças de ligação do grânulo, que variam de acordo com cada espécie (FRANCO et al., 2002).

Com o auxílio de um amilógrafo, Olkku e Rha (1978) catalogaram os estágios, durante e depois de aquecimento em meio aquoso, da gelatinização da seguinte forma:

1. Grânulos hidratam-se e incham-se, ganhando bastante volume.
2. Grânulos perdem sua birrefringência.
3. A mistura se torna mais límpida.
4. Aumenta a consistência, de forma rápida e marcada, até um ápice.
5. Moléculas lineares dissolvem e difundem através do grânulo.
6. Até o resfriamento, o meio uniformemente disperso forma um gel ou pasta.

Além da gelatinização induzida por temperatura, existe também a gelatinização induzida por pressão. Rubens et al. (1999) propuseram um mecanismo de duas etapas para ela. Na primeira etapa, as partes amorfas dos grânulos de amido são hidratadas, o que leva ao inchamento dos grânulos e a distorção da fração cristalina, que pode chegar até ao rompimento do grânulo. Já na segunda etapa, as regiões cristalinas tornam-se mais acessíveis à água. Entretanto, o mecanismo ainda não é bem compreendido. Existem lacunas no conhecimento, e muitos dados obtidos simplesmente carecem de explicação (VALLONS; RYAN; ARENDT, 2014).

Ao passo que diferentes amidos possuem diferentes temperaturas de gelatinização, sendo o grau de gelatinização afetado por tempo e temperatura, diferentes amidos gelatinizam-se em diferentes faixas de pressão, sendo o grau de gelatinização afetado pela temperatura, pressão e tempo de tratamento (BAUER; KNORR, 2005).

### **3.2.3 Amidos modificados**

Na forma nativa, o amido muitas vezes apresenta limitações quanto a sua aplicação tecnológica. Dessa forma, os amidos podem ser modificados por tratamentos físicos, químicos ou processos enzimáticos para fornecer propriedades funcionais específicas (VARATHARAJAN et al., 2011).

Os amidos mais utilizados para a produção de amidos modificados provêm, principalmente, de milho, batata e mandioca. Tais materiais, ao serem modificados, apresentam mudanças nas características de cozimento, redução na retrogradação, redução na tendência das pastas em formar géis, melhora na textura de géis ou pastas, aumento na transparência de pastas e géis, melhora na estabilidade de pastas ao congelamento e descongelamento, aumento da adesividade, adição de grupamentos hidrofóbicos e desenvolvimento de poder emulsificante (BEMILLER; LAFAYETTE; IN, 1997).

O emprego industrial de amido se deve à sua característica única de poder ser usado diretamente na forma de grânulos, de grânulos intumescidos, na forma dispersa, como filme obtido da secagem de uma dispersão ou após extrusão. Dependendo do tipo, o amido pode, entre outras funções, facilitar o processamento, servir como espessante em sopas, caldos e molhos de carne, fornecer sólidos em suspensão e textura, ser ligante em embutidos de carne, estabilizante em molhos de salada, ou ainda proteger os alimentos durante o processamento (CEREDA, 1983).

As indústrias químicas e farmacêuticas têm preferência por amidos fisicamente modificados sobre os amidos quimicamente modificados, pela maior segurança alimentar (ADEBOWALE; AFOLABI; OLU-OWOLABI, 2005).

No Brasil, para fins de rotulagem, apenas amidos modificados quimicamente precisam ser chamados de “amido modificado”. No caso do amido modificado por alta pressão, apenas “amido” está de acordo com a legislação (ANVISA, 2002).

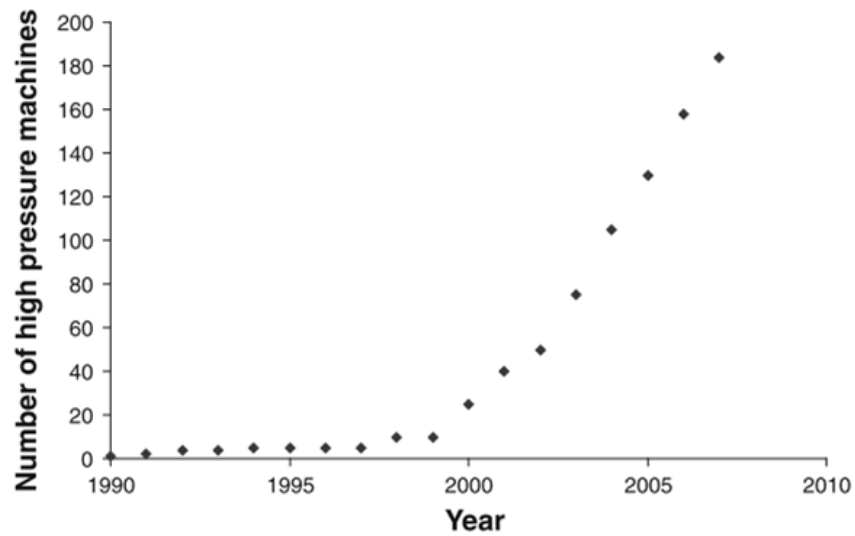
### 3.3 TRATAMENTO POR ALTA PRESSÃO ISOSTÁTICA (API)

O processamento por alta pressão isostática é uma tecnologia não térmica, que surgiu como alternativa ao tratamento térmico. Para realizar a técnica, coloca-se o produto desejado junto de um fluido pouco compressível, geralmente água, num vaso pressurizado. O fluido é responsável por transferir a pressão para o produto de maneira homogênea. A pressão varia entre 100 e 1200 MPa dependendo do equipamento. O processo pode durar minutos ou até horas dependendo da finalidade (JESUS, 2017).

A tecnologia de tratamento por alta pressão isostática (API) vem crescendo nos últimos 30 anos. No início dos anos 90, haviam apenas alguns equipamentos de API ao redor do mundo, a maioria em centros de pesquisa e universidades. Inicialmente, os experimentos eram feitos para verificar a efetividade na eliminação de microorganismos específicos. Na Figura 6 pode-se observar um aumento exponencial na quantidade de equipamentos API na década de 2000 (BERMÚDEZ-AGUIRRE; BARBOSA-CÁNOVAS, 2011).



**Figura 6** – Quantidade de equipamentos API no mundo a cada ano.



Fonte: Bermúdez-Aguirre e Barbosa-Canóvas, (2011)

No Brasil, o único equipamento disponível para pesquisa encontra-se na Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA) da UNICAMP. Isso deve pelo seu alto preço, já que o equipamento precisa ser importado e é grande e pesado.

Além da inativação microbiana, outra forte área de estudo é a ativação/inativação enzimática. Alimentos ácidos podem ser pasteurizados por API. Enfim, a API é um processamento com uma variedade de fins; alguns deles são apresentados no Quadro 2, juntamente com a faixa de pressão e seus respectivos alimentos.

**Quadro 2** – Usos específicos para API.

<b>Uso específico</b>	<b>Faixa de pressão</b>	<b>Produtos Relacionados</b>
Inativação microbiano em produtos <i>in natura</i>	200-800 MPa	Frutas e vegetais, carnes, leite e derivados e frutos do mar
Redução microbiana em produtos processados	400 MPa	Carnes curadas e alimentos prontos para consumo
Inativação enzimática	200-600 MPa	Derivados de frutas e vegetais
Modificação de textura	200 MPa	Carnes
Esterilização	Acima de 600 MPa, combinado com temperatura (>60 °C)	Alimentos de baixa acidez
Redução no tempo de coagulação na produção de queijos	200-670 MPa	<i>Cheddar e mozzarella</i>
Aprimoração da cor verde	Depende do produto	Vagem, brócolis, manjeriço e espinafre
Redução de tamanho de glóbulos de gordura	200 MPa	Leite, queijos e iogurte

Fonte: Adaptado de Bermúdez-Aguirre e Barbosa-Canóvas, (2011)

### 3.3.1 Tratamento de amido por API

Existe um considerável interesse no uso de API para gelatinizar amidos. Isso por que amidos gelatinizados por pressão apresentam características distintas dos amidos gelatinizados por temperatura (FUKAMI et al., 2011; KNORR; HEINZ; BUCKOW, 2006). Por exemplo, sabe-se que o gel produzido pelo aumento de temperatura é mais viscoso que o gel produzido por aumento de pressão (STUTE et al., 1996).

Diferentemente dos grânulos de amido gelatinizado por temperatura, os grânulos de amido gelatinizados por pressão podem reter sua estrutura ou apenas parcialmente desintegrados, o que diminui a solubilização de amilose (STUTE et al., 1996).

OH et al. (2008) estudaram o efeito da API em diversos amidos: tapioca, batata, arroz, arroz ceroso, milho e milho ceroso, e os dividiram em três classes: cerosos, normais e resistentes à pressão. A primeira é composta por amidos que gelatinizam em pressões maiores

que 400 MPa (arroz ceroso e milho ceroso) e a segunda por amidos que gelatinizam em pressões acima de 600 MPa (tapioca, arroz e milho). A última classe inclui amidos que não gelatinizaram completamente (batata-inglesa) mesmo com tratamento severo – 30min sob 600 MPa.

As diferentes respostas ao processamento API devem estar relacionadas com as diferentes propriedades físico-químicas de cada amido. Por exemplo, Katopo et al. (2002) sugeriram que a formação de um complexo amilose-lipídio dificulta a gelatinização induzida por pressão (OH et al., 2008).

Composições distintas podem levar a diferentes interações intermoleculares sob pressão. O inchaço de grânulos de amido está relacionado com a magnitude de interações entre as camadas amorfas e cristalinas do amido. A dimensão desta interação é dependente da razão entre amilose e amilopectina e de suas características, como peso molecular, distribuição, grau e tamanho de ramificações e conformação (HOOVER, 2001).

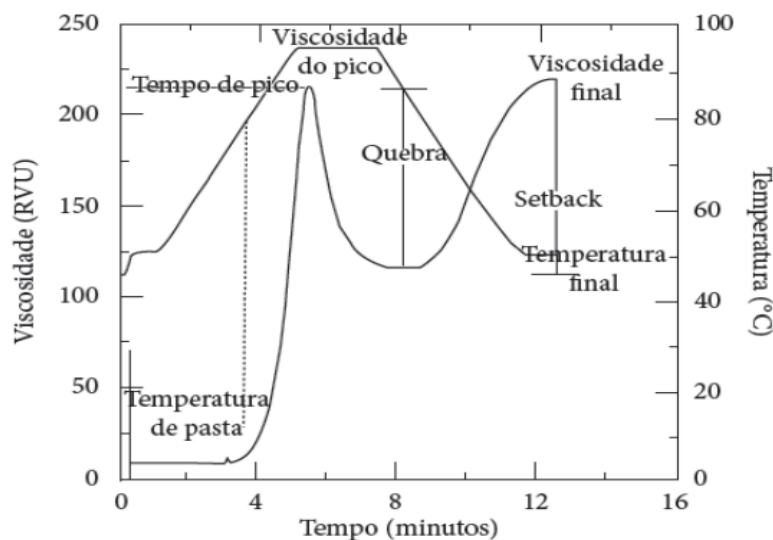
Também é preciso considerar que amidos normais contêm consideravelmente mais lipídios e proteínas que amidos cerosos (amidos com alto grau de amilopectina). Ainda, a razão amilose:amilopectina é maior em amidos normais ante amidos cerosos. Katopo, Song e Jane (2002) sugeriram que complexos amilose-lipídios podem ser formados sob alta pressão, e que esses complexos podem restringir o intumescimento dos grânulos de amido.

É interessante entender o comportamento do amido de batata, classificado por Oh et al. (2008) como amido resistente à pressão. Sevenou et al. (2002) sugeriram que o amido de batata tem um nível muito maior de estruturas ordenadas na região externa do grânulo do que outros amidos. Por meio de análises de microscópio eletrônico de varredura, Błaszczak et al. (2005) demonstraram que o amido de batata tem uma camada muito compacta que parece ser mais resistente à pressão que camadas mais interiores. A diferença na resistência à alta pressão também pode ser caracterizada pela diferença nas propriedades cristalinas. Sabe-se que amidos do tipo B costumam ser mais resistentes à pressão do que amidos dos tipos A e C. Katopo, Song e Jane (2002) indicaram que amido tipo A possuem ramificações de amilopectina mais dispersas que amidos tipo B. Tais estruturas podem ser rearranjadas sob pressão para criar um canal em que moléculas de água podem ser adicionadas, enquanto estruturas cristalinas B se mantêm estáveis sob pressão. Isso pode significar que estruturas B têm uma menor compressibilidade que estruturas tipo A (HIBI et al., 1993; OH et al., 2008).

### 3.4 RAPID VISCO ANALYZER (RVA)

Tradicionalmente, o equipamento de RVA é usado em cereais e alimentos amiláceos para determinar diferentes parâmetros relacionados às propriedades do gel de uma amostra (COZZOLINO, 2016). Na Figura 7 é mostrado uma curva típica de uma análise de RVA, indicando os principais parâmetros de análise. Entre os parâmetros obtidos pelo RVA, estão: o pico de viscosidade, tempo para atingir este pico, quebra, viscosidade final, temperatura de pasta e *setback* ou índice de retrogradação que consiste na diferença entre a viscosidade final e a viscosidade mínima (THOMAS; ATWELL, 1999).

**Figura 7** – Perfil típico de um amido, indicando os principais parâmetros de análise.



Fonte: Newport Scientific (1998).

Ao iniciar o aquecimento, os grãos começam a inchar, o que resulta num aumento de viscosidade. Essa temperatura de início de aumento de viscosidade se chama temperatura de pasta. Neste ponto, polímeros com menor massa molecular, particularmente moléculas de amilose, começam a ser lixiviadas dos grânulos. Um pico de viscosidade é obtido durante o empastamento quando os grânulos, em sua maioria, estão totalmente inchados, havendo também grânulos intactos, mas o alinhamento molecular dos polímeros solubilizados ainda não ocorreu dentro do campo de atrito do instrumento.

Durante a fase de temperatura (95°C) e agitação constantes, os grânulos começam a quebrar, a solubilização dos polímeros continua e o alinhamento molecular ocorre dentro do campo de atrito do instrumento, causando uma diminuição da viscosidade (THOMAS; ATWELL, 1999).

Ao ocorrer o resfriamento, alguns polímeros de amilose e amilopectina solubilizados começam a se reassociar, formando um precipitado ou gel, o que resulta num aumento de opacidade da pasta. Este processo é conhecido como retrogradação ou *setback* (WHISTLER; BEMILLER, 1997).

### 3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

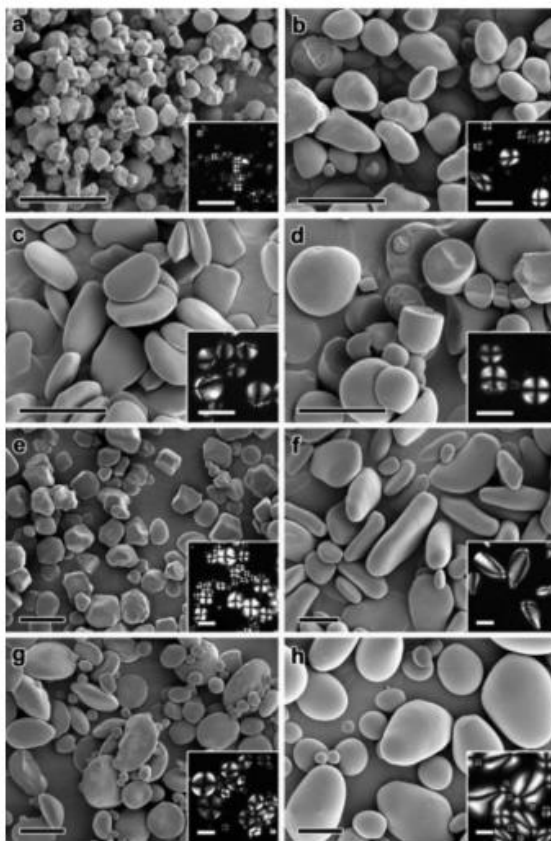
A microscopia eletrônica de varredura é uma das técnicas mais versáteis para analisar microestruturas. Para entender seus fundamentos, é preciso saber princípios básicos de ótica (ZHOU et al., 2007).

A resolução limite é definida como a distância mínima na qual dois objetos podem ser visualmente distintos. Ernst Abbe provou que a resolução limite depende do comprimento de onda da fonte de luz. Em certo comprimento de onda, quando a resolução ultrapassa o limite, a imagem perde foco. A olho nu, a resolução mínima corresponde a aproximadamente 0,1 mm. A microscopia ótica tem resolução máxima de aproximadamente 2000 Å. A resolução mínima da microscopia ótica é naturalmente limitada pelo comprimento de onda da luz visível, 0,5 microns (WALLS, 2009).

A microscopia eletrônica, que troca a fonte de luz por feixes de elétrons de alta energia, começou a ser desenvolvida quando se descobriu que elétrons podem ser refletidos por campos magnéticos, na década de 1890 (WELLS, 1974; ZHOU et al., 2007).

Na Figura 8, a estrutura de algumas variedades de amido são apresentadas por MEV e por microscopia ótica com luz polarizada, nela é possível analisar a forma e o tamanho, onde (a) corresponde a amido de inhame; (b), de avelã; (c) de gengibre; (d) de mandioca; (e) de milho; (f) de banana verde; (g) de trigo e (h) de batata.

**Figura 8** – Forma de algumas espécies de amido.



Fonte: Pérez e Bertoft (2010)

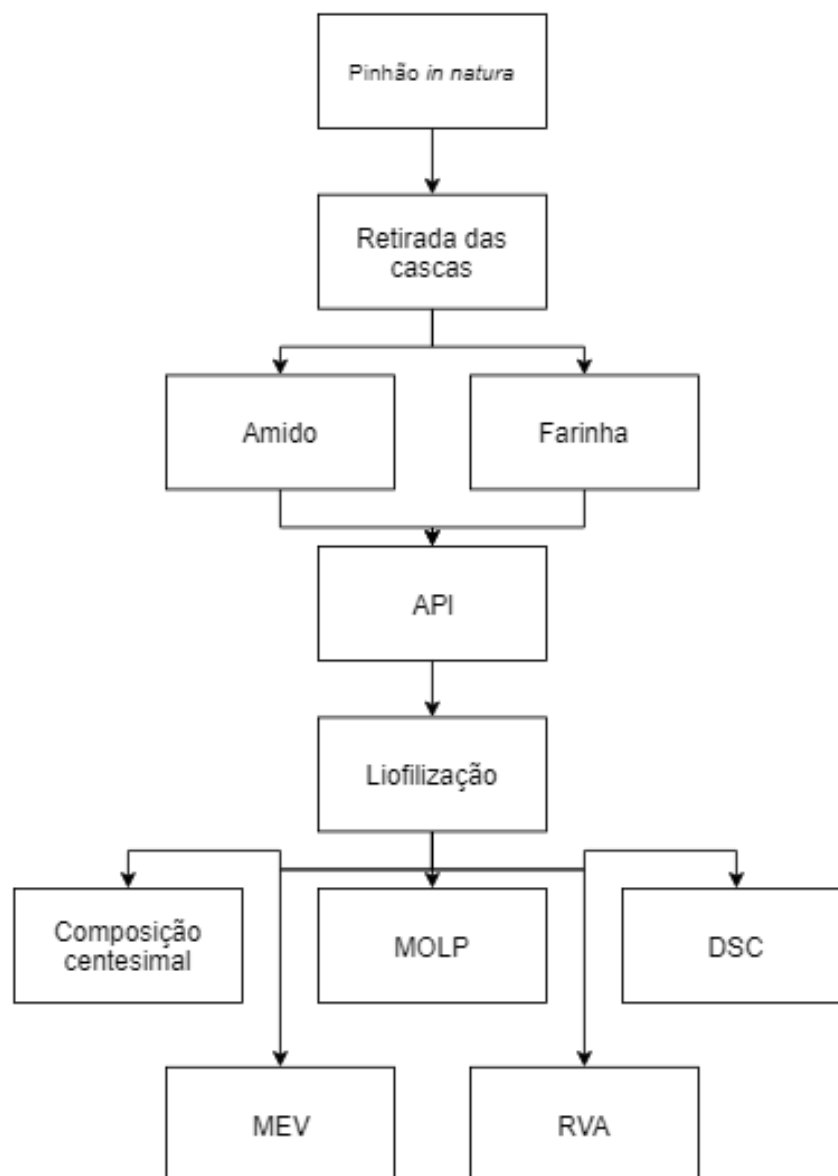
### 3.6 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Calorimetria exploratória diferencial (DSC) é a técnica na qual a diferença de energia fornecida à amostra e a um material referência é registrada em função da temperatura enquanto a substância e o material referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura (IONASHIRO, 2005). Para detecção das fases de transição nos amidos, o método de DSC tem a vantagem da independência com a birrefringência dos grânulos. Esta é uma diferença importante, pois em alguns casos a birrefringência está ausente devido aos cristais serem pequenos ou casualmente orientados e também porque a birrefringência pode estar relacionada à orientação molecular nas regiões amorfas (SICHINA, 2000). Os dados de temperatura obtidos por este método de análise são as temperaturas de início da gelatinização (*onset temperature,  $T_o$* ), de pico endotérmico (*peak temperatura,  $T_p$* ) e de conclusão do fenômeno de gelatinização ( $T_f$  ou  $T_c$ ), assim como dados referentes à entalpia da gelatinização ( $\Delta H$ ). A entalpia está relacionada com o grau de cristalinidade do amido. Assim, essa medida está relacionada com o grau de gelatinização da amostra.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

A Figura 9 apresenta um fluxograma geral deste estudo.

**Figura 9** – Fluxograma dos experimentos.



Fonte: O autor.

### 4.1 MATÉRIA PRIMA

As sementes de pinhão *in natura* foram colhidas no município de Pericó, Santa Catarina, Brasil. Depois de serem descascados por facas, os pinhões foram armazenados, em sacos de polietileno, sob refrigeração ( $5 \pm 1$  °C) até serem processados.

#### **4.1.1 Produção de farinha de pinhão**

A farinha foi produzida, com algumas adaptações, seguindo a metodologia proposta por Thys (2009). Primeiramente, as sementes foram cortadas transversalmente numa espessura de aproximadamente 5 mm. Em seguida, foram secas em estufa durante 72 h (modelo MA035/1), foram então moídas em um moinho de facas e peneiradas por peneira de aço (Mesh Tyler nº 32 – 0,5 mm).

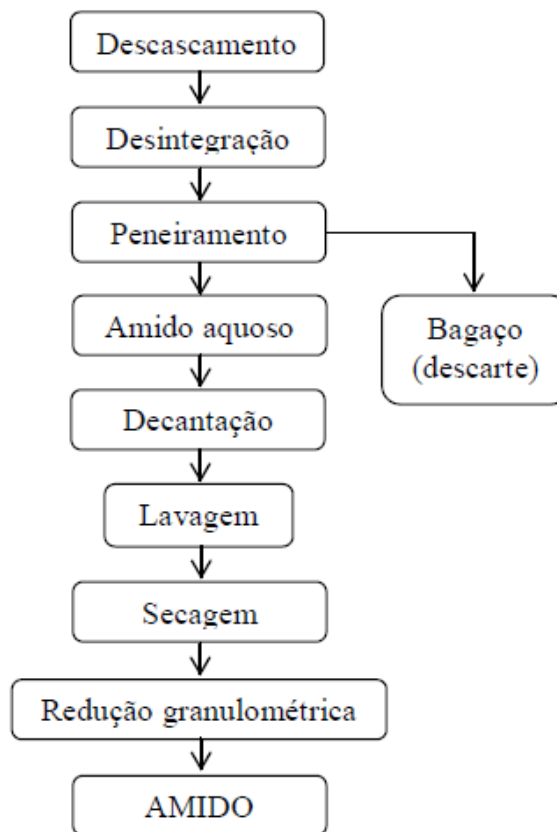
#### **4.1.2 Extração de amido de pinhão**

O amido foi produzido seguindo a metodologia proposta por Thys (2009) com algumas modificações, conforme mostrado na Figura 10.

Os pinhões foram adicionados de água gelada ( $5 \pm 1$  °C) na proporção 1:2 e triturados por 1,15 min, num liquidificador doméstico (Philips). O produto resultante foi filtrado numa peneira de aço (Mesh Tyler nº 65 – 0,212 mm), sendo o permeado lavado três vezes em água a  $5 \pm 1$  °C. A cada lavagem, seguiu-se uma etapa de decantação do amido de 50 min sob refrigeração ( $5 \pm 1$  °C). O amido foi seco em estufa a 40 °C (modelo MA035/1) por 48 h. Depois de seco, o amido foi novamente triturado (TECNAL, TE 631/2, Brasil) e peneirado em peneira de aço (Mesh Tyler nº 32 – 0,5 mm).



**Figura 10** – Fluxograma de produção de amido de pinhão.



Fonte: Daudt (2012)

## 4.2 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL

As análises foram realizadas seguindo a metodologia da AOAC (2006) para o amido e para a farinha de pinhão sem tratamento.

## 4.3 ALTA PRESSÃO ISOSTÁTICA

### 4.3.1 Preparo das amostras

Foram preparadas suspensões contendo 80 g de material seco (farinha ou amido) e 240 g de água destilada. Depois de homogeneizadas, as amostras foram embaladas a vácuo em pacotes LPDE-Nylon-LPDE (grossura de 16 µm – TecMaq, Brasil) para posterior tratamento com API.

### 4.3.2 Processamento por API

O processamento por API foi realizado no equipamento QFP 2L – 700 (Avure Technologies, OH, USA), com uma câmara de 2 L de volume. Cada batelada de processo foi conduzido utilizando dois pacotes de amostras contendo 320 g em cada pacote na proporção

1:3 (amostra seca:água). Pressões de 300, 400 e 500 MPa foram utilizadas, bem como temperaturas de 25 e 40 °C. O aumento de pressão do sistema não é instantâneo, levando cerca de um minuto e meio para ir da pressão atmosférica até a pressão almejada.

A temperatura da câmara foi medida por termopares do tipo K, sendo um localizado no topo e outro no meio da câmara. Mediu-se a temperatura em dois momentos: logo que o sistema atingiu a pressão desejada e nos últimos 20 s de processamento, quando o sistema foi despressurizado.

O controle da temperatura foi feito com a adição de água quente e gelada na câmara de compressão até atingir-se o *setpoint* desejado. Um aumento de, em média, 3 °C a cada 100 MPa ocorria no sistema. Como observado, o controle de temperatura não é propriamente fino, o que explica a disparidade entre a T de *setpoint* e a T real de cada processo.

A Figura 11 retrata o equipamento utilizado, no Laboratório de Tecnologias Emergentes (LATEM) da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP. Nela é possível observar a câmara de pressurização logo abaixo do encaixe, que contém amostras de amido e farinha.

**Figura 11** – Foto do vaso pressurizador do QFP 2L – 700 Avure Technologies.



Fonte: O autor.

#### 4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As microscopias das amostras foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC (LCME-UFSC). Para as imagens de MEV (Modelo - JEOL JSM 6390LV, Japão), as amostras foram recobertas com uma camada de ouro utilizando um metalizador (Leica EM SCD 500, EUA). Para as análises foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (Jeol JSM-6390LV, Japão), com fonte de elétrons de tungstênio de 10 kV. As ampliações utilizadas foram 200 e 1000x.

##### 4.4.1 Tamanho dos grânulos

O tamanho dos grânulos foi calculado através das fotomicrografias geradas pelo MEV. Com o auxílio do *software ImageJ*, foram realizadas medições do tamanho de 15 grânulos por amostra, considerando duas dimensões. Considerado como elipse, cada grânulo teve sua área calculada (equação 1). O diâmetro equivalente foi calculado de forma a ter um círculo com a mesma área da elipse (equação 2). Sendo a e b as dimensões medidas para cada grânulo.

$$A = \pi ab \quad (1)$$

$$d_{eq} = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} \quad (2)$$

#### 4.5 MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ POLARIZADA (MOLP)

As amostras foram colocadas com água destilada entre lâminas de vidro. Cada lâmina foi analisada num microscópio óptico de luz polarizada (MEIJI PCM), acoplado de uma lente com ampliação de 40x e filtro polarizador.

#### 4.6 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Três miligramas de amostras secas com 7 mg água foram fechadas em cápsulas de alumínio e analisadas em DSC Perkin-Elmer, Jade (Massachusetts, USA) previamente calibrado com Índio e Zinco, utilizando-se gás de arraste N<sub>2</sub> com vazão de 50 mL min<sup>-1</sup>. Os termogramas dos materiais foram obtidos em uma faixa de temperatura de 20 a 100 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

Os resultados foram analisados no *software* Pyris DSC, onde mudanças de primeira ordem foram calculadas pela variação de entalpia utilizando-se a integração da área do pico. O *software* também calculou as Temperaturas de *onset*, de pico e de *offset*.

#### 4.7 *RAPID VISCO ANALYZER (RVA)*

A análise RVA foi feita, em triplicata, num Perten RVA 4500, utilizando a curva *standard1* da metodologia aprovada pela *AACC International*.

As amostras foram preparadas num pequeno cilindro de alumínio, misturando 2,8 g de amido ou farinha adicionados de 25 mL de água destilada.

Na Tabela 3 está indicado o comportamento da curva *standard1*.

**Tabela 3** - Parâmetros da curva *standard1*.

<b>Tempo</b>	<b>Tipo</b>	<b>Valor</b>
00:00	Temperatura	50 ° C
00:00	Velocidade	960 rpm
00:10	Velocidade	160 rpm
01:00	Temperatura	50 ° C
04:42	Temperatura	95 ° C
07:12	Temperatura	95 ° C
11:00	Temperatura	50 ° C
13:00	Fim	-

Fonte: AACC (1999)

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL

Na Tabela 4 estão dispostos os resultados da composição centesimal para farinha e amido de pinhão *in natura*.

**Tabela 4** – Composição centesimal do amido e da farinha de pinhão.

	Amido de pinhão (%)	Farinha de pinhão (%)
Umidade	7,43	5,88
Carboidratos	91,98	87,18
Proteínas	0,59	2,46
Lipídeos	< 0,10	4,48

Fonte: O autor.

Ao comparar os resultados obtidos com os registros da literatura, deve-se ter o cuidado de analisar apenas a quantidade de proteínas e lipídeos, visto que a análise deste trabalho é simplificada e contabiliza os carboidratos por diferença, sem levar em conta as fibras e as cinzas.

Para o amido, valores próximos foram encontrados por Da Costa (2014): em média 0,57 % de lipídeos 0,56 % de proteínas. Thys (2009) apresentou resultados para amido de pinhão com 0,35 % de proteína e 0,47 % de lipídeos. Conto (2009) registrou 0,06 % de proteínas e 1,34 % de lipídeos. Anjos (2013) obteve 0,03 % de proteínas e 0,64% de lipídeos. Cordoba (2015) mostrou resultados de 0,22 % de proteínas e 0,49 % de lipídeos.

Para a farinha de pinhão, Capella (2008) registrou, em média, 2,85 % de proteínas e 4,63 % de lipídeos. Anjos (2013) apresentou 1,03 % de proteínas e 1,15 % de lipídeos.

Tanto para o amido quanto para a farinha, as variações de composição podem ser explicadas por: uma variação natural dentro da mesma espécie, diferentes métodos de processamento, diferentes métodos de análise das macromoléculas ou diferentes umidades em cada amostra.

### 5.2 PROCESSAMENTO POR API

Na Tabela 5 são apresentados os dados experimentais de temperatura obtidos durante os processamentos.

**Tabela 5** – Desenho experimental.

<b>Amostras</b>	<b>Tempo de processo (min)</b>	<b>Pressão (Mpa)</b>	<b>Temperatura média de processo (° C)</b>	<b>Tempo de subida de pressão (s)</b>
AN e FN	-	-	-	-
AP25-300 e FP25-300	5	300	27,1 ± 1,0	82
AP25-400 e FP25-400	5	400	25,2 ± 1,2	90
AP25-500 e FP25-500	5	500	27,1 ± 1,2	135
AP40-300 e FP40-300	5	300	42,0 ± 3,9	84
AP40-400 e FP40-400	5	400	38,6 ± 3,4	100
AP40-500 e FP40-500	5	500	40,6 ± 3,1	107

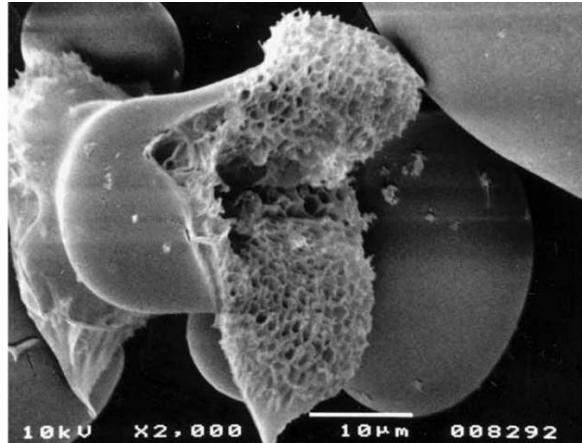
Fonte: O autor.

O controle da temperatura é dificultoso pela falta de um controlador. Todo o controle foi realizado manualmente, com a adição de água quente e água fria antes do início do processo.

### 5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

. Blaszczyk, Valverde e Fornal (2005) registraram mudanças nas estruturas dos grânulos de batata provocadas pela alta pressão (Figura 12). Nas Figuras 13, 14 e 15 estão ilustradas as fotomicrografias das amostras registradas pelo MEV. Além deles, o rompimento dos grânulos foi verificado para amidos de: arroz (600 Mpa) (LI et al., 2012), trigo sarraceno (600 Mpa) (VALLONS; RYAN; ARENDT, 2014) e milho (690 Mpa) (KATOPO; SONG; JANE, 2002).

**Figura 12** – Grânulo de amido de batata rompido por tratamento API.

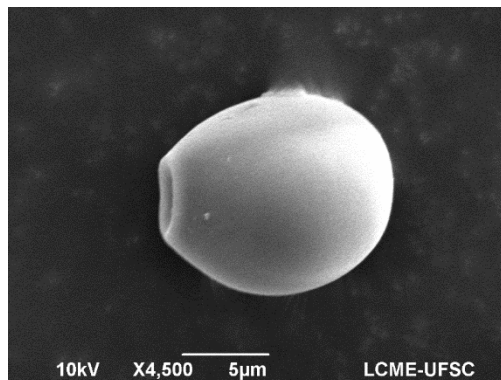


Fonte: Blaszczak, Valverde e Fornal (2005).

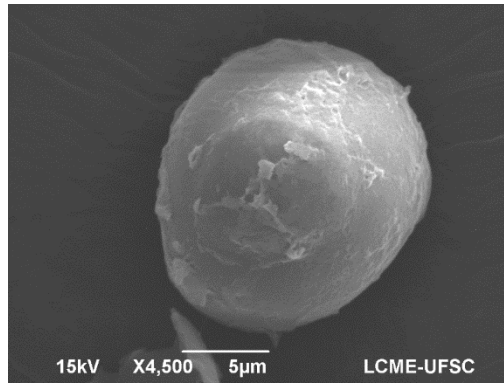
Todas as amostras de farinha e amido passaram pelo processo de moagem após secagem. Por isso, percebem-se grãos com a aparência de cortados nas Figuras 13, 14 e 15. Isso posto, com exceção da amostra de amido tratada nas condições mais severas, o tratamento por alta pressão aparenta não ter causado mudanças estruturais, além do inchamento, nos grânulos de amido de pinhão. Talvez o rompimento completo possa ser atingido por uma pressão maior que 500 MPa.

Adicionalmente, fotos com ampliações de 4500x foram realizadas em uma amostra de farinha (Figura 14) e numa de amido (Figura 13), a fim de visualizar a diferença superficial dos grânulos nas duas condições. O grânulo na amostra de amido tem a superfície lisa, enquanto a farinha tem aderências. No mais, os grânulos apresentam formatos ovais e elipsoidais, assim como relatado por Thys (2009).

**Figura 13** – Ampliações de 4500x de duas amostras.



AP40-300

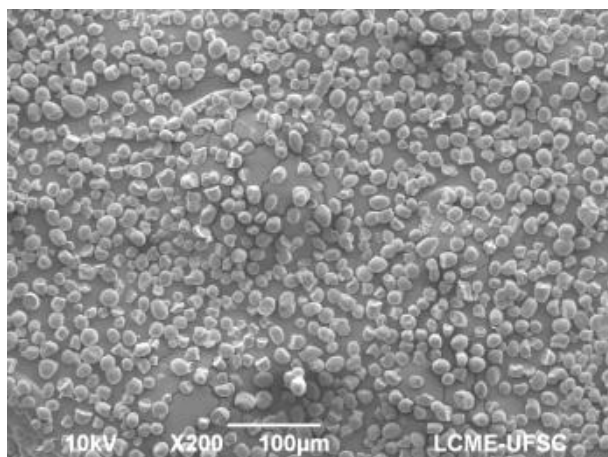


FP40-300

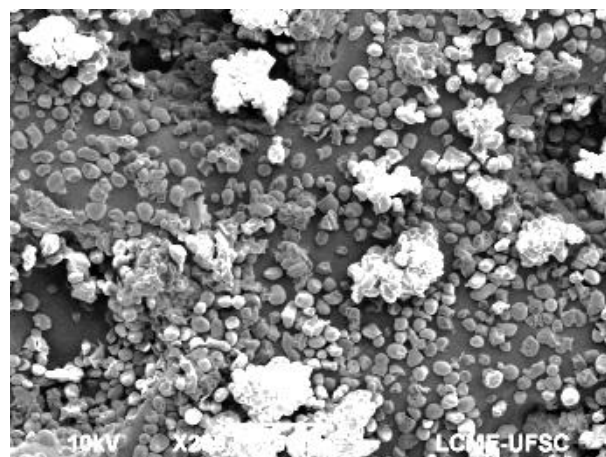
Fonte: O autor.



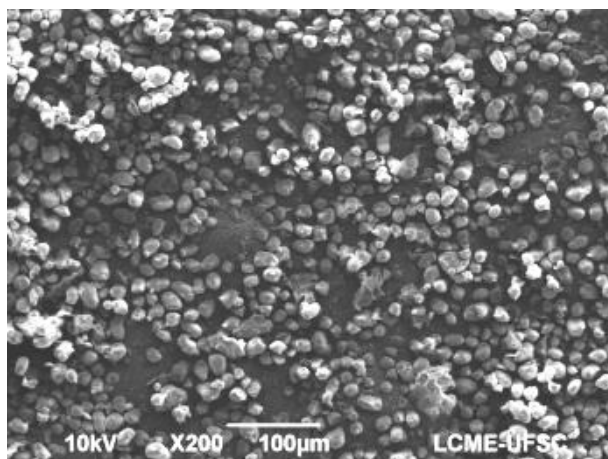
**Figura 14** – Ampliações de 200x das amostras de amido e farinha.



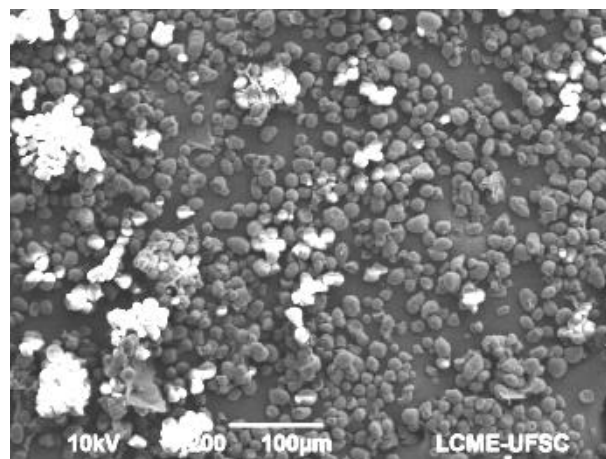
NA



AP40-500



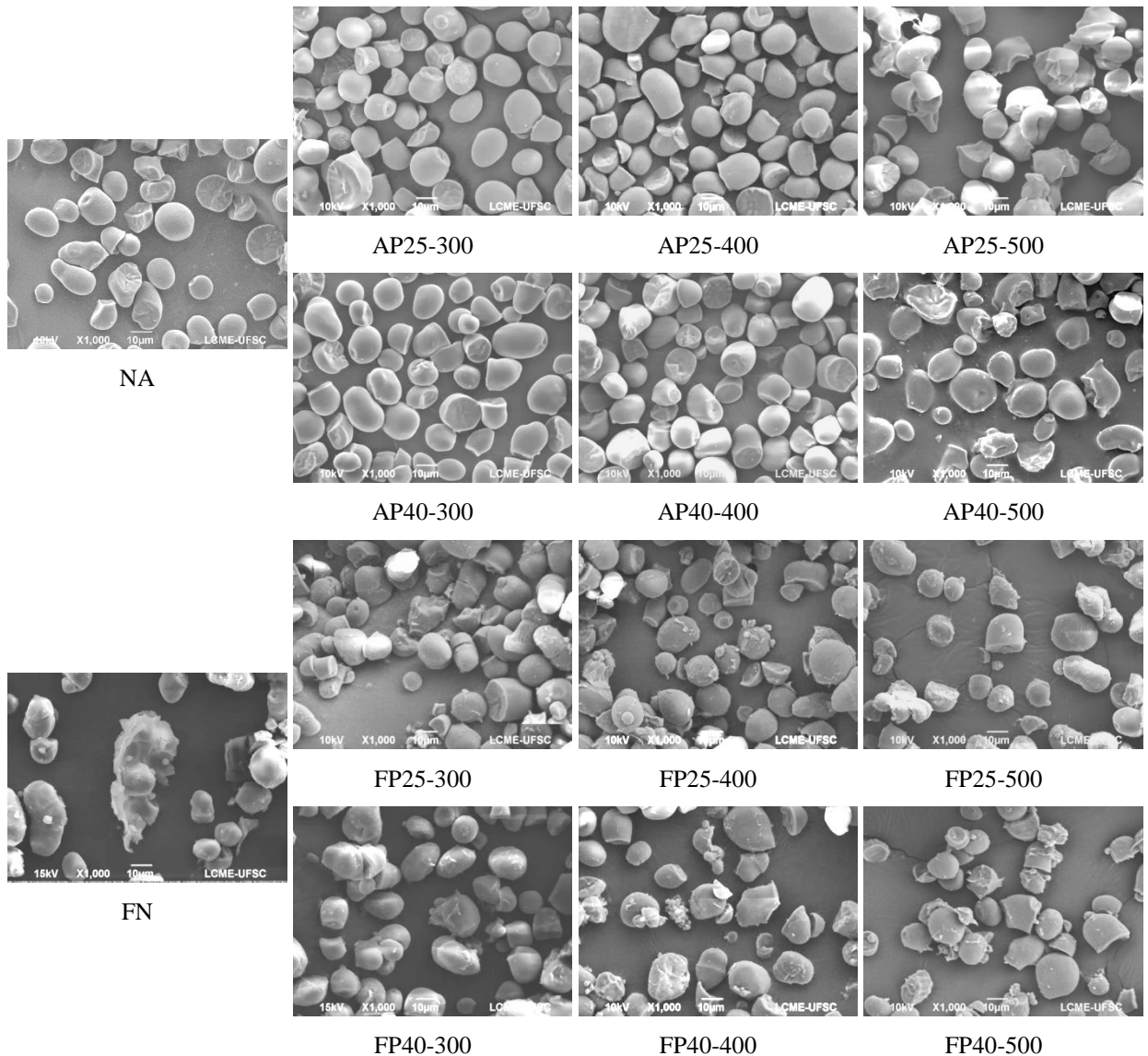
FN



FP40-500

Fonte: O autor.

**Figura 15** – Ampliações de 1000x das amostras de amido e farinha.

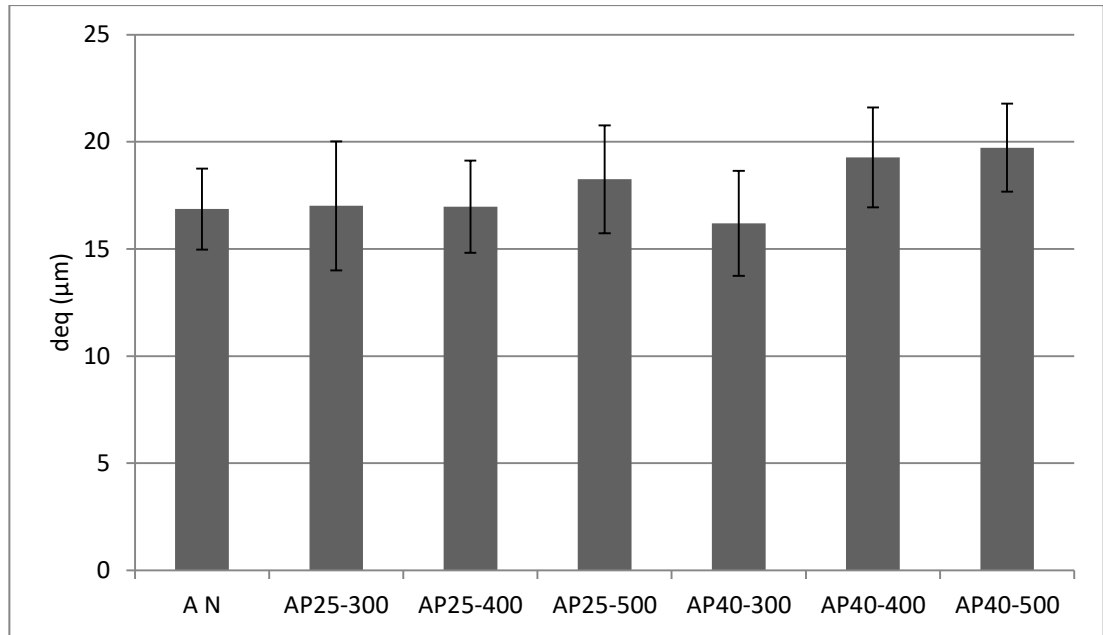


Fonte: O autor.

### 5.3.1 Tamanho médio de partícula

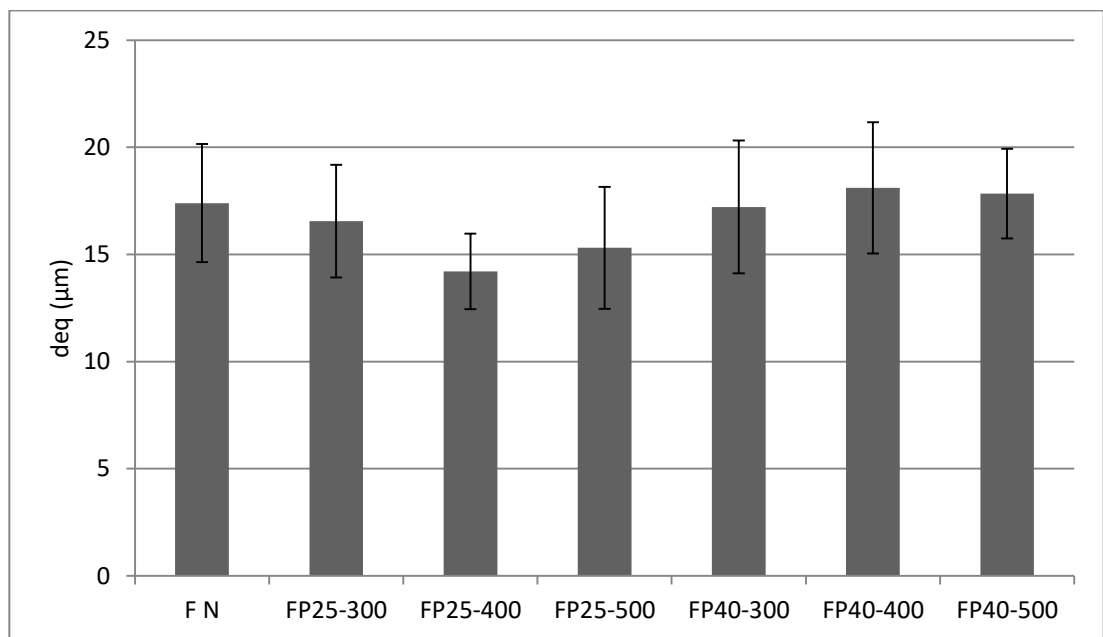
Os fatores mais importantes para o processo de gelatinização são: tempo de processamento, pressão e temperatura (OH et al., 2008). O inchamento dos grânulos está diretamente ligado com o efeito da gelatinização (RUBENS et al., 1999). Então, é esperado que processos mais brandos modifiquem menos o tamanho original do grânulo. Os valores dos diâmetros equivalentes calculados para cada amostra estão dispostos nas Figuras 16 e 17.

**Figura 16** – Diâmetros equivalentes das amostras de amido.



Fonte: O autor.

**Figura 17** – Diâmetros equivalentes das amostras de farinha.



Fonte: O autor.

A perda de birrefringência, ou seja, a gelatinização é acompanhada pelo inchamento dos grânulos (HOSENEY, 1998). Assim, grânulos gelatinizados devem ser maiores do que grânulos *in natura*.

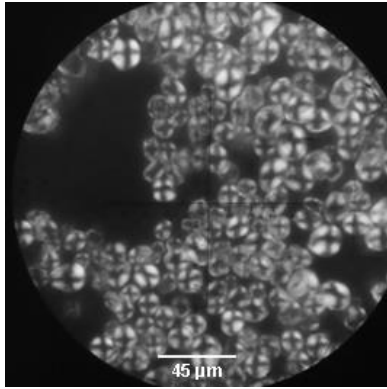
#### 5.4 MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ POLARIZADA (MOLP)

Na Figura 18 são apresentadas as microscopias de todas as amostras. À esquerda, as amostras de amido; à direita, amostras de farinha. Foi possível observar que a maioria das amostras apresentou muitos amidos contendo cruz de malta, o que mostra que a maioria dos grânulos continuou apresentando cristalinidade após o tratamento por API. Quando vistos sob luz polarizada, grânulos de amido mostram um padrão de birrefringência no formato de “cruz de malta”, causado pelo seu alto grau de organização molecular. A melhor maneira de definir o fenômeno da gelatinização é pela perda birrefringência, ou seja, da ordem molecular. Esta é uma definição útil, pois tem início e fim muito bem marcados (HOSENEY, 1998).

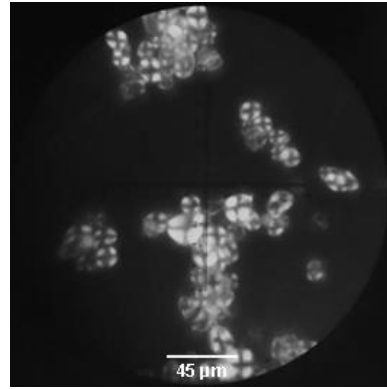
Assim, as imagens mostram que nenhum tratamento foi capaz de gelatinizar completamente as farinhas e os amidos. No tratamento mais agressivo (40 °C e 500 MPa), os grânulos da farinha apresentam a cruz de malta, enquanto para a amostra de amido tratada sob a mesma condição apresentaram grânulos sem birrefringência. Por isso, a amostra AP40-500 será considerada como parcialmente gelatinizada, apesar de estar muito próxima da gelatinização completa. Essa interpretação será carregada durante as próximas análises, visto que, segundo Hoseney (1998), a total perda da birrefringência é a melhor maneira de caracterizar um amido como gelatinizado. Para a avaliação da gelatinização parcial das outras amostras, as próximas análises são mais apropriadas.

Nota-se também a importância da temperatura para o processo, visto que, entre os amidos tratados a 500MPa, apenas o que teve a temperatura mais alta apresentou mudança significativa nesta análise.

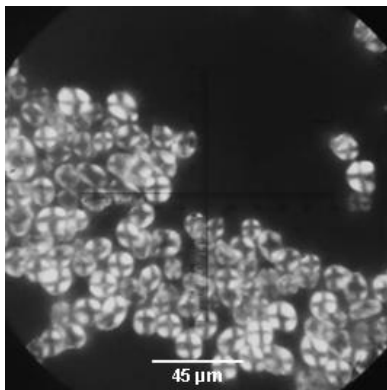
**Figura 18** – Microscopias de todas as amostras.



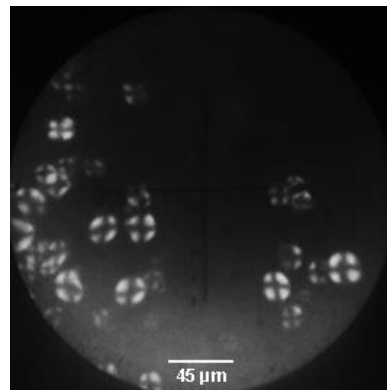
AN



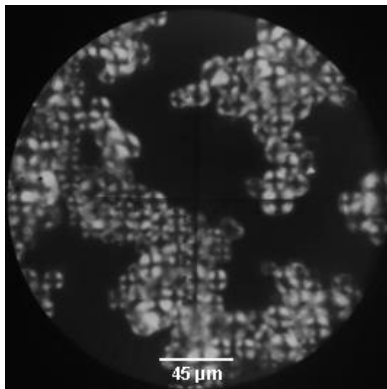
FN



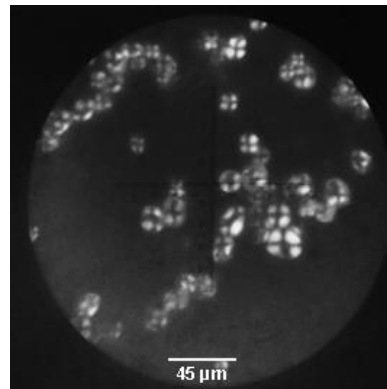
AP25-300



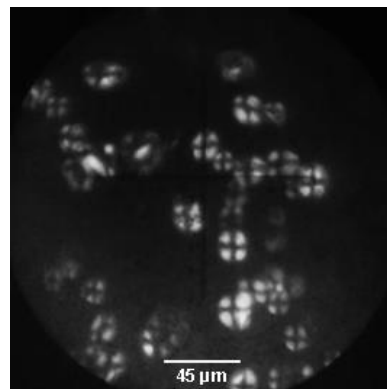
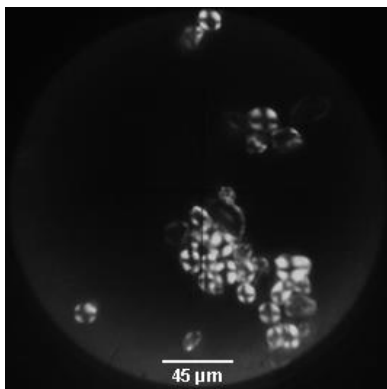
FP25-300



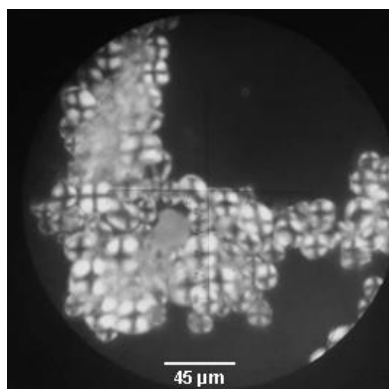
AP25-400



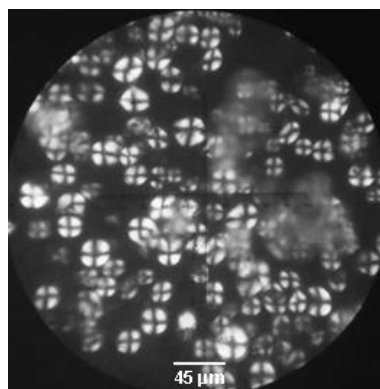
FP25-400



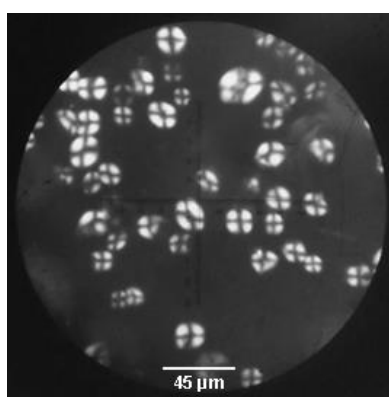
AP25-500



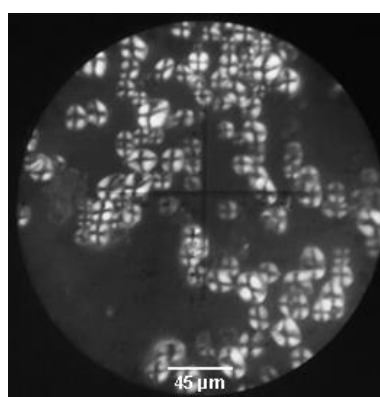
FP25-500



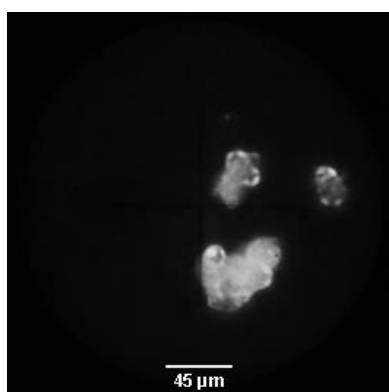
AP40-300



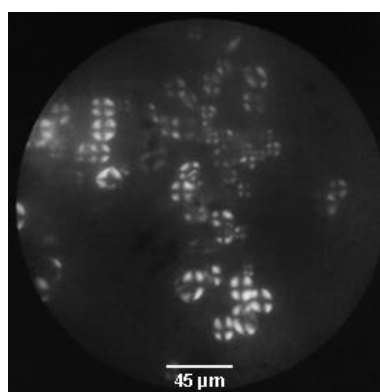
FP40-300



AP40-400



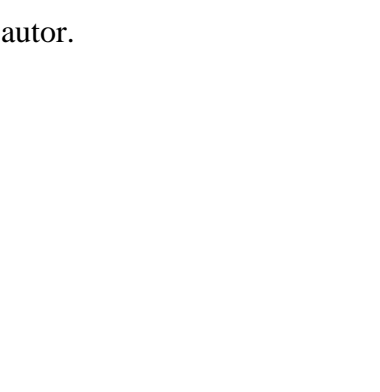
FP40-400



AP40-500



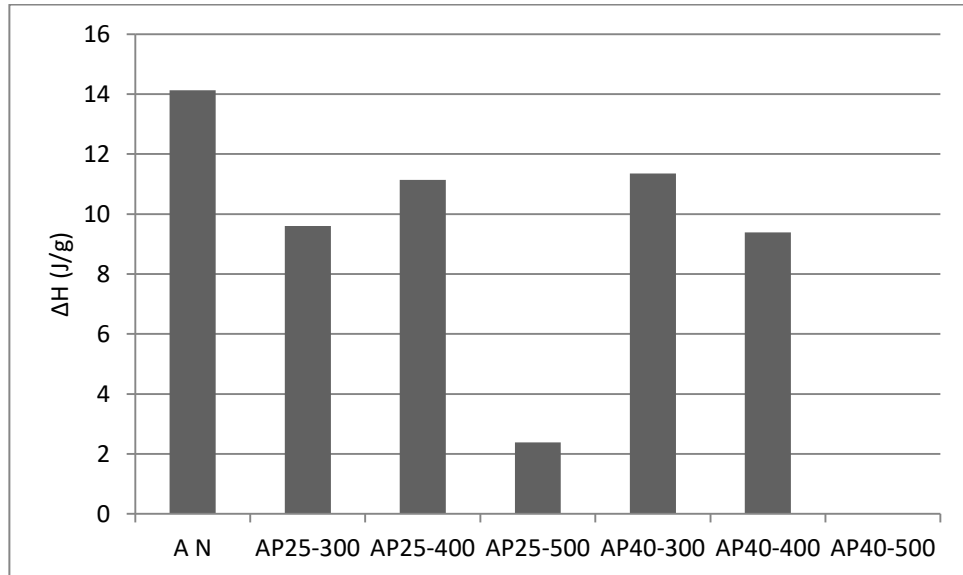
FP40-500



Fonte: O autor.

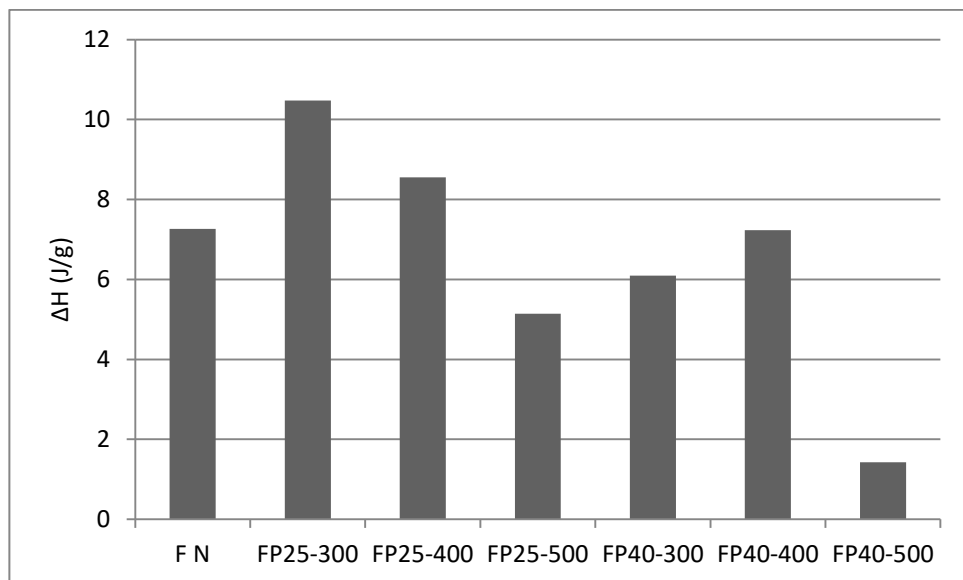
## 5.5 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

**Figura 19** –  $\Delta H$  das amostras de amido de pinhão.



Fonte: O autor.

**Figura 20** –  $\Delta H$  das amostras de farinha de pinhão.



Fonte: O autor.

Nota-se que a amostra de amido *in natura* demanda mais energia para ser gelatinizada. Isso indica que as amostras processadas foram, em maior ou menor grau, parcialmente gelatinizadas.

O DSC não detectou a transição de gelatinização na amostra AP40-500. Entretanto, a MOLP indicou que alguns grãos da amostra não foram gelatinizados. Isso indica que a gelatinização na condição mais severa foi quase completa. Processada à mesma pressão, a amostra AP25-500 não gelatinizou completamente, denotando a importância da temperatura no fenômeno.

Nas amostras como um todo, o processamento por (API) reduziu bastante o  $\Delta H$ , denotando uma boa característica para aplicações industriais, visto que diminui a energia requerida pelo produto para desempenhar sua função.

**Tabela 6** – Valores de temperatura de transição das amostras de amido e farinha de pinhão.

<b>Amostra</b>	<b>T<sub>o</sub> (° C)</b>	<b>T<sub>pico</sub> (° C)</b>	<b>T<sub>f</sub> (° C)</b>	<b><math>\Delta T</math> (° C)</b>
A N	46,24	50,18	55,4	9,16
AP25-300	38,69	44,39	52,4	13,71
AP25-400	42,59	47,73	54,34	11,75
AP25-500	41,46	46,08	52,19	10,73
AP40-300	44,39	48,67	54	9,61
AP40-400	39,06	44,67	52,31	13,25
AP40-500	0	0	0	0
F N	47,26	52,05	57,73	10,47
FP25-300	46,46	51,33	57,82	11,36
FP25-400	47,62	52,32	58,70	11,08
FP25-500	47,95	52,53	57,88	9,93
FP40-300	47,57	52,45	58,15	10,58
FP40-400	46,91	51,18	57,04	10,13
FP40-500	50,73	53,57	57,78	7,05

Fonte: O autor.

O valor da temperatura de gelatinização do amido nativo é semelhante ao encontrado por Daudt (2012), 50,8 ° C. Da Costa (2014) encontrou temperaturas entre 54 e 63 ° C.

Em relação aos amidos, observa-se que a T<sub>p</sub> é maior na amostra *in natura* do que em todas as amostras processadas. Isso indica que, em maior ou menor grau, houve gelatinização em todos os processos. Os decréscimos simultâneos de T<sub>gel</sub> e  $\Delta H$  causados pelo API também foram observados para os amidos de: milho, arroz, batata e trigo (AHMED et al., 2007; DOUZALS et al., 1998; KAWAI; FUKAMI; YAMAMOTO, 2012; LIU; SELOMULYO; ZHOU, 2008; STUTE et al., 1996)

A amostra A40-500 não apresentou pico de gelatinização. Ou seja, nas condições mais agressivas, a gelatinização foi total. Tratada nas mesmas condições, a amostra F40-500 não gelatinizou completamente, indicando uma resistência à gelatinização fria induzida pela



presença de lipídeos. A hipótese de que essa resistência é introduzida pela formação, sob alta pressão, de complexos amilose-lipídeos foi apresentada por Katopo et al. (2002).

#### 5.6 *RAPID VISCO ANALYZER (RVA)*

Na Figura 21 são apresentados os gráficos representativos de todas as amostras. Na Tabela 7 são apresentados os parâmetros obtidos para todas as amostras a partir da análise de RVA.

As curvas têm forma parecida com a forma das curvas obtidas por Wang et al. (2017) para amido de trigo tratado por 30 min, temperatura ambiente e pressões de 200, 300, 400, 500 e 600 MPa. As amostras *in natura* apresentaram picos bem definidos de viscosidade, quebra e viscosidade final. Em alguns tratamentos, a forma é mantida, em outros, os picos perdem definição.

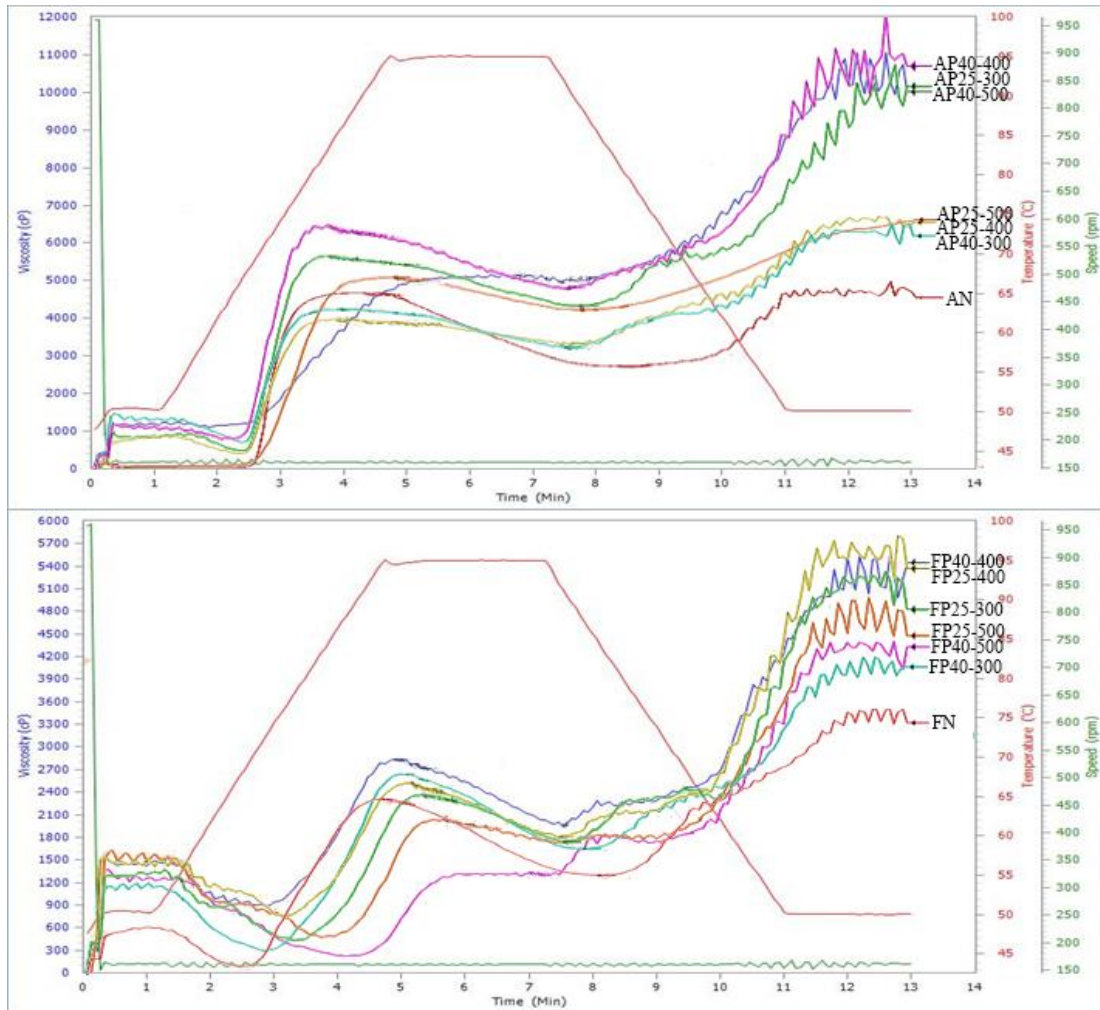
Na Figura 21, pode-se observar a diferença de viscosidade das amostras antes do aquecimento, correspondente a parte linear da curva de viscosidade, também chamado de *cold peak*. As amostras AN e FN apresentaram resultados inferiores de *cold peak* que todas as amostras tratadas. Os pré-gelatinizados são maiores que os grânulos nativos, o que implica num maior atrito com a hélice do equipamento (LEITE et al., 2017; OH et al., 2008; VALLONS; RYAN; ARENDT, 2014). Além disso, amidos gelatinizados apresentam uma viscosidade maior quando misturados em água do que grânulos nativos. Esse é um indicativo que todos os tratamentos modificaram pelo menos em parte os amidos e farinhas.

A viscosidade de pico está ligada à máxima hidratação do grânulo, imediatamente antes do seu rompimento. Este parâmetro indica a propriedade espessante. A viscosidade de pico foi superior para os amidos em comparação com as farinhas, esse efeito está correlacionado aos lipídios que contém na farinha. No caso dos amidos, esse efeito foi intensificado com o processamento API; para as farinhas, o efeito do tratamento nesse parâmetro foi de queda apenas para as amostras tratadas por 500 MPa, independente da temperatura. O aumento da viscosidade de pico das amostras pode ser explicado por um aumento na interação entre as cadeias de amido e as regiões amorfas, promovido pela alta pressão (WANG et al., 2017). Esse aumento ocorre até certo ponto, após o produto se gelatiniza e ocorre uma queda nas viscosidades (de pico e final).

A viscosidade final indica a consistência obtida quando o sistema é resfriado ao final do processo de gelatinização (LEITE et al., 2017). O processamento API aumentou a viscosidade final de todas as amostras de farinha e amido. Para as amostras de farinha ocorreu uma queda tanto na viscosidade final quanto na viscosidade de pico para o tratamento mais

severo. A queda pode estar associada com o maior rompimento do grânulo de amido, que perde capacidade de inchaço – relacionada com o pico de viscosidade (WANG et al., 2017). Após o inchaço máximo, correspondente ao pico de viscosidade, inicia-se o rompimento dos grânulos – associado ao parâmetro de quebra. Uma quebra baixa significa que já existiam grânulos previamente rompidos na amostra. O baixo parâmetro de quebra obtido pelas amostras – de amido e de farinha – tratadas a 500 MPa indica maior grau de gelatinização.

**Figura 21** – RVA das amostras de amido e de farinha.



Fonte: O autor.

**Tabela 7** – Resultados do RVA para o amido e farinha de pinhão.

Amostra	Viscosidade de Pico (cP)	Quebra (cP)	Viscosidade final (cP)	Setback (cP)
AN	4863,67 ± 143,96	2028,00 ± 109,77	4414,00 ± 668,93	1578,33 ± 693,01
A25-300	5638,00 ± 130,85	1304,33 ± 96,65	8178,00 ± 1727,75	3844,33 ± 1693,93
A25-400	4329,33 ± 216,21	770,67 ± 79,65	6945,67 ± 273,89	3387,00 ± 183,50
A25-500	5143,00 ± 224,31	932,67 ± 216,88	7350,67 ± 1095,85	3140,33 ± 1133,98
A40-300	4295,00 ± 187,90	1128,42 ± 179,49	5367,17 ± 1399,37	1988,58 ± 1223,50
A40-400	6064,67 ± 359,22	1442,33 ± 215,08	10038,00 ± 1105,05	5415,67 ± 1085,51
A40-500	5144,67 ± 72,15	233,00 ± 127,36	9167,67 ± 1516,38	4256,00 ± 1323,44
FN	2431,67 ± 138,29	1082,33 ± 62,27	3656,33 ± 424,50	2307,00 ± 343,33
F25-300	2398,00 ± 58,39	602,67 ± 97,90	4887,67 ± 432,40	3092,33 ± 283,72
F25-400	2489,33 ± 64,83	741,33 ± 36,91	4647,00 ± 651,26	2899,00 ± 583,43
F25-500	1957,67 ± 73,53	279,00 ± 35,34	4517,67 ± 435,63	2839,00 ± 453,03
F40-300	2593,33 ± 116,51	975,33 ± 88,00	3929,67 ± 669,90	2311,67 ± 466,05
F40-400	2645,67 ± 176,76	814,33 ± 82,03	5212,33 ± 205,08	3381,00 ± 102,89
F40-500	1360,33 ± 107,82	72,00 ± 37,40	3948,33 ± 512,54	2660,00 ± 453,39

Fonte: O autor.

## 6 CONCLUSÃO

A microscopia óptica de luz polarizada comprovou o efeito de gelatinização do processamento por API no amido de pinhão. Nas amostras de farinha, o efeito foi amenizado, devido à presença de lipídeos.

No caso da amostra AP40-500, apesar do DSC ter apontado uma amostra completamente gelatinizada, a MOLP revelou alguns grãos parcialmente gelatinizados. Talvez um pequeno aumento de pressão seja capaz de gelatinizar o amido por completo.

O RVA mostrou grandes mudanças nas propriedades reológicas das amostras que sofreram tratamento. Os aumentos nas viscosidades a frio, de pico e final indicam melhora na capacidade espessante numa grande variação de temperatura.

Os maiores ganhos de viscosidade de pico e viscosidade final foram registrados para as amostras que sofreram o tratamento 40-400, devido ao aumento da interação entre regiões amorfas e regiões semicristalinas. Ao aumentar a pressão para 500 MPa, a gelatinização, indicada pelo parâmetro de quebra, foi longe demais e os ganhos de viscosidade foram reduzidos.

Portanto, o tratamento de amido de pinhão por alta pressão isostática nas condições de 40 °C e 400 MPa foi muito efetivo em alterar as características do amido, viabilizando um possível uso para a semente e incentivando o seu cultivo.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AACC. Method 76-21.01. General Pasting Method for Wheat or Rye Flour or Starch Using the Rapid Visco Analyser. In: **Approved Methods of Analysis**. 11. ed. St. Paul, MN, U.S.A.: AACC International, 1999.

ADEBOWALE, K. O.; AFOLABI, T. A.; OLU-OWOLABI, B. I. Hydrothermal treatments of Finger millet (*Eleusine coracana*) starch. **Food Hydrocolloids**, v. 19, n. 6, p. 974–983, 2005.

AHMED, J. et al. Effect of high-pressure treatment on rheological, thermal and structural changes in Basmati rice flour slurry. **Journal of Cereal Science**, v. 46, n. 2, p. 148–156, 2007.

AMBIGAIPALAN, P. et al. Structure of faba bean, black bean and pinto bean starches at different levels of granule organization and their physicochemical properties. **Food Research International**, v. 44, n. 9, p. 2962–2974, 2011.

ANJOS, G. R. DOS. **Obtenção e caracterização de farinha e amido de pinhão nativos e esterificados com ácido láctico**. [s.l.] UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ, 2013.

ANVISA. Resolução RDC n<sup>o</sup> 259, de 20 de setembro de 2002. . 2002, p. :

AOAC. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemistry**. 18. ed. Arlington: [s.n.].

BALBINITO, R.; GARZEL, J. C. L.; WEBER, K. S.; RIBEIRO, A. B. Tendências do consumo e preço de comercialização do pinhão (semente de *Araucaria angustifolia* (Bert.) O.kzte.) no Estado do Paraná. **Ambiência**, v. 4, n. 3, p. 463–472, 2008.

BAUER, B. A.; KNORR, D. The impact of pressure, temperature and treatment time on starches: Pressure-induced starch gelatinisation as pressure time temperature indicator for high hydrostatic pressure processing. **Journal of Food Engineering**, v. 68, n. 3, p. 329–334, 2005.

BEMILLER, J. N.; LAFAYETTE, W.; IN, U. S. A. 1 U bersichtsbeitrag / Review Starch Modification : Challenges and Prospects \*. **Starch - Stärke**, v. 49, n. 4, p. 127–131, 1997.

BERMÚDEZ-AGUIRRE, D.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. An Update on High Hydrostatic Pressure, from the Laboratory to Industrial Applications. **Food Engineering Reviews**, v. 3, n. 1, p. 44–61, 2011.

BERTOFT, E. Understanding Starch Structure: Recent Progress. **Agronomy**, v. 7, n. 3, p. 56, 2017.

BLANSHARD, J. M. V. et al. Small-angle neutron scattering studies of starch granule structure. **Carbohydrate Polymers**, v. 4, n. 6, p. 427–442, 1984.

BŁASZCZAK, W. et al. Pressure-induced changes in the structure of corn starches with different amylose content. **Carbohydrate Polymers**, v. 61, n. 2, p. 132–140, 2005.

BŁASZCZAK, W.; VALVERDE, S.; FORNAL, J. Effect of high pressure on the structure of potato starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 59, n. 3, p. 377–383, 2005.

BOTHAM, R. L. et al. A physicochemical characterization of chick pea starch resistant to digestion in the human small intestine. **Carbohydrate Polymers**, v. 26, n. 2, p. 85–90, 1995.

BULÉON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALLS, S. Starch granules: structure and biosynthesis. **International Biomacromolecules**, v. 23, p. 85–112, 1998.

BULÉON, A. et al. Details of the crystalline ultrastructure of C-starch granules, revealed by synchrotron microfocus mapping. **Macromolecules**, v. 31, n. 19, p. 6605–6610, 1998.

BULÉON, A.; VÉRONÈSE, G.; PUTAUX, J.-L. Self-Association and Crystallization of Amylose. **Aust. J. Chem.**, v. 60, p. 706–718, 2007.

CAPELLA, A. C. D. V. **FARINHA DE PINHÃO (*Araucaria angustifolia*): COMPOSIÇÃO E ESTABILIDADE DO GEL.** [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2008.

CEREDA, M. Determinação de viscosidade de fécula fermentada de mandioca. **Boletim da SBCTA**, n. 17, p. 15–24, 1983.

CHEN, P. et al. Morphology and microstructure of maize starches with different amylose/amylopectin content. **Starch/Staerke**, v. 58, n. 12, p. 611–615, 2006.

CONTO, L. C. DE. **EXTRAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E MODIFICAÇÃO QUÍMICA POR OXIDAÇÃO DE AMIDO DE PINHÃO (*Araucaria angustifolia*).** [s.l.: s.n.].

CORDENUNSI, B. R. et al. Chemical composition and glycemic index of Brazilian pine (*Araucaria angustifolia*) seeds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, n. 11, p. 3412–3416, 2004.

CORDOBA, L. DO P. **EFEITO DA MODIFICAÇÃO ENZIMÁTICA NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS, REOLÓGICAS E ESTRUTURAIS DO AMIDO DE PINHÃO (*Araucaria angustifolia*).** PONTA. [s.l.] UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA, 2015.

CORDOBA, L. DO P. et al. Effect of enzymatic treatments on thermal, rheological and structural properties of pinhão starch. **Thermochimica Acta**, v. 642, p. 45–51, 2016.

CORNEJO, F. E. P. et al. Descascamento e Secagem de Pinhão (*Araucaria angustifolia*) para a Obtenção de Farinha. **Embrapa**, p. 3 p, 2014.

CORSO, N. M.; MARTINS, G.; SANTOS, A. J.; BITTENCOURT, E. **A cadeia produtiva do pinhão no Estado do Paraná: aspectos produtivos e comerciais.** : CONGRESSO ÍBERO-AMERICANO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO DE PRODUTOS FLORESTAIS. **Anais...**Paraná: UFPR, 2002

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

DA COSTA, F. J. O. G. **AVALIAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO DE PINHÃO (SEMENTES DE *Araucaria angustifolia*) NATIVAS DO ESTADO DO PARANÁ E SEU USO EM UM PRODUTO ALIMENTÍCIO**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2014.

DAUDT, R. M. **Estudo das propriedades do amido de pinhão visando a sua utilização como excipiente farmacêutico**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

DONALD, A. M. Understanding Starch Structure and Functionality. In: **Starch in Food: Structure, Function and Applications: Second Edition**. [s.l.] Woodhead Publishing Limited, 2017. p. 151–178.

DOUZALS, J. P. et al. High-Pressure Gelatinization of Wheat Starch and Properties of Pressure-Induced Gels. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, n. 12, p. 4824–4829, 1998.

FENNEMA, O. R. **Food Chemistry -Third Edition**. [s.l: s.n.].

FRANCO, C. M. L. et al. **Culturas de Tuberosas amiláceas latino americanas- Propriedades gerais do amido** CampinasFundação Cargill, , 2002.

FUKAMI, K. et al. Physical Properties of Normal and Waxy Corn Starches Treated with High Hydrostatic Pressure. **Journal of Applied Glycoscience**, v. 57, n. 2, p. 67–72, 2011.

GALLANT, D. J. et al. On ultrastructural nutritional aspects of some tropical tuber starches. **Starch - Stärke**, v. 34, p. 255, 1982.

HIBI, YOSHIKO; MATSUMOTO, TADASHI; HAGIWARA, S. Effect of High



Pressure on the Crystalline Structure of Various Starch Granules. **American Association of Cereal Chemists**, v. 70, n. 6, p. 671–676, 1993.

HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, n. 3, p. 2001, 2001.

HOSENEY, R. C. Gelatinization phenomena of starch. In: RAO, M. A.; HARTEL, R. W. (Eds.). . **Phase/State Transitions in Foods: Chemical, Structural, and Rheological Changes**. New York: Marcel Dekker Inc., 1998. p. 95–110.

IONASHIRO, M. **Fundamentos de termogravimetria e análise térmica diferencial / calorimetria exploratória diferencial**. 1. ed. São Paulo: Giz, 2005.

JESUS, A. L. T. DE. **Processamento de Polpa de Açaí ( Euterpe oleracea Martius ) por Tecnologia de Alta Pressão Isostática**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2017.

KATOPO, H.; SONG, Y.; JANE, J. L. Effect and mechanism of ultrahigh hydrostatic pressure on the structure and properties of starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 47, n. 3, p. 233–244, 2002.

KAWAI, K.; FUKAMI, K.; YAMAMOTO, K. Effect of temperature on gelatinization and retrogradation in high hydrostatic pressure treatment of potato starch-water mixtures. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 1, p. 314–321, 2012.

KNORR, D.; HEINZ, V.; BUCKOW, R. High pressure application for food biopolymers. **Biochimica et Biophysica Acta - Proteins and Proteomics**, v. 1764, n. 3, p. 619–631, 2006.

LAUZON, R. D. et al. Physicochemical properties of cocoyam starch. **Food Hydrocolloids**, v. 9, p. 77–81, 1995.

LEITE, T. S. et al. High pressure processing (HPP) of pea starch: Effect on the gelatinization properties. **LWT - Food Science and Technology**, v. 76, p. 361–369, 2017.

LI, W. et al. Effect of High Hydrostatic Pressure on Physicochemical and Structural Properties of Rice Starch. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 6, p. 2233–2241, 2012.

LIM, S. T.; KASEMSUWAN, T.; JANE, J. L. Characterization of phosphorus in starch by  $^{31}\text{P}$  nuclear magnetic spectroscopy Title. **Cereal Chemistry**, v. 71, p. 468–472, 1994.

LIU, Y.; SELOMULYO, V. O.; ZHOU, W. Effect of high pressure on some physicochemical properties of several native starches. **Journal of Food Engineering**, v. 88, n. 1, p. 126–136, 2008.

LUGAY, J. C.; JULIANO, B. O. Crystallinity of rice starch and its fractions in relation to gelatinization and pasting characteristics. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 9, n. 11, p. 3775–3790, 1965.

MARCON, M. J. A.; AVANCINI, S. R. P.; AMANTE, E. R. **Propriedades Químicas e Tecnológicas do Amido de Mandioca e do Polvilho Azedo**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

MATTOS, J. R. **O Pinheiro Brasileiro**. 2. ed. Lages: Artes Gráficas Princesa Ltda, 1994.

MOORTHY, S. N. Tuber crop starches. **Central Tuber Crops Research Institute**, p. 1–40, 1994.

NALIN, T. et al. Determination of Amylose: Amylopectin Ratios of Starches. **Starch - Stärke**, v. 34, n. 3, p. 89–92, 2015.

NEWPORT SCIENTIFIC. **Instruction Manual for the Series 4 Rapid Visco Analyzer**. Australia: Newport Scientific Pty. Ltd., 1998.

OH, H. E. et al. Effect of high-pressure treatment on various starch-in-water suspensions. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 1, p. 150–155, 2008.

OLKKU, J.; RHA, C. K. Gelatinisation of starch and wheat flour starch-A review. **Food Chemistry**, v. 3, n. 4, p. 293–317, 1978.

OOSTERGETEL, G. T.; VAN BRUGGEN, E. F. J. On the Origin of a Low Angle Spacing in Starch. **Starch - Stärke**, v. 41, n. 9, p. 331–335, 1989.

PÉREZ, S.; BERTOFT, E. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. **Starch/Staerke**, v. 62, n. 8, p. 389–420, 2010.

POLESI, L. F. **Amido resistente obtido a partir de amido de leguminosas e de seus hidrolisados**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2009.

RUBENS, P. et al. In situ observation of pressure-induced gelation of starches studied with FTIR in the diamond anvil cell. **Carbohydrate Polymers**, v. 39, n. 3, p. 231–235, 1999.

SANTOS, A. J. Aspectos produtivos e comercias do pinhão no Estado do Paraná. **Floresta**, v. 32, n. 2, p. 163–169, 2002.

SEVENOU O. et al. Organisation of the external region of the starch granule as determined by infrared spectroscopy. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 31, n. 1–3, p. 79–85, 2002.

SHAFIE, B. et al. Characterization and classification of whole-grain rice based on rapid visco analyzer (RVA) pasting profile. **International Food Research Journal**, v. 23, n. 5, p. 2138–2143, 2016.

SICHINA, W. **Use of DSC for the Characterization of Starches** PerkinElmer Instruments. Norwalk: [s.n.]. Disponível em: <[https://las.perkinelmer.com/content/ApplicationNotes/APP\\_ThermalDSCForStarches.pdf](https://las.perkinelmer.com/content/ApplicationNotes/APP_ThermalDSCForStarches.pdf)>.

STUTE, R. et al. Effects of High Pressures Treatment on Starches. **Starch - Starke**, v. 48, n. 11–12, p. 399–408, 1996.

TEIXEIRA, M. A. V et al. OCORRÊNCIA E CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO RESISTENTE EM AMIDOS DE MILHO E DE BANANA. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 18, n. 2, p. 246, 1998.

TESTER, R. F.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch structure and digestibility Enzyme-Substrate relationship. **World's Poultry Science Journal**, v. 60, n. 02, p. 186–195, 2004.

THOMAS, D. J.; ATWELL, W. A. Pratical Guide for Food Industry. In: **Starches**. Minnesota: Eagan Press, 1999. p. 30.

THYS, R. C. S. **Caracterização e Avaliação de Amido Nativo e Modificado de Pinhão Mediante Provas Funcionais e Térmicas Caracterização e Avaliação de Amido Nativo e Modificado de Pinhão Mediante Provas Funcionais e Térmicas**. [s.l: s.n.].

VALLONS, K. J. R.; RYAN, L. A. M.; ARENDT, E. K. Pressure-Induced Gelatinization of Starch in Excess Water. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 54, n. 3, p. 399–409, 2014.

VARATHARAJAN, V. et al. Impact of structural changes due to heat-moisture treatment at different temperatures on the susceptibility of normal and waxy potato starches towards hydrolysis by porcine pancreatic alpha amylase. **Food Research International**, v. 44, n. 9, p. 2594–2606, 2011.

WALLS, M. OPTICAL AND ELECTRON MICROSCOPY Michael. **PHYSICAL METHODS, INSTRUMENTS AND MEASUREMENTS**, v. 3, p. 31, 2009.

WANG, J. et al. Insights into structure and function of high pressure-modified starches with different crystalline polymorphs. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 102, n. 29, p. 414–424, 2017.

WEBER, F. H.; COLLARES-QUEIROZ, F. P.; CHANG, Y. K. Physicochemical, rheological, morphological, and thermal characterization of normal, waxy, and high amylose corn starches. **Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas**, v. 29, n. 4, p. 748–753, 2009.

WELLS, O. C. **Scanning Electron Microscopy**. New York: McGeaw-Hill, 1974.

WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N. **Carbohydrate Chemistry for Food Scientist**. St. Paul, MN, U.S.A.: Eagan Press, 1997.

ZHOU, W. et al. Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). In: **Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications**. New York: Springer, 2007. p. 1–40.

ZOBEL, H. F. Starch crystal transformations and their industrial importance. **Starch**, n. 40, p. 1–7, 1988.