

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

INFLUÊNCIA DO TIPO DE AMIDO E AQUECIMENTO - CONVENCIONAL E  
ÔHMICO - SOBRE AS PROPRIEDADES DE GÉIS

-Dissertação de Mestrado-

Alexandre Martins da Silva

Porto Alegre

2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

INFLUÊNCIA DO TIPO DE AMIDO E AQUECIMENTO - CONVENCIONAL E  
ÔHMICO - SOBRE AS PROPRIEDADES DE GÉIS

Alexandre Martins da Silva

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

**Orientadores: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ligia Damasceno Ferreira Marczak**

**Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo**

**Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Jordana Corralo Spada**

**Colaboração: Dr.<sup>a</sup> Renata Moschini Daudt**

Porto Alegre

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Rui Vicente Oppermann

Vice Reitora: Jane Fraga Tutikian

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretor: Luiz Carlos Pinto da Silva

Vice Diretora: Carla Schwengber ten Caten

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Coordenadora: Isabel Cristina Tessaro

Vice Coordenador: Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

### CIP - Catalogação na Publicação

da Silva, Alexandre Martins  
Influência do tipo de amido e aquecimento -  
convencional e ôhmico - sobre as propriedades de géis  
/ Alexandre Martins da Silva. -- 2019.  
90 f.

Orientadores: Lígia Damasceno Ferreira Marczak,  
Nilo Sérgio Medeiros Cardozo.

Coorientadora: Jordana Corralo Spada.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do  
Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre,  
BR-RS, 2019.

1. Amido. 2. Aquecimento Ôhmico. 3. Propriedades  
Reológicas. 4. Propriedades Funcionais. 5.  
Estabilidade Física. I. Marczak, Lígia Damasceno  
Ferreira, orient. II. Cardozo, Nilo Sérgio Medeiros,  
orient. III. Spada, Jordana Corralo, coorient. IV.  
Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Influência do tipo de amido e aquecimento - convencional e ôhmico - sobre as propriedades de géis* elaborada por Alexandre Martins da Silva, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Giovana Domeneghini Mercali

Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos - UFRGS

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Roberta Cruz Silveira Thys

Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos - UFRGS

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ruth Marlene Campomanes Santana

Escola de Engenharia - UFRGS



## AGRADECIMENTOS

Durante o meu percurso acadêmico, muitas pessoas e instituições foram fundamentais para que eu pudesse estar apto a receber o título de Mestre em Engenharia. Gostaria de iniciar os agradecimentos pela minha família, minha base. Minha mãe Taís Regina e minha tia Rejane foram de extrema importância na hora de me apoiar a fim de obter sucesso nessa trajetória. A elas, eu dedico meu amor e meu muito obrigado.

Queria agradecer também aos *stakeholders* desse projeto de pesquisa: à professora Ligia Marczak, que me orientou desde o início, quando eu estava um pouco perdido, até o fim dessa trajetória; ao professor Nilo Cardozo, principalmente pelos seus ensinamentos na área de reologia e de escrita de artigo; à professora Jordana Spada, que sem dúvidas, teve um papel extremamente fundamental para que hoje eu possa estar apresentando este trabalho; à pesquisadora Renata Daudt, pela sua ajuda tanto nos testes práticos quanto no compartilhamento de conhecimento; à aluna de graduação Laura Scherer, pelo esforço e dedicação durante esses 15 meses de Iniciação Científica (IC), espero ter contribuído para sua formação; e aos alunos de iniciação científica do LATEPA pela ajuda e colaboração nesse projeto.

Gostaria de agradecer àqueles que ajudaram realizando análises, disponibilizando laboratórios e/ou conhecimentos durante este percurso: ao professor Luiz Gutkoski, da UPF, pelas análises de RVA e textura; ao professor Alessandro Rios, pela disponibilização do Laboratório de Compostos Bioativos do ICTA para realização de análises físico-químicas; à professora Roberta Thys, pela disponibilidade em me esclarecer dúvidas sobre a matéria-prima; à equipe do LATEPA, pela ajuda em N (> 30) tarefas e trocas de conhecimento; às equipes do LATEP e LAFCA pela parceria; e aos técnicos da Central Analítica/DEQUI pelo apoio nas análises.

Por fim, considero importante agradecer às instituições financiadoras, como a CAPES e o CNPq, pela disponibilização de recursos, às alunas de mestrado que acompanhei durante minha época como IC, aos meus orientadores que me ensinaram a ter paixão pela pesquisa (professores Plinho, Erna, Rafael e Alessandro), aos amigos que fiz durante a graduação e a pós-graduação, e também aos que me acompanham de longa data.



## RESUMO

O amido é utilizado na indústria alimentícia como fonte nutricional e melhorador de propriedades físico-químicas, sendo aplicado para alterar ou controlar diversas características, como textura, aparência, umidade, consistência e estabilidade no armazenamento (vida útil). O objetivo geral do presente trabalho foi avaliar a influência do tipo de grânulo e do tratamento térmico nas propriedades dos géis. Para isso, o estudo foi dividido em duas partes: a primeira teve como objetivo específico caracterizar amostras comerciais de amidos nativo e modificado de milho e de féculas nativa e modificada de mandioca, e avaliar as propriedades dos seus géis obtidos através de aquecimento convencional (AC); a segunda parte teve como finalidade avaliar a utilização do aquecimento ôhmico (AO) como tecnologia alternativa ao AC e verificar sua influência sobre as propriedades físicas e reológicas de géis à base de amido nativo de milho e fécula nativa de mandioca. Na primeira parte, os amidos foram caracterizados quanto à sua composição físico-química (teor de amilose, umidade e cinzas), propriedades térmicas e de pasta. Além disso, as dispersões aquosas desses amidos foram aquecidas convencionalmente (90 °C/ 10 min) e ao final do processamento foram obtidos géis, em que a textura e as propriedades reológicas em regime estacionário foram avaliadas. Os grânulos de amido de milho apresentaram um maior teor de amilose, o que pode estar relacionado aos maiores valores de temperatura inicial de geleificação, viscosidade máxima de pasta e dureza. Com relação ao comportamento reológico em regime estacionário, todos os géis de amido apresentaram comportamento pseudoplástico, sendo que os dados encontrados ajustaram-se adequadamente ao modelo de Lei da Potência. Féculas nativa e modificada de mandioca apresentaram maiores valores de  $\mu_{max}$  em relação aos amidos nativo e modificado de milho devido à estrutura da amilopectina. Já os amidos e féculas adipados apresentaram maiores valores de viscosidade final em relação aos amidos e féculas nativos devido à ligação cruzada. Na segunda parte, as suspensões aquosas de amido e fécula foram submetidas ao AC e AO (90 °C / 10 min). Os géis resultantes foram avaliados quanto à sua estabilidade física [capacidade de retenção de água (CRA), índice de sedimentação (IS) e estabilidade aos ciclos de congelamento e descongelamento] e propriedades viscoelásticas. No que diz respeito ao uso do AO, pode-se concluir que, nas condições estudadas, ele não interferiu na estrutura dos géis de amido, uma vez que não houve diferença entre todas as propriedades analisadas quando comparados ao AC; apenas a fonte de amido (milho/mandioca) influenciou significativamente nos resultados. Os géis de fécula de mandioca apresentaram maior estabilidade em relação aos testes de CRA e IS. No entanto, quando a estabilidade aos ciclos de congelamento e descongelamento foi analisada, os géis de amido de milho apresentaram valores mais baixos de sinérese que os géis de mandioca, 20 % e 54%, respectivamente. Com relação aos testes reológicos em regime dinâmico (viscoelásticos), o gel de milho apresentou valores menores de  $\tan \delta$  (0,1), indicando uma estrutura forte do gel, diferentemente do gel de mandioca ( $\tan \delta \sim 1$ ) que mostrou uma estrutura do tipo gel fraco. Dependendo da fonte de amido, a propriedade reológica conhecida como parâmetro de qualidade ( $Q$ ) diferiu significativamente, sendo que o gel à base de amido de milho apresentou valores maiores que aqueles feitos com mandioca, corroborando com os resultados encontrados nos ciclos de congelamento e descongelamento.

Palavras-chave: Amido; Aquecimento Ôhmico; Propriedades Reológicas; Propriedades Funcionais; Estabilidade Física.



## ABSTRACT

Starch is used in food industries as a nutritional source for improving physical-chemical properties, such as texture, appearance, moisture, consistency and shelf life. The main objective of the present study was to verify the influence of granule type and thermal treatment in the properties of its gels. The study was divided into two parts: i) characterization of commercial samples of native and modified starches from maize and cassava sources and evaluation of the properties of their gels obtained through conventional heating (CH); ii) evaluation of the use of the ohmic heating (OH) as an alternative technology to the conventional heating and verification of its influence on the physical stability and rheological properties of native starch gels. In the first part, the starches were characterized according to their physicochemical composition (amylose, moisture and ash contents) and thermal and paste properties. In addition, aqueous dispersions of these starches were conventionally heated (90 °C/ 10 min) and the texture and steady-state rheological properties were evaluated. Maize starch granules presented a higher amylose content, which may be related to the higher values of onset temperature of gelatinization, paste viscosity, and hardness. Regarding the steady-state rheological behavior, all starch gels presented pseudoplastic behavior, and the data found were adequately adjusted to the Power Law model. Native and modified cassava starches showed higher  $\mu_{max}$  values compared to the native and modified maize starches. On the other hand, modified starches had higher values of final viscosity compared to the native starches due to crosslinking. In the second part, the aqueous suspensions of native starches were subjected to CH and OH at 90 °C. The resulting gels were evaluated for their physical stability [water holding capacity (WHC), sedimentation index (SI) and stability to freeze-thaw cycles] and viscoelastic properties. Within the conditions studied, the use of OH did not interfere in the structure of the starch gels, since the properties of the gels obtained by OH and CH were statistically equal; only the difference of starch source (maize and cassava) has significantly influenced the results. Cassava starch gels presented higher stability in relation to WHC and SI tests. However, when stability to freeze-thaw cycles was analyzed, maize starch gels presented lower values of syneresis than cassava gels, 20 %, and 54 %, respectively. Regarding the dynamic rheological tests, maize gel had lower values of  $\tan \delta$  (0.1), indicating a strong gel structure, unlike cassava gel ( $\tan \delta \sim 1$ ), which showed a gel-like structure weak. Depending on the starch source, the rheological quality parameter ( $Q$ ) differed significantly, with maize starch gel having higher values than those made with cassava, corroborating with the results found in the freezing and thawing cycles.

Keywords: Starch; Ohmic Heating; Rheological Properties; Functional Properties; Physical Stability.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema representativo das etapas do projeto de mestrado .....	3
Figura 2 – Fórmula estrutural das macromoléculas do amido.....	7
Figura 3 – Classificação e estrutura das cadeias de amilopectina .....	7
Figura 4 - Representação esquemática de diferentes níveis estruturais de grânulo de amido e o envolvimento de amilose e amilopectina.....	8
Figura 5 - Representação esquemática das transições de fases do amido durante a geleificação e a retrogradação.....	10
Figura 6 – Representação esquemática das modificações químicas realizadas no grânulo de amido nativo .....	14
Figura 7 – Termograma de uma dispersão de amido.....	15
Figura 8 – Viscoamilograma de uma dispersão de amido.....	17
Figura 9 – Curva típica de um texturômetro .....	18
Figura 10 – Classificação dos reômetros quanto à cinemática do escoamento .....	21
Figura 11 – Classificação reológica dos fluidos e tipos de desvio de comportamento Newtoniano.....	23
Figura 12 - Curva de escoamento para fluidos Newtonianos e não-Newtonianos.....	24
Figura 13 – Curvas de escoamento para fluidos dependentes do tempo. ....	25
Figura 14 – Variação dos módulos de armazenamento ( $G'$ ) e dissipação de energia ( $G''$ ) em função da deformação ou tensão a uma frequência constante.....	27
Figura 15 – Diagrama esquemático do princípio do aquecimento ôhmico .....	29
Figura 16 – Diagrama esquemático da configuração do AC e AO .....	36
Figura 17 – Aparato experimental.....	37
Figura 18 – Termogramas obtidos por calorimetria diferencial de varredura (DSC) das amostras de amido e fécula.....	44
Figura 19 – Viscoamilogramas obtidos através do RVA dos grânulos de amidos e féculas ...	46
Figura 20 – Curvas de viscosidade para os géis de amido de milho e fécula de mandioca submetidos ao AC.....	50
Figura 21 - Curvas de fluxo para os géis de amido de milho e fécula de mandioca submetidos ao AC.....	50
Figura 22 - Curvas de tixotropia para os géis de amido de milho submetidos ao AC .....	52
Figura 23 - Curvas de tixotropia para os géis de féculas de mandioca submetidos ao AC.....	52
Figura 24 – Curvas de Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) e Tensão (V) versus Tempo (min) dos géis	

processados.....	54
Figura 25 - Capacidade de Retenção de Água a 7 °C e 25 °C dos géis de amido de milho e fécula de mandioca nativos submetidos ao AC e AO.....	55
Figura 26 - Estabilidade aos ciclos de congelamento e descongelamento dos géis de amido de milho e de fécula de mandioca nativos submetidos ao AC e AO.....	56
Figura 27 - Varredura de frequência (1-100 rad.s <sup>-1</sup> ) dos géis de amido nativo de milho (A) e fécula nativa de mandioca (B) submetidos ao AC e AO.....	57
Figura 28 - Curva de calibração utilizada para a determinação do teor de amilose.....	71

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Variação do tamanho e forma dos grânulos de amidos de diferentes fontes botânicas.....	9
Tabela 2 – Tipos de modificações químicas realizadas no grânulo de amido nativo.....	13
Tabela 3 – Parâmetros térmicos de diferentes tipos de amido/fécula.....	16
Tabela 4 – Trabalhos sobre os efeitos do campo elétrico pulsado, campo elétrico induzido e aquecimento ôhmico nas propriedades físico-químicas de amidos.....	31
Tabela 5 – Parâmetros utilizados no AO.....	37
Tabela 6 – Composição físico-química dos amidos de milho nativo e modificado e féculas de mandioca nativa e modificada.....	42
Tabela 7 – Propriedades térmicas dos amidos de milho e féculas de mandioca nativos e modificados.....	44
Tabela 8 – Propriedades de pasta das suspensões de amido de milho e fécula de mandioca nativos e modificados.....	45
Tabela 9 – Propriedades de textura dos géis de amido de milho e fécula de mandioca nativos e modificados.....	48
Tabela 10 – Parâmetros estimados para os modelos de Lei da Potência e Herschel-Bulkley..	51
Tabela 11 – Condutividade elétrica das soluções de amido.....	53
Tabela 12 – Índice de sedimentação a 7 ° C e 25 ° C de géis de amido nativo de milho e mandioca submetidos ao AC e AO.....	55
Tabela 13 - Parâmetros reológicos dinâmicos de amidos nativos de milho e mandioca submetidos ao AC e AO.....	58

## LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- AC - Aquecimento convencional
- AO - Aquecimento ôhmico
- CRA – Capacidade de retenção de água
- $\dot{\gamma}$  – Taxa de cisalhamento ou taxa de deformação ( $s^{-1}$ )
- DP - Degree of polymerization ou grau de polimerização
- DSC – Differential scanning calorimetry ou calorimetria diferencial de varredura
- $\Delta H_{gel}$  – Variação de entálpica de geleificação (J/g)
- $\delta$  - Ângulo de perda
- $E$  - Campo elétrico (V/m)
- $\mathcal{E}$  – Erro percentual médio (%)
- $G'$  - Módulo de energia elástica armazenada ou módulo elástico (Pa)
- $G''$  - Módulo de energia elástica dissipada ou módulo viscoso (Pa)
- $GAP$  – Distância entre as geometrias utilizadas no reômetro rotacional
- $\eta$  – Viscosidade aparente (Pa)
- $I$  – Corrente elétrica que passa através da amostra (A)
- IS – Índice de Sedimentação
- $K$  – Índice de consistência (Pa.s)
- $\mu$  - Viscosidade Newtoniana (Pa)
- $n$  – Índice de comportamento de fluxo
- $Q$  - Fator de qualidade
- $R$  - Resistência elétrica (ohms)
- RVA – Rapid visco analyzer ou analisador rápido de viscosidade
- RVL - Região de viscoelasticidade linear
- $\sigma$  - Condutividade elétrica (S/m)
- $\tau$  – Tensão de cisalhamento (Pa)
- $\tau_0$  – Tensão mínima de escoamento do modelo de Herschel-Bulkley (Pa)
- $u'''$  - Taxa de geração de calor ( $W/m^3$ )
- $V$  – Tensão ou voltagem da corrente elétrica (V)
- $y_{exp}$  – Pontos observados experimentalmente
- $y_{pre}$  – Pontos preditos através da equação selecionada
- $\omega$  - Frequência angular (rad/s)



## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS.....</b>	<b>3</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	4
<b>CAPÍTULO 3 – REFERENCIAL TEÓRICO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>5</b>
3.1 AMIDO.....	5
<b>3.1.1 Fonte e estrutura.....</b>	<b>5</b>
<b>3.1.2 Fenômenos físicos .....</b>	<b>9</b>
<b>3.1.3 Amidos modificados .....</b>	<b>12</b>
3.2 PROPRIEDADES FUNCIONAIS .....	14
<b>3.2.1 Propriedades térmicas.....</b>	<b>14</b>
<b>3.2.2 Propriedades de pasta .....</b>	<b>16</b>
<b>3.2.3 Propriedades de textura .....</b>	<b>17</b>
<b>3.2.4 Propriedades funcionais e amidos modificados .....</b>	<b>19</b>
3.3 PROPRIEDADES REOLÓGICAS .....	20
<b>3.3.1 Reômetros.....</b>	<b>20</b>
<b>3.3.2 Comportamento reológico dos fluidos em estado estacionário .....</b>	<b>22</b>
<b>3.3.3 Comportamento reológico dos fluidos em estado oscilatório .....</b>	<b>26</b>
3.4 AQUECIMENTO ÔHMICO.....	27
<b>3.4.1 Conceitos e Princípios .....</b>	<b>27</b>
<b>3.4.2 Aplicação do aquecimento ôhmico em alimentos .....</b>	<b>29</b>
<b>3.4.3 Eletrotecnologias aplicadas ao processamento de amidos .....</b>	<b>30</b>
<b>CAPÍTULO 4 – MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>33</b>
4.1 MATÉRIA-PRIMA .....	33
4.2 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS GRÂNULOS DE AMIDO .....	33
4.3 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS .....	34
4.4 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE PASTA .....	35
4.5 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE TEXTURA .....	35
4.6 APARATO EXPERIMENTAL E TRATAMENTO TÉRMICO.....	36
4.7 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE FÍSICA .....	38
4.8 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO .....	39
<b>4.8.1 Comportamento reológico – Regime estacionário.....</b>	<b>39</b>
<b>4.8.2 Comportamento reológico – Regime oscilatório.....</b>	<b>39</b>
4.9 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	40

<b>CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>42</b>
5.1 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS GRÂNULOS DE AMIDO .....	42
5.2 PROPRIEDADES TÉRMICAS .....	43
5.3 PROPRIEDADES DE PASTA .....	45
5.4 PROPRIEDADES DE TEXTURA .....	48
5.5 PROPRIEDADES REOLÓGICAS – REGIME ESTACIONÁRIO .....	50
5.6 PERFIL DE AQUECIMENTO .....	53
5.7 ESTABILIDADE FÍSICA.....	54
5.8 PROPRIEDADES REOLÓGICAS – REGIME OSCILATÓRIO .....	57
<b>CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES .....</b>	<b>60</b>
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>61</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>62</b>

---

## CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

O amido tem sido muito utilizado pela indústria alimentícia como fonte nutricional e melhorador de propriedades físico-químicas, sendo aplicado para alterar ou controlar diversas características, como textura, aparência, umidade, consistência e estabilidade no armazenamento (vida útil). Dependendo do tipo, o amido pode ser utilizado como espessante em sopas, caldos, molhos de carne, sobremesas e pudins; nesse caso, uma alta viscosidade é desejável para usos industriais. Para tanto, é necessário que ocorra a geleificação do amido, que consiste num processo físico que possibilita o aumento em até 2,5 mil vezes da sua massa quando submetido ao aquecimento em excesso de água.

Durante o armazenamento de produtos à base de amido pode ocorrer o fenômeno conhecido como sinérese. A sinérese pode ser definida como a separação entre a matriz alimentícia, que pode ser um gel, pasta, ou emulsão, e a água presente na composição da formulação. Isto ocorre devido a um processo conhecido como retrogradação; para diminuir esse fenômeno indesejado e aumentar a vida útil dos produtos contendo amido como agente espessante, geralmente são utilizados amidos modificados que passaram por um processo físico e/ou químico para melhorar alguma de suas propriedades. No presente trabalho foram utilizados amidos e féculas modificados quimicamente através da ligação cruzada e da estabilização, a fim de comparar as propriedades dos seus géis com os obtidos a partir de amidos e féculas nativas, visto que há poucos trabalhos nesse sentido na literatura.

Para avaliar a qualidade dos géis de amido, são realizados testes funcionais, sendo que os mais utilizados são aqueles correspondentes às propriedades de pasta, textura, estabilidade física e propriedades reológicas. Dentre os ensaios citados, destaca-se a reologia que desempenha um papel importante no desenvolvimento de produtos alimentares, controle de qualidade, avaliação sensorial e projeto dos equipamentos de processo. Além disso, os parâmetros reológicos são utilizados como ferramentas analíticas para fornecer uma visão fundamental da organização estrutural dos alimentos. Neste trabalho foram conduzidos ensaios reológicos no regime estacionário e dinâmico com o intuito de se obter maior

## **Capítulo 1 - Introdução**

---

conhecimento da estrutura dos géis de amido tratados via aquecimento ôhmico (AO) e convencional (AC). No processo de aquecimento convencional, tem-se que a geleificação do amido é geralmente baseada na transferência de calor por condução que é promovida por gradientes de temperatura, o que pode levar à heterogeneidade térmica durante o processamento. Consequentemente, alguns grânulos podem não inchar completamente, afetando a textura final do produto. Nesse sentido, as eletrotécnicas representam uma alternativa interessante, pois permitem aquecimento uniforme e, portanto, geleificação mais homogênea. Além disso, são consideradas ecologicamente corretas porque diminuem o uso de água necessário como fluido trocador de calor em comparação ao processo de AC.

Dentre as eletrotécnicas, destaca-se o aquecimento ôhmico, também conhecido como aquecimento Joule, aquecimento eletrocondutor ou aquecimento elétrico. O AO é uma tecnologia que consiste na passagem de corrente elétrica alternada através de um alimento com o objetivo principal de aquecê-lo pela geração interna de energia. Devido à resistência interna dos alimentos, a energia elétrica é transformada em térmica, pelo efeito Joule, promovendo um aumento de temperatura. De acordo com a literatura, sua eficiência energética pode ser acima de 90 % e, em comparação com outros processos térmicos convencionais, que pode levar a uma economia de energia de até 70 %. Com relação às vantagens do AO em relação aos géis de amido, ele pode levar a uma modificação das funcionalidades de suas propriedades físicas, funcionais e reológicas. Essa melhoria depende dos parâmetros do processo (intensidade do campo elétrico, taxa de aquecimento, temperatura e tempo do processo) e das propriedades do amido (fonte, composição e estrutura). Entretanto, têm-se poucos estudos publicados a cerca da utilização do AO no processamento de géis de amido.

Diante dessas considerações, estudou-se, como objetivo principal, a influência tanto do tipo de amido (fonte e modificação) quanto do tipo de tratamento térmico (convencional ou ôhmico) nas propriedades de seus géis. O presente trabalho está separado em 7 capítulos: o capítulo 3 - referencial teórico e revisão bibliográfica - onde há uma revisão das matérias-primas, bem como dos fenômenos físicos e modificações químicas que podem ocorrer no amido; o capítulo 4 - material e métodos - que contém a caracterização dos amidos através de análises físicas, térmicas, funcionais e reológicas, além do detalhamento do processamento aplicado bem como o aparato experimental utilizado e as análises dos produtos finais; o capítulo 5 - apresentação e discussão dos resultados - correlacionando-os de acordo com o esquema apresentado nos objetivos; e os capítulos 6 e 7 que apresentam as conclusões e as referências bibliográficas.

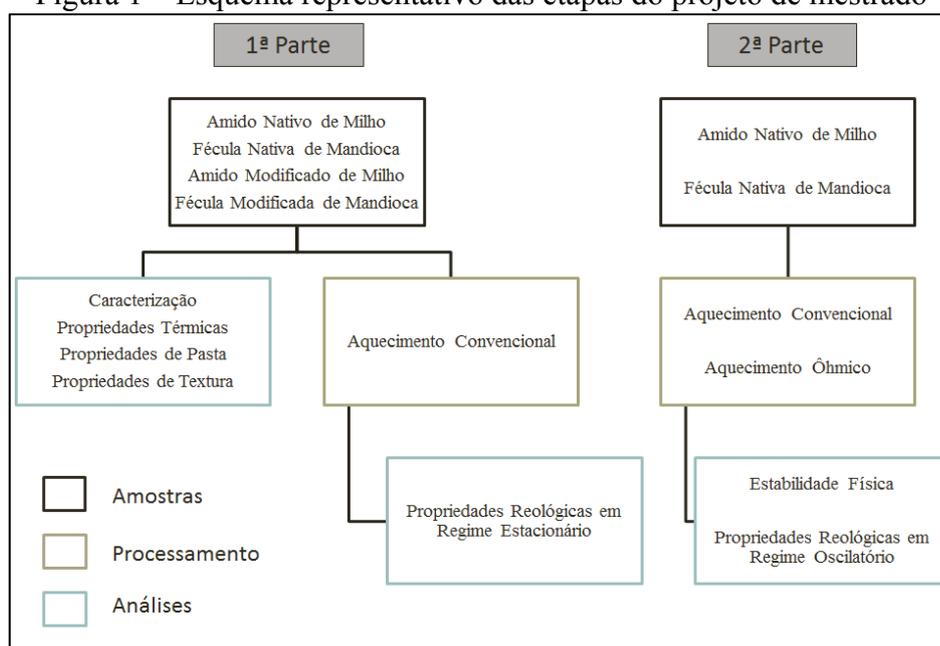
---

## CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do presente trabalho foi avaliar a influência do tipo de amido (nativo ou modificado, milho ou mandioca) e de aquecimento [convencional (AC) ou ôhmico (AO)] nas propriedades de géis. Esse trabalho foi dividido em duas partes: a primeira teve como objetivo principal caracterizar os grânulos de amidos nativo e modificado de milho e féculas nativa e modificada de mandioca, assim como avaliar as propriedades dos seus géis produzidos por AC; na segunda parte, objetivou avaliar a influência dos efeitos não térmicos do AO como tecnologia alternativa ao AC sobre a estabilidade física e propriedades reológicas de géis à base de amido nativo de milho e fécula nativa de mandioca. Para melhor ilustrar o desenvolvimento do trabalho, está apresentado na Figura 1, um fluxograma das etapas executadas no presente trabalho.

Figura 1 – Esquema representativo das etapas do projeto de mestrado



### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A partir do objetivo geral, têm-se os seguintes objetivos específicos:

i) caracterizar os grânulos e géis de amido de milho e fécula de mandioca, nativos e modificados, quanto às suas propriedades físico-químicas, térmicas, de pasta, de textura e reológicas;

ii) verificar as propriedades funcionais dos géis de amido e fécula, nativos e modificados e correlacionar com as propriedades dos grânulos;

iii) verificar a estabilidade física dos géis de amido e fécula nativos, submetidos ao aquecimento convencional e ôhmico, através de testes de capacidade de retenção de água e ciclos de congelamento e descongelamento;

iv) caracterizar o comportamento reológico em estado estacionário dos géis de amido e féculas nativos e modificados processados convencionalmente;

v) caracterizar o comportamento reológico em estado oscilatório dos géis de amido e de féculas nativos processados convencional e ohmicamente.

---

## CAPÍTULO 3 – REFERENCIAL TEÓRICO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No presente capítulo serão abordados os seguintes tópicos: uma revisão das características e dos fenômenos que ocorrem em amidos; um resumo sobre a reologia, seus equipamentos e testes; e uma descrição sobre a tecnologia emergente conhecida como aquecimento ôhmico e sua aplicação em amidos.

### 3.1 AMIDO

Nesta seção serão discutidos as fontes de amido utilizados neste trabalho, além da sua composição estrutural, fenômenos físicos e modificações químicas realizadas na sua estrutura a fim de melhorar suas propriedades funcionais.

#### 3.1.1 Fonte e estrutura

A maioria dos amidos nativos utilizados na indústria alimentícia é derivada de cereais (trigo, milho, arroz, cevada), tubérculos (batata) e raízes (mandioca). Amidos provenientes de tubérculos, raízes e rizomas recebem a denominação de fécula (MOORTHY, 2004).

Dentre as principais fontes de amido cultivadas mundialmente, destacam-se o milho e a mandioca; 37% da produção mundial de milho, cultivado em regiões de clima temperado, são provenientes dos Estados Unidos, sendo o Brasil o 3º maior produtor de milho em 2016. Cabe ressaltar que na América do Sul a variedade de milho mais encontrada é a *Zea mays indurata* (FORMIGONI, 2016).

Já a mandioca, cultivada em uma faixa tropical estreita perto da linha do Equador, pertence à família das *Euphorbiaceae* e é classificada como *Manihot esculenta, utilíssima* ou *aipi* (ALMEIDA, 2009). Quanto à produção, o Brasil destaca-se como um dos principais produtores, ficando em 4º lugar em 2017 (GROXKO, 2017).

O amido é um polissacarídeo essencialmente constituído pelos biopolímeros amilose e

### **Capítulo 3 – Referencial Teórico e Revisão Bibliográfica**

---

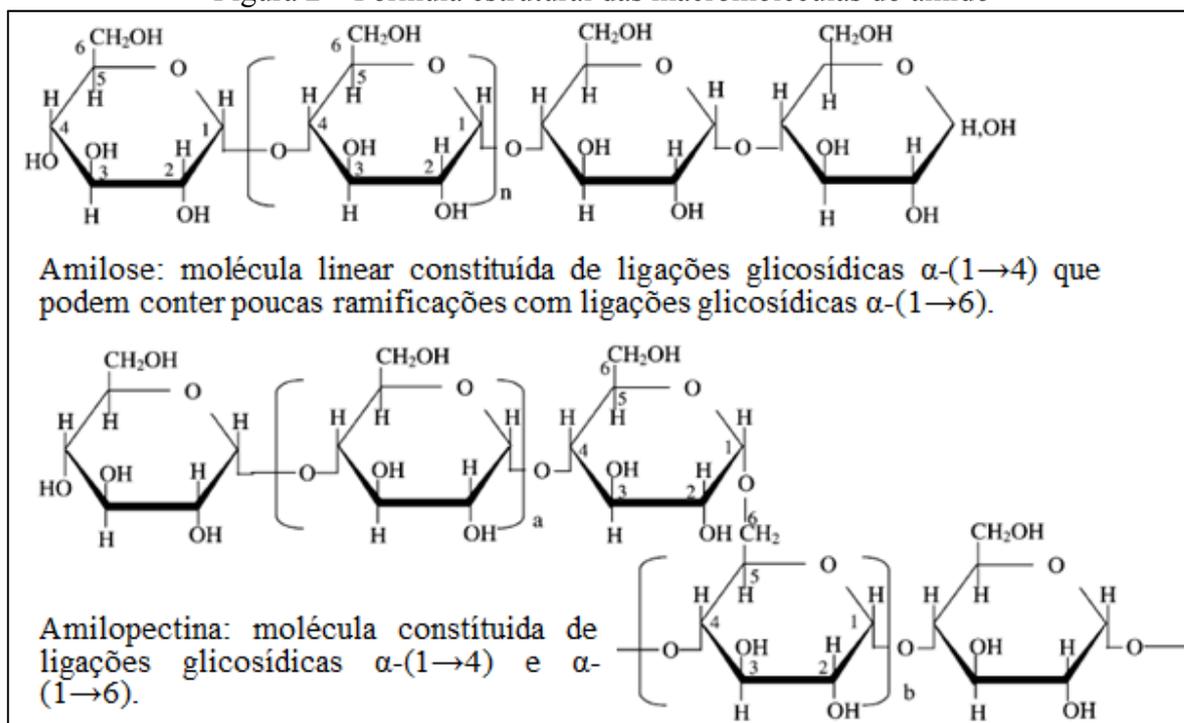
amilopectina. A amilose, parcialmente solúvel em água, corresponde entre 20 a 30 % da massa molar dos grânulos de amido, enquanto que a amilopectina, insolúvel em água, corresponde de 70 a 80 % da massa molar. Apesar da amilopectina ser insolúvel em água fria, ela possui a propriedade de inchar na fase aquosa para produzir suspensão quando submetida a altas temperaturas (TESTER; KARKALAS, 2012).

A amilose é definida como uma molécula linear de ligações intramoleculares  $\alpha$ -(1→4) entre unidades de  $\alpha$ -D-glicopiranosil (Figura 2), podendo apresentar algumas poucas ramificações, com ligações  $\alpha$ -(1→6), que estão separadas por distâncias tais que permitam que essas moléculas ajam como essencialmente lineares, não alterando significativamente suas características como massa molar e capacidade de se complexar com o iodo, álcoois ou lipídios (BULÉON et al., 1998). Essa molécula possui conformação helicoidal devido às cadeias de  $\alpha$ -D-glicose que costumam enrolar-se em espiral, constituindo uma estrutura na qual a hélice é formada por ligações de hidrogênio ente os grupos hidroxilas. Seu interior apresenta caráter hidrofóbico e seu exterior caráter hidrofílico devido aos grupos hidroxilas (PEAT; THOMAS; WHELAN, 1952).

Por outro lado, a amilopectina é formada através de resíduos de cadeia de  $\alpha$ -D-glicopiranosil unidas por ligações intramoleculares  $\alpha$ -(1→4) e  $\alpha$ -(1→6) (Figura 2), essa última correspondendo de 5 a 6 % do número total de ligações (BULÉON et al., 1998). As proporções dessas moléculas diferem em relação às fontes vegetais, às variedades de uma mesma espécie e, mesmo numa mesma variedade, de acordo com o grau de maturação da planta (TESTER; KARKALAS, 2012).

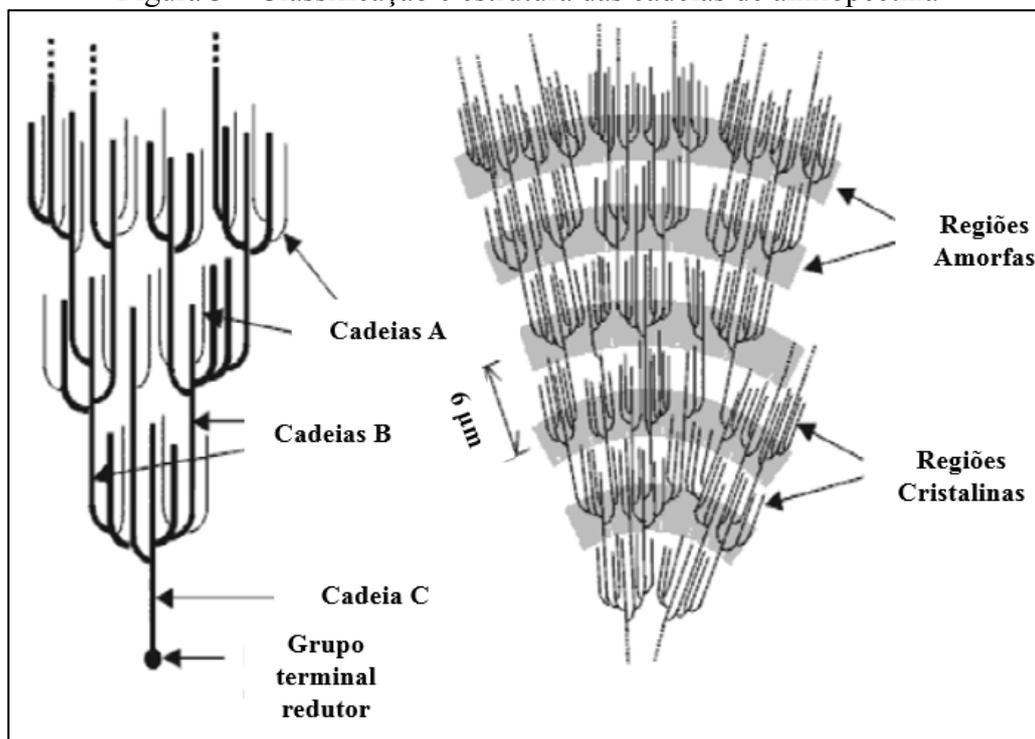
A amilopectina apresenta-se em forma de uma cadeia principal (cadeia C), que carrega o grupo redutor da molécula e numerosas cadeiras ramificadas denominadas cadeias A e B, definido por Peat, Thomas e Whelan (1952), conforme Figura 3. O tipo A é composto por uma cadeia não redutora de glicoses unidas por ligações  $\alpha$ -(1→4) sem ramificações, sendo unida a uma cadeia tipo B por meio de ligações  $\alpha$ -(1→6). As cadeias do tipo B são compostas por glicoses ligadas em  $\alpha$ -(1→4) e  $\alpha$ -(1→6), contendo uma ou várias cadeias tipo A e podem conter cadeias tipo B unidas por meio de um grupo hidroxila primário. A cadeia C é única em uma molécula de amilopectina, sendo composta por ligações  $\alpha$ -(1→4) e  $\alpha$ -(1→6), com grupamento terminal redutor (BULÉON et al., 1998; DENARDIN; SILVA, 2009; PEAT; THOMAS; WHELAN, 1952).

Figura 2 – Fórmula estrutural das macromoléculas do amido



Fonte: adaptado de Tester e Karkalas (2012).

Figura 3 – Classificação e estrutura das cadeias de amilopectina



Fonte: adaptado de Denardin e Silva (2009).

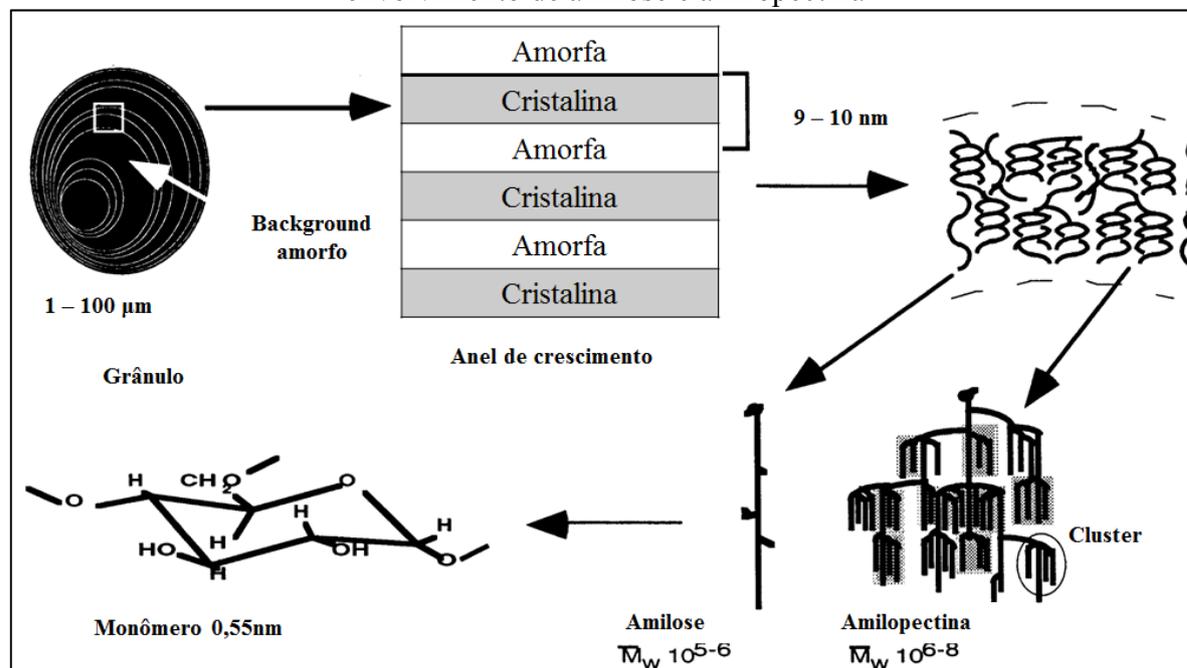
Essas macromoléculas apresentam ainda ligações intermoleculares, conhecidas como ligações de hidrogênio, formando zonas cristalinas radialmente orientadas. Entre essas zonas cristalinas existem zonas amorfas onde as moléculas não têm uma orientação particular. As

### Capítulo 3 – Referencial Teórico e Revisão Bibliográfica

áreas cristalinas têm a função de manter a estrutura do grânulo e controlar seu comportamento na água, sendo responsáveis pela limitação da absorção de água (BULÉON et al., 1998).

A organização estrutural do amido depende principalmente da fonte do amido, sendo que a representação mais aceitável está mostrada na Figura 4, onde diferentes níveis estruturais coexistem dentro dos grânulos de amido. Nela, é possível ver a faixa de tamanho das estruturas, a variação de conformação das biomoléculas, a estrutura das macromoléculas com suas massas molares médias e o tamanho de um monômero de glicose (BULÉON et al., 1998).

Figura 4 - Representação esquemática de diferentes níveis estruturais de grânulo de amido e o envolvimento de amilose e amilopectina



Fonte: adaptado de Buléon et al. (1998).

O amido pode ser classificado de acordo com a estrutura dos seus cristais: os amidos de cereais, conhecido como tipo A; os amidos de tubérculos, chamado por tipo B; e os amidos provenientes de legumes, denominado tipo C. É sabido que amidos do tipo C consistem numa mistura entre amidos dos tipos A e B (ELIASSON, 2004), sendo importante que não se confunda a denominação dada às cadeias da amilopectina e os tipos de amido.

Além da composição, a origem botânica reflete as características microscópicas do grânulo como variações no tamanho ( $1-100 \mu\text{m}$  de diâmetro), forma (esférica, lenticular, poligonal), distribuição da forma (uni ou bimodal) e tipo de associação (individual ou composta) como pode ser observado na Tabela 1 (CEREDA et al., 2001).

Vários autores reportaram diferentes teores de amilose para uma mesma espécie

### Capítulo 3 – Referencial Teórico e Revisão Bibliográfica

botânica, provavelmente devido a diferenças nas espécies, locais de cultivo, assim como as épocas de colheita (MOORTHY, 2004; SALGADO et al., 2005). Os grânulos de amido podem conter componentes minoritários, como água livre (representando o teor de umidade das amostras), minerais (cinzas), fibras, ácidos graxos livres e fosfolipídios (lipídios) (ZHU, 2015).

Tabela 1 - Variação do tamanho e forma dos grânulos de amidos de diferentes fontes botânicas

Origem do amido/fécula	Tamanho médio ( $\mu\text{m}$ )	Forma
Milho normal	5 - 30	Poliédrico e arredondado
Milho ceroso	5 - 30	
Milho com alto teor de amilose	5 - 25	
Mandioca	4 - 35	Redondo ou oval
Batata	5 - 100	Oval alargado
Trigo	1 - 45	Esférica
Arroz	3 - 8	Composto Esférico Poligonal
Ervilha	20 - 50	Oval

Fonte: adaptado de Buléon et al. (1998).

#### 3.1.2 Fenômenos físicos

Na indústria de alimentos, o amido é geralmente utilizado como agente espessante, geleificante, estabilizante, emulsificante, encapsulante e substituto de gordura. Para atingir todas essas funcionalidades, os grânulos de amido passam por alguns fenômenos físicos, citados a seguir: geleificação, que corresponde à perda da estrutura semicristalina, passando para um estado amorfo; a formação de pasta, que ocorre quando a dispersão aquosa de amido é submetida ao aquecimento, desenvolvendo assim um aumento na sua viscosidade; a formação do gel, em que ocorre a formação de uma rede estruturada (SJOO; NILSSON, 2017). Além desses fenômenos citados, têm-se os considerados indesejados, como a retrogração e a sinérese. A retrogração consiste na recristalização das cadeias de amilose e amilopectina e a sinérese representa a expulsão da água da matriz amilácea.

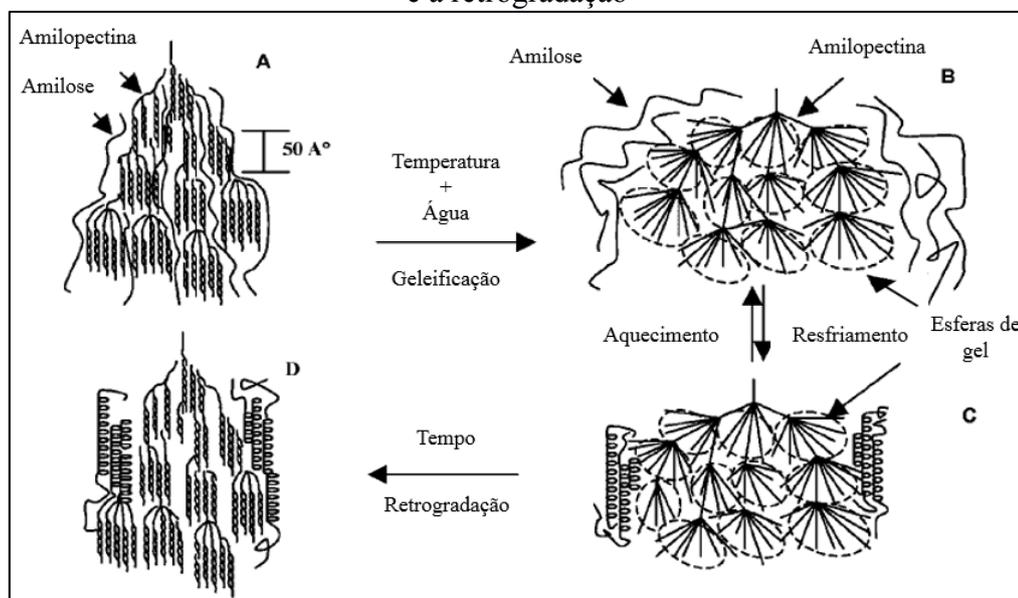
O grânulo de amido, quando em excesso de água ( $> 60\% \text{ m/m}$ ), tende a inchar devido à presença da amilose e da amilopectina em sua composição. Quando aquecido, esse grânulo começa uma irreversível transição térmica, conhecida por gelatinização ou geleificação. Durante essa fase é possível observar a perda de cristalinidade, o inchaço do grânulo e a lixiviação da amilose para fora do grânulo (GEMACON TECH, 2015).

É importante ressaltar que a presença de agentes químicos pode alterar a faixa de

### Capítulo 3 – Referencial Teórico e Revisão Bibliográfica

temperatura de geleificação e da dispersão aquosa de amido e a taxa de retrogradação do gel de amido. Chiotelli; Pilosio e Le Meste (2002) estudaram o efeito da adição de cloreto de sódio na geleificação e propriedades reológicas de amidos de trigo e batata. Eles concluíram que a geleificação do amido em solução salina é controlada por uma interação de fatores - ou seja, interações água-soluto e polímero-soluto. O efeito do sal na água envolve principalmente o abaixamento da atividade da água, a diminuição do volume livre do sistema sal-água e os efeitos específicos dos íons na estrutura da dispersão. Já Baker e Rayas-Duarte (1998), que estudaram a estabilidade de géis de amido de amaranto frente aos ciclos de congelamento e descongelamento e os efeitos da adição de sal e açúcares nesse sistema, verificaram que o efeito dos níveis de açúcar na estabilidade de congelação-descongelação do amido de amaranto não foi linear (a estabilidade de congelação-descongelação não aumentou à medida que os níveis de açúcar aumentaram) e os resultados do estudo dos efeitos do sal adicionado foram completamente opostos entre os tipos de métodos estudados para verificar a taxa de retrogradação (*DSC* e estabilidade aos ciclos de congelamento e descongelamento). A Figura 5 mostra uma representação esquemática da transição de fase do amido durante a geleificação e a retrogradação.

Figura 5 - Representação esquemática das transições de fases do amido durante a geleificação e a retrogradação



Fonte: adaptado de Yu e Christie (2005).

Na fase inicial, denominada fase A, as macromoléculas amilose e amilopectina encontram-se inicialmente em um emaranhado dentro do grânulo de amido. Já na fase subsequente, denominada fase B, ocorre a separação entre essas macromoléculas. Pesquisas

### **Capítulo 3 – Referencial Teórico e Revisão Bibliográfica**

---

anteriores sobre suspensão de amido mostraram que amilose e amilopectina foram parcialmente separadas durante a geleificação porque são incompatíveis (DICKINSON; WALSTRA, 1993). A geleificação consiste no fenômeno que ocorre entre as fases A e B, como pode ser observado acima.

Devido à separação, a amilose pode ser parcialmente lixiviada do grânulo. A estrutura cristalina de dupla hélice, formada por cadeias ramificadas curtas da amilopectina, é desfeita durante a geleificação. No entanto, essas cadeias ramificadas ainda permanecem em um padrão regular; Yu e Christie (2005) denominaram esses padrões de esferas de gel. Uma esfera de gel contém cadeias ramificadas (cadeias C) da mesma cadeia secundária da amilopectina (cadeia B).

Após o resfriamento (fase C) e subsequente estocagem (fase D), as cadeias de amilopectina voltam a sua forma inicial, devido à memória que elas contêm. As cadeias de amilose ficam na periferia do grânulo, fazendo com que haja uma maior interação intermolecular entre cadeias de amilose de outros grânulos, formando assim uma estrutura de gel mais firme.

A retrogradação é o fenômeno que ocorre quando a dispersão de amido geleificado é resfriada e as moléculas de amilose e amilopectina se reassociam formando zonas cristalinas. Esta transformação pode ser acompanhada da expulsão de água das moléculas, fenômeno conhecido por sinérese. Esse fenômeno é encontrado em géis de amido envelhecidos, refrigerados e/ou congelados (HOOD et al., 1988). Ela varia de acordo com diversos fatores, como: temperatura e tempo de armazenamento, pH, fonte de amido, presença de outros componentes (lipídios, eletrólitos e açúcares) e condições de processamento.

Sabe-se, por exemplo, que a repetição de ciclos de congelamento-descongelamento acelera drasticamente a retrogradação e a sinérese. Cristais de gelo formados durante o processo de congelamento danificam a estrutura do produto, alterando sua textura, e conseqüentemente, a aceitabilidade e a digestibilidade dos alimentos congelados (ELIASSON, 2004).

Outro parâmetro importante na avaliação da retrogradação é o teor de amilose e amilopectina. A amilose passa por retrogradação com mais rapidez que a amilopectina. Além da razão entre amilose e amilopectina, a taxa de retrogradação depende de muitas variáveis, como a estrutura das moléculas de amilose e de amilopectina (comprimento e ramificação das cadeias), a qual é determinada pela origem botânica do amido, temperatura, concentração e presença de outros ingredientes, principalmente surfactantes e sais (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010).

### 3.1.3 Amidos modificados

Os amidos na forma nativa têm uso limitado na indústria alimentícia. Devido a isso, geralmente, o amido é modificado a partir de processos físicos, químicos ou enzimáticos, a fim de atender às diferentes demandas do mercado que necessitam de ingredientes mais complexos para elaboração do produto final. Assim, é possível incrementar ou inibir características originais do grânulo, adequando-os a aplicações específicas, tais como promover espessamento, melhorar retenção, aumentar estabilidade, melhorar sensação ao paladar, geleificar, dispersar ou conferir brilho ou opacidade.

As modificações químicas de amido são um meio de alterar a estrutura e afetar a ligação de hidrogênio de forma controlável para aprimorar e ampliar suas aplicações. As alterações ocorrem ao nível molecular, com pouca ou nenhuma alteração ocorrendo na aparência superficial do grânulo. Portanto, a origem do amido pode ainda ser identificada microscopicamente: é possível observar através da Tabela 2 e da Figura 6 as modificações químicas mais utilizadas. No presente trabalho, foram adquiridos amidos modificados quimicamente por meio de duas alterações: ligação cruzada e estabilização.

A modificação através da reação de ligação cruzada, ou *cross-linking*, tem por finalidade o controle da textura, além de conferir tolerância ao aquecimento, acidez e agitação mecânica. As ligações provenientes dessa modificação podem ser consideradas pontos de solda no grânulo em posições aleatórias, reforçando ligações de hidrogênio e inibindo seu intumescimento. Quanto maior o nível de ligações cruzadas, mais tolerante o amido se torna à acidez e menos propenso à perda de viscosidade. Elas inibem o intumescimento do grânulo, ao passo que altas temperaturas, com prolongados períodos de aquecimento, altas concentrações de íons de hidrogênio e altas concentrações de energia tendem a romper as ligações de hidrogênio e intensificar a expansão do grânulo. Os agentes mais empregados nessas reações são fosfatos e o ácido adípico. Contudo, o amido deve ser selecionado com um nível suficiente de ligações cruzadas que suporte condições químicas e físicas extremas, além de proporcionar viscosidade máxima (ALMEIDA, 2009).

### Capítulo 3 – Referencial Teórico e Revisão Bibliográfica

Tabela 2 – Tipos de modificações químicas realizadas no grânulo de amido nativo.

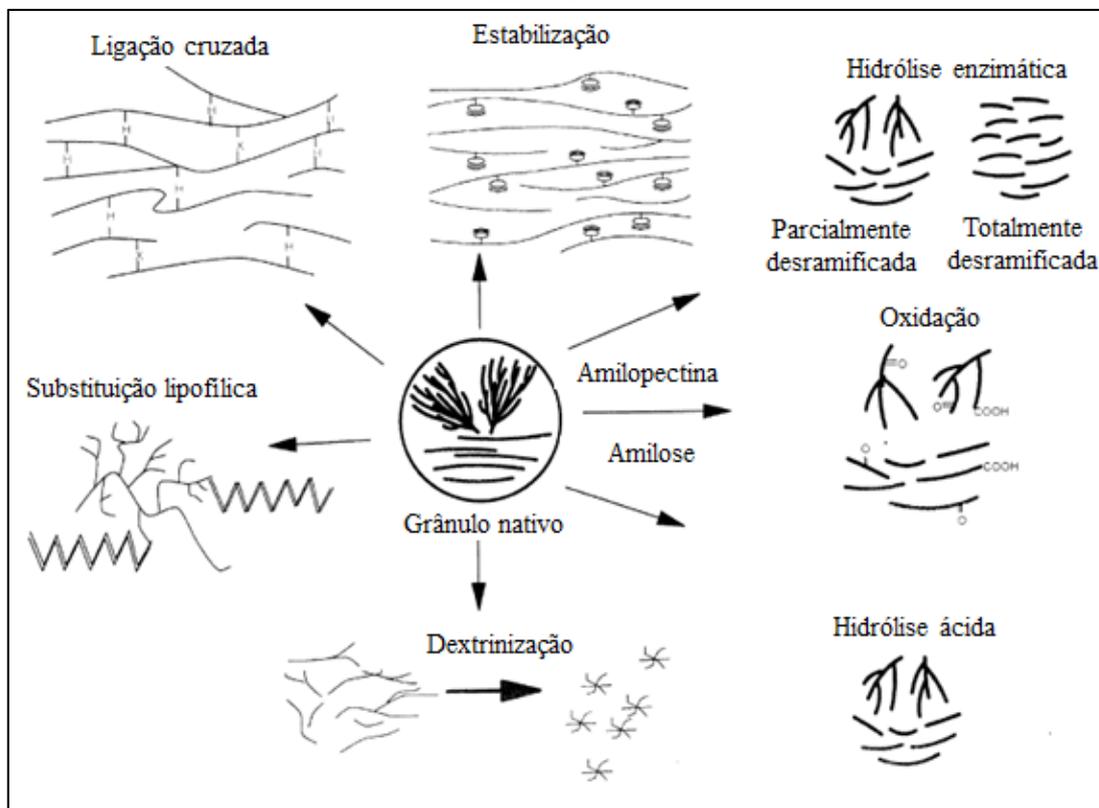
<b>Tipo de modificação</b>	<b>Objetivos</b>	<b>Benefícios</b>	<b>Usos em alimentos</b>
Ligação cruzada	Aumentar a força do grânulo e retardar seu inchaço.	Aumento da tolerância ao calor, ácido e cisalhamento.	Molhos engarrafados e sopas esterilizadas
Estabilização	Prevenir encolhimento do grânulo e promover sua estabilidade em baixas temperaturas.	Aumento da estabilidade frente à variação de temperatura e facilidade no cozimento em sistemas com alto teor de sólidos.	Alimentos congelados e produtos lácteos.
Dextrinização	Rearranjar a estrutura molecular a fim de promover uma baixa viscosidade e aumento da solubilidade.	Aplicação com maior facilidade de altas doses se comparado ao amido nativo.	Produtos de confeitaria. <i>Snacks</i> fritos.
Hidrólise enzimática	Produzir uma variação na viscosidade, força do gel com termoreversibilidade e doçura.	Contribui na textura e reologia do produto final.	Substituintes de gordura.
Hidrólise ácida	Baixar a viscosidade e aumentar a força de gel.	Aumenta propriedades de textura em altas concentrações de amido.	Gomas, geleias e pastilhas.
Oxidação	Introduzir grupos carboxílicos a fim de aumentar a limpidez e reduzir a retrogradação de pastas de amido cozida.	Aumento da adesão de coberturas e criação de géis estáveis.	Carne bovina, aves e peixes.
Substituição lipofílica	Introduzir grupos lipofílicos.	Estabilização de emulsões em produtos contendo gorduras.	Bebidas e molhos para salada.

Fonte: adaptado de Eliasson (2004).

A estabilização, chamada também de substituição, é responsável por prevenir a geleificação e a sinérese, mantendo a textura. Essa substituição ocorre através da adição de grupos aniônicos que são dispersos através do grânulo com a finalidade de bloquear a associação molecular através da repulsão iônica. O resultado dessa modificação gera amidos estabilizados, os quais produzirão géis que suportarão diversos ciclos de refrigeração (congelamento/descongelamento) antes que a sinérese ocorra. Os reagentes químicos normalmente empregados para esse tipo de modificação são o anidrido succínico, anidrido acético e óxido de propileno. Quando o anidrido succínico ou anidrido 1-octenilsuccínico são usados como reagentes para a substituição, a parte hidrofílica do amido combina-se com a fração hidrofóbica, resultando em polímeros com propriedades emulsificantes (ALMEIDA, 2009). Segundo Damodaran; Parkin e Fennema (2010) existem 4 tipos de amidos estabilizados: amidos hidroxipropílicos; acetatos de amido; octenilsuccinatos de amido; e

fosfato de monoamidos.

Figura 6 – Representação esquemática das modificações químicas realizadas no grânulo de amido nativo



Fonte: adaptado de Hill (2005).

Os amidos modificados utilizados no presente trabalho foram duplamente modificados (quimicamente), passando através de um processo conhecido como acetilado de diamido adipado. Segundo Damodaran; Parkin e Fennema (2010), amidos que tenham sofrido essa dupla modificação possuem menores temperaturas de geleificação e de pasta, e produzem géis com maior viscosidade, além de apresentar as vantagens individuais de cada modificação supracitadas. Foram escolhidos amidos alterados com esses tipos de modificação a fim de utilizar futuramente em alimentos que sofram processamentos térmicos severos e sejam armazenados a baixas temperaturas, como produtos lácteos e preparados de fruta.

## 3.2 PROPRIEDADES FUNCIONAIS

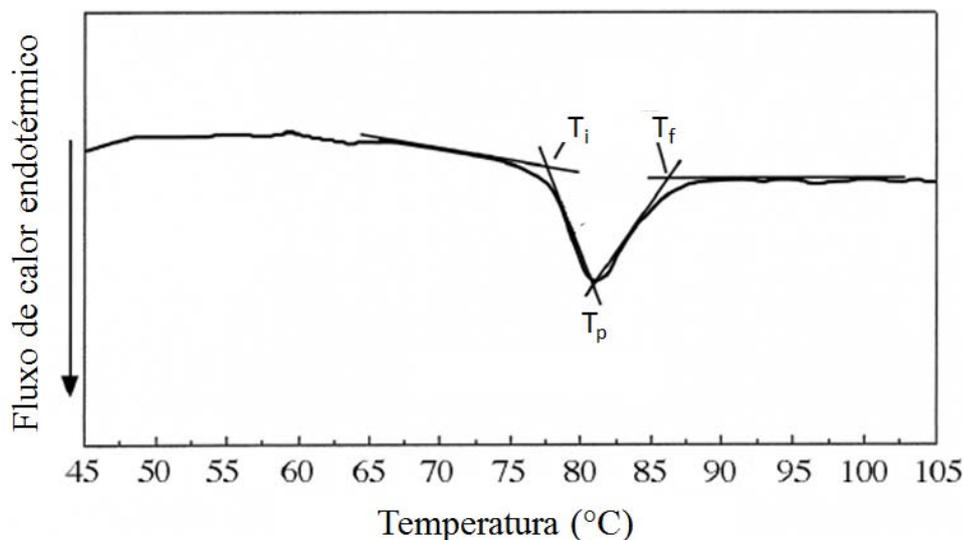
### 3.2.1 Propriedades térmicas

As propriedades funcionais que serão discutidas na presente seção são: propriedades

térmicas; propriedades de pasta; propriedades de textura; e uma revisão bibliográfica dessas propriedades em amidos nativos e modificados, sobretudo em amidos duplamente modificados semelhantes aos citados nesse trabalho.

As propriedades térmicas dos grânulos de amidos são geralmente encontradas através de técnicas calorimétricas. A Calorimetria Diferencial de Varredura ou, em inglês, *Differential Scanning Calorimetry* (DSC), é uma técnica que mede o calor absorvido (reações endotérmicas) ou liberado (reações exotérmicas) de acordo com a faixa de temperatura. No caso do amido, ela pode identificar a faixa de temperatura requerida para que ocorram os processos de geleificação e retrogradação. As propriedades térmicas que são informadas através de um termograma, apresentadas na Figura 7, incluem as temperaturas: inicial ( $T_i$ ); de pico ( $T_p$ ); e final de geleificação ( $T_f$ ), além da variação entálpica de geleificação ( $\Delta H_{gel}$ ) (ELIASSON, 2004).

Figura 7 – Termograma de uma dispersão de amido



Fonte: adaptado de Hill (2005).

Sabe-se que os parâmetros provenientes do termograma são influenciados pela estrutura molecular da região cristalina do amido, principalmente pelas cadeias curtas da amilopectina, classificadas como tipo A e que apresentam grau de polimerização entre 6 e 15 (*Degree of Polymerization*,  $DP = 6 - 15$ ). Segundo Jane et al. (1999), o comprimento lateral da cadeia da amilopectina também influencia diretamente na temperatura de geleificação, variação entálpica e propriedades de pasta, sendo que a faixa de temperatura de geleificação ( $\Delta T_{gel}$ ) se eleva de acordo com o aumento do comprimento da cadeia ramificada.

Contudo, as propriedades térmicas não dependem somente dessa estrutura, mas

também do tamanho dos grânulos, bem como do teor de amilose/amilopectina e a fonte de amido (WEBER; QUEIROZ; CHANG, 2009). A Tabela 3 apresenta os parâmetros térmicos encontrados para diferentes fontes de amido.

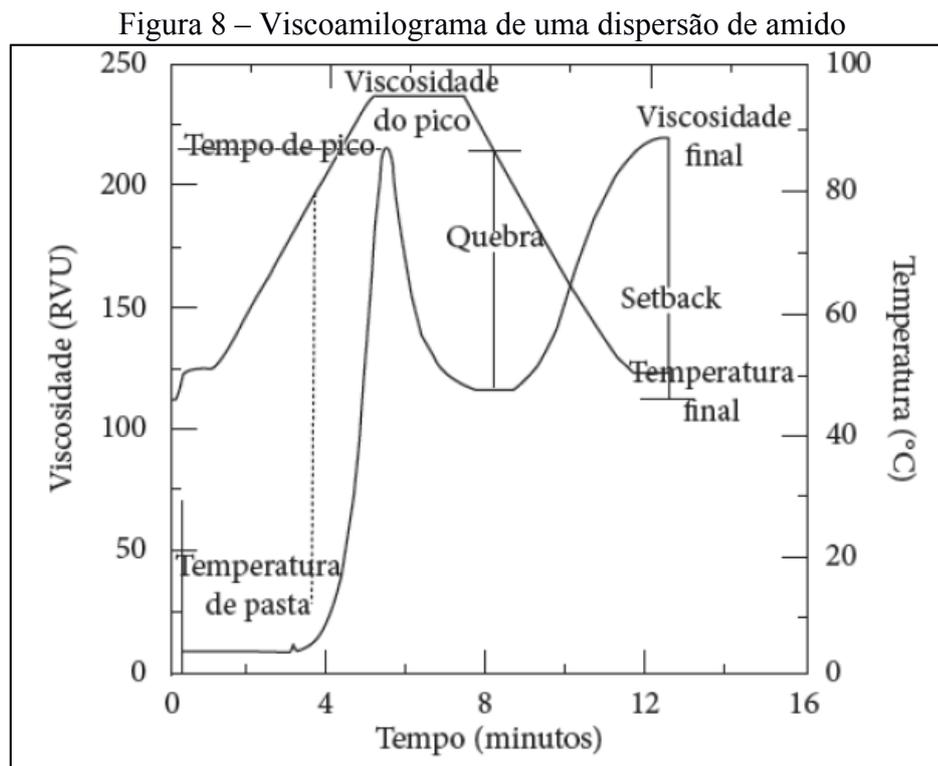
Tabela 3 – Parâmetros térmicos de diferentes tipos de amido/fécula

Fonte	$T_i - T_f$ (°C)	$\Delta H_{gel}$ (J/g)	Referência
Mandioca	65 – 77	12 – 15	Eliasson (2004)
Batata doce	65 - 84	12,9	
Quinoa	59 – 71	1,7	
Milho normal	64 - 75	12,3	Jane et al. (1999)
Milho ceroso	64 - 75	15,4	
Arroz	70 - 80	13,2	
Trigo	57 - 66	10,7	

#### 3.2.2 Propriedades de pasta

A viscosidade do amido é muitas vezes determinada por meio de análises das curvas de viscosidade, denominados viscoamilogramas, que são obtidos através de um equipamento chamado Analisador Rápido de Viscosidade ou em inglês, *Rapid Visco-Analyzer* (RVA). As propriedades de pastas, obtidas através do RVA, são: temperatura da pasta ( $T_{pasta}$ ); viscosidade máxima da amostra (viscosidade de pico,  $\mu_{max}$ ); quebra ou *breakdown*; viscosidade final ( $\mu_f$ ); tendência à retrogradação ou *setback*; e o tempo de duração do primeiro pico. A Figura 8 apresenta um viscoamilograma de uma dispersão de amido, indicando as propriedades que são obtidas a partir desta análise.

Tanto a viscosidade de pico quanto a viscosidade final de pasta são importantes na avaliação da qualidade do amido, sendo que a fluidez da pasta pode interferir nos equipamentos a serem dimensionados em uma linha de produção. Maiores valores de viscosidade necessitam de equipamentos com maior potência para processamento do alimento. A quebra ou *breakdown* representa a resistência do amido à agitação mecânica, onde é possível avaliar a estabilidade do amido em altas temperaturas, cujos grânulos se rompem sob agitação mecânica. Uma maior queda representa uma maior fragilidade do gel. O *Setback* ou tendência à retrogradação é o processo onde ocorre reassociação das moléculas de interações intermoleculares formando uma rede que retém água em seu interior (SJOO; NILSSON, 2017).



Fonte: adaptado de Scientific (1998).

Através dos viscoamilogramas, é possível verificar algumas características dos amidos durante a formação do gel como: a resistência do gel às forças mecânicas e a mudança de viscosidade devido à geleificação, no aquecimento; e a tendência à retrogradação, mediante análise do comportamento durante o seu resfriamento (ELIASSON, 2004).

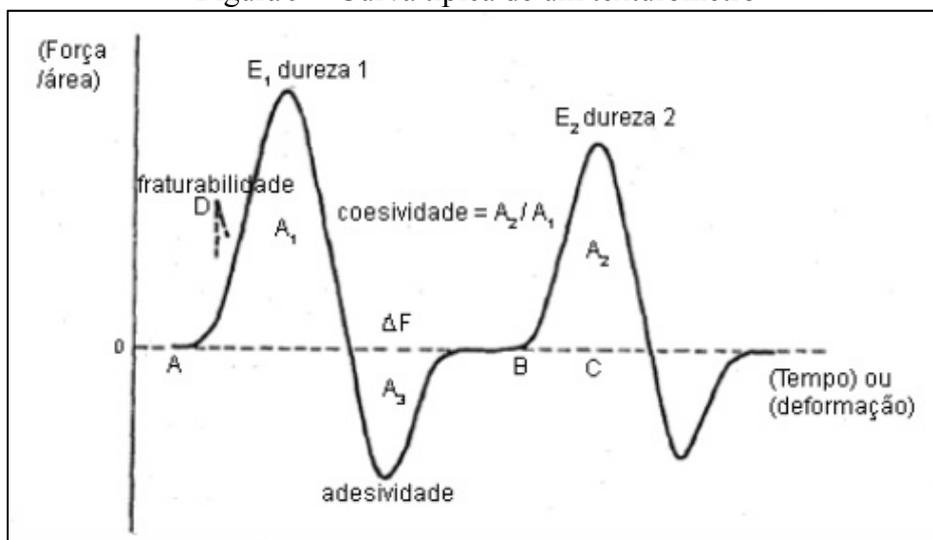
### 3.2.3 Propriedades de textura

A textura de um alimento muitas vezes pode ser erroneamente considerada como um único atributo físico, como a viscosidade. Contudo, sabe-se atualmente que ela consiste em uma junção de vários atributos físicos, mecânicos e sensoriais (BOURNE, 2010). Atributos mecânicos como dureza, adesividade, coesividade e gomosidade são avaliados em equipamentos conhecidos como texturômetros.

A Análise de Perfil de Textura (TPA) é um método utilizado como forma de obtenção de parâmetros mecânicos de textura em alimentos. O método TPA consiste da compressão da amostra em duas etapas, fornecendo um gráfico de força pelo tempo, conforme a Figura 9. Os parâmetros são calculados automaticamente através das relações entre as áreas dos picos do gráfico. Os atributos de qualidade que podem ser detectados em um teste de TPA são a fraturabilidade, dureza, coesividade, adesividade, elasticidade e mastigabilidade, os quais são

relacionados à curva de força versus tempo (BOURNE, 2010; CORRÊA, 2013)

Figura 9 – Curva típica de um texturômetro



Fonte: adaptado de Bourne (2010).

A dureza é o atributo mecânico de textura relativo à força requerida para alcançar determinada penetração ou deformação de um produto. Ela também pode ser definida como a força máxima que ocorre durante a primeira compressão, representada na Figura 9 como o primeiro pico, não precisando ocorrer necessariamente no ponto de compressão mais profunda, embora normalmente seja para a maioria dos produtos (BOURNE, 2010).

A coesividade representa a extensão em que um material pode ser deformado antes da ruptura (BOURNE, 2010). No gráfico ela pode ser verificada pela razão entre as áreas do primeiro pico ( $A_1$ ) e do segundo pico ( $A_2$ ). Segundo Corrêa (2013), para um alimento, ela também representa a força das suas ligações internas.

A gomosidade é a força necessária para desintegrar um alimento semissólido ao ponto ideal para a deglutição; ela é resultante da dureza versus a coesividade. Outra definição consiste no período de tempo necessário para mastigar uma amostra a uma taxa constante de aplicação de força para reduzi-la a uma consistência adequada para engolir (BOURNE, 2010).

Parâmetros com importância para a qualidade dos alimentos como dureza e gomosidade podem ser relacionados com alterações estruturais específicas, características reológicas da matriz amilácea, fração volumétrica e rigidez dos grânulos de amido gelificados, bem como as interações entre fases dispersas e contínuas do gel (BILIADERIS, 1998; ELIASSON, 2004a).

### **3.2.4 Propriedades funcionais e amidos modificados**

Na literatura há inúmeros trabalhos onde as propriedades funcionais, como as propriedades térmicas, de pasta e de textura, são avaliadas em amidos e féculas, nativos e modificados, devido à importância em caracterizar essas amostras a fim de comparar as funcionalidades de seus géis e subsequente utilização de sua propriedade como agente espessante em alimentos. Na presente subseção, serão tratados somente os trabalhos cujos autores avaliaram essas propriedades em amidos modificados, devido a escassez desse tema.

Ackar et al. (2015) fizeram uma revisão com modificações de amido através de agentes orgânicos, onde constam trabalhos realizados com amidos duplamente modificados através da ligação cruzada e estabilização. Através dessa revisão, é possível verificar que há poucos trabalhos (KAPELKO-ZEBERSKA et al., 2015; LIU; RAMSDEN; CORKE, 1999; MALI; GROSSMANN, 2001).

Liu; Ramsden e Corke (1999) investigaram os efeitos das modificações químicas, ligação cruzada e estabilização, separadas, nas propriedades físicas do amido de arroz normal e ceroso. Eles verificaram que a ligação cruzada aumentou a estabilidade ao cisalhamento, diminuiu o poder de inchamento e a solubilidade dos amidos, e aumentou a viscosidade, a temperatura de pasta e o calor de gelatinização de para o amido ceroso. Já a acetilação aumentou a viscosidade e solubilidade dos amidos, enquanto aumentou o poder de inchamento do amido normal e diminuiu o poder de inchamento do amido ceroso. A ligação cruzada aumentou a dureza e a adesividade dos géis, enquanto a acetilação aumentou a dureza, mas diminuiu a adesividade dos géis. Os resultados de estabilidade de congelamento e descongelamento mostraram que tanto a acetilação como a ligação cruzada diminuíram a retrogradação do amido normal, mas aumentaram em relação ao amido ceroso.

Mali e Grossmann (2001) relataram que um gel de adipato de diamido acetilado produzido por uma extrusão tem maior clareza de pasta e durante 15 dias de armazenamento a 10 °C não foi registrada sinérese. Esses autores também relataram através de outro estudo (ACKAR et al., 2011), que a estabilidade do gel de fécula de batata também foi melhorada pela reação com a mistura de ácido adípico e anidrido acético. Amidos e féculas de tapioca, cevada e trigo modificados com uma mistura de ácido adípico e anidrido acético apresentam menores temperaturas de gelatinização, maiores valores de viscosidade e menor solubilidade (determinada a 95 °C) do que suas amostras nativas.

Kapelko-Zeberska et al. (2015) realizaram a esterificação de fécula de batata retrogradada com ácido acético e ácido adípico. A resistência dessas féculas modificadas à

ação das amiloglucosidases aumentou com o aumento do grau de esterificação total, bem como a viscosidade das pastas de amido.

### **3.3 PROPRIEDADES REOLÓGICAS**

A reologia é a ciência que estuda a deformação e o escoamento de sólidos e fluidos, quando submetidos à ação de forças mecânicas, isto é, a forma como os materiais respondem à aplicação de tensões ou deformações. Os fluidos geralmente se enquadram na classificação de material viscoelástico, ou seja, apresentam um comportamento híbrido entre o dos sólidos Hookianos (sólido perfeitamente elástico) e o dos líquidos puramente viscosos (fluido Newtoniano). A maioria dos alimentos apresenta esse comportamento, ou seja, ao mesmo tempo em que uma parte da energia recebida durante a sua deformação é armazenada, como nos sólidos elásticos, outra parte é dissipada, como nos fluidos Newtonianos (STEFFE, 1996).

Na área de alimentos, o conhecimento do comportamento reológico é fundamental para controle de processos, dimensionamento de sistemas de tubulação, trocadores de calor, extrusores, misturadores, viscosímetros, filtros, bombas, entre outros. Os parâmetros reológicos também são úteis na determinação da estrutura do alimento, caracterização física dos sólidos, líquidos e semissólidos, incluindo mudanças físico-químicas que ocorrem durante o processamento e armazenamento, testes de vida útil e avaliação da textura correlacionando com avaliação sensorial (STEFFE, 1996; VIDAL; PELEGRINE; GASPARETTO, 2004).

Para que haja um melhor entendimento da importância das propriedades reológicas no presente trabalho, serão abordados alguns tópicos relativos à área da reologia, com enfoque no setor alimentício. Dentre os tópicos abordados estão: a classificação dos reômetros; a classificação dos fluidos através de seu comportamento em regime estacionário; e a verificação de parâmetros reológicos de acordo com testes oscilatórios.

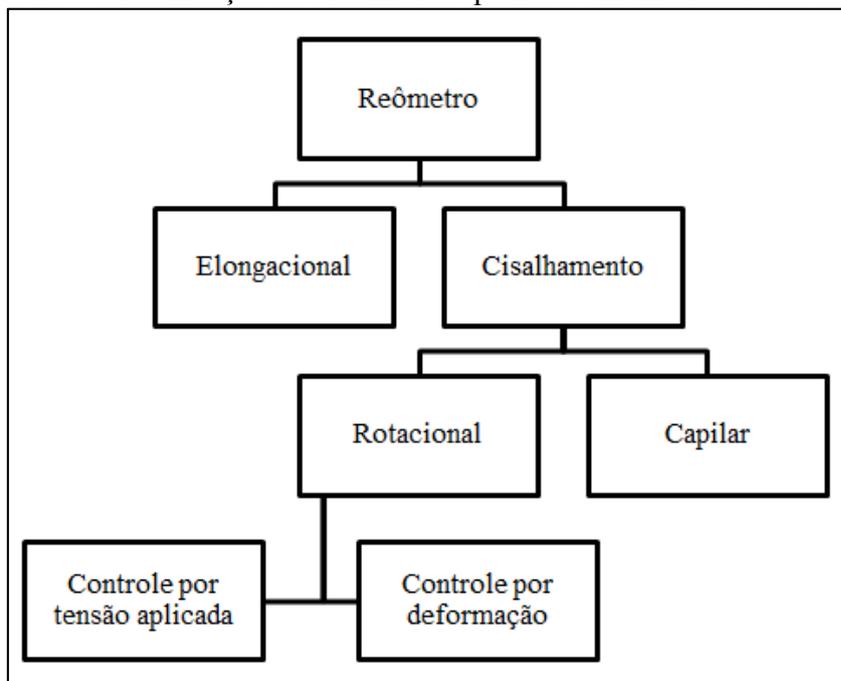
#### **3.3.1 Reômetros**

Os reômetros são instrumentos que medem as propriedades reológicas de materiais sólidos e líquidos. Eles podem ser classificados quanto à cinemática do escoamento, intensidade e tipo de deformação, distribuição de tensão e deformação, dentre outros. Com relação à classificação de acordo com a cinemática do escoamento, eles podem ser divididos entre reômetro de cisalhamento e elongacional. Os reômetros de cisalhamento são comumente utilizados para fluidos e alimentos semissólidos e serão detalhados abaixo devido à sua

utilização no presente trabalho. Estes reômetros de cisalhamento podem ser subdivididos em duas categorias: rotacional, onde o escoamento é causado pelo arraste de uma superfície em movimento; e tubular ou capilar, em que o escoamento é causado por um gradiente de pressão.

Os reômetros rotacionais operam através da medição da velocidade de uma superfície móvel que está em contato com uma das fronteiras do fluido, e da leitura do torque gerado pela força de cisalhamento exercida sobre o fluido em contato com as superfícies móvel e fixa. Eles ainda podem ser classificados de acordo com o sistema de controle de movimento, que pode ser por controle da deformação (CR – *Controlled Rate*) ou controle da tensão aplicada (CS – *Controlled Stress*). No reômetro CR, controla-se a velocidade angular do rotor para que esta gere uma deformação da amostra. Essa deformação aplicada gera um torque, que tem por objetivo medir a viscosidade da amostra. Já no reômetro CS, uma tensão de cisalhamento específica é aplicada para que a taxa de deformação da amostra seja medida (SCHRAMM, 2006). A Figura 10 mostra um esquema da classificação dos reômetros.

Figura 10 – Classificação dos reômetros quanto à cinemática do escoamento



Fonte: adaptado de Steffe (1996).

Os reômetros rotacionais necessitam de geometrias específicas para que o comportamento reológico da amostra possa ser avaliado. As geometrias mais utilizadas são cilindros concêntricos (CC) ou *Couette*, cone e placa (CP) e pratos ou discos paralelos (PP). A sua escolha depende do tipo de comportamento do fluido escolhido, a faixa de viscosidade e da taxa de deformação que serão avaliadas durante o teste (STEFFE, 1996).

Reômetros rotacionais podem operar em dois modos distintos dependendo do regime do fluxo, um chamado de estado estacionário ou permanente, onde nenhuma de suas propriedades depende do tempo e outra conhecida como estado dinâmico ou oscilatório, onde a tensão de cisalhamento aplicada varia com a frequência. As propriedades reológicas obtidas através do regime estacionário são importantes no processamento de alimentos, pois estas influenciam as condições do processo, como a escolha de equipamentos e de parâmetros de temperatura e tempo de operação. Já as propriedades obtidas através do regime oscilatório, conhecidas como viscoelásticas, são obtidas a partir de testes feitos dentro do regime de viscoelasticidade linear (SCHRAMM, 2006). Nas duas próximas seções, serão abordados esses dois regimes.

#### **3.3.2 Comportamento reológico dos fluidos em estado estacionário**

Os fluidos são geralmente divididos em fluidos newtonianos e não newtonianos. Os fluidos newtonianos são aqueles que apresentam relação linear entre a tensão ( $\tau$ ) e a taxa de deformação ( $\dot{\gamma}$ ), sendo a viscosidade ( $\mu$ ), a constante de proporcionalidade entre as duas variáveis, conforme a equação 1:

$$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma} \quad \text{Eq. 1}$$

onde  $\tau$  representa a tensão de cisalhamento (Pa),  $\dot{\gamma}$  representa a taxa de cisalhamento (ou taxa de deformação) ( $s^{-1}$ ) e  $\mu$  a viscosidade Newtoniana (Pa.s).

Por outro lado, os fluidos não newtonianos demonstram relação não linear entre essas variáveis. Neste caso, não se pode falar em termos de viscosidade, porque esta propriedade passaria a variar com a taxa de deformação. Para representar esses fluidos, é feita a substituição da  $\mu$  pela viscosidade aparente ( $\eta$ ), válida para determinada taxa de cisalhamento, conforme a equação 2:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad \text{Eq. 2}$$

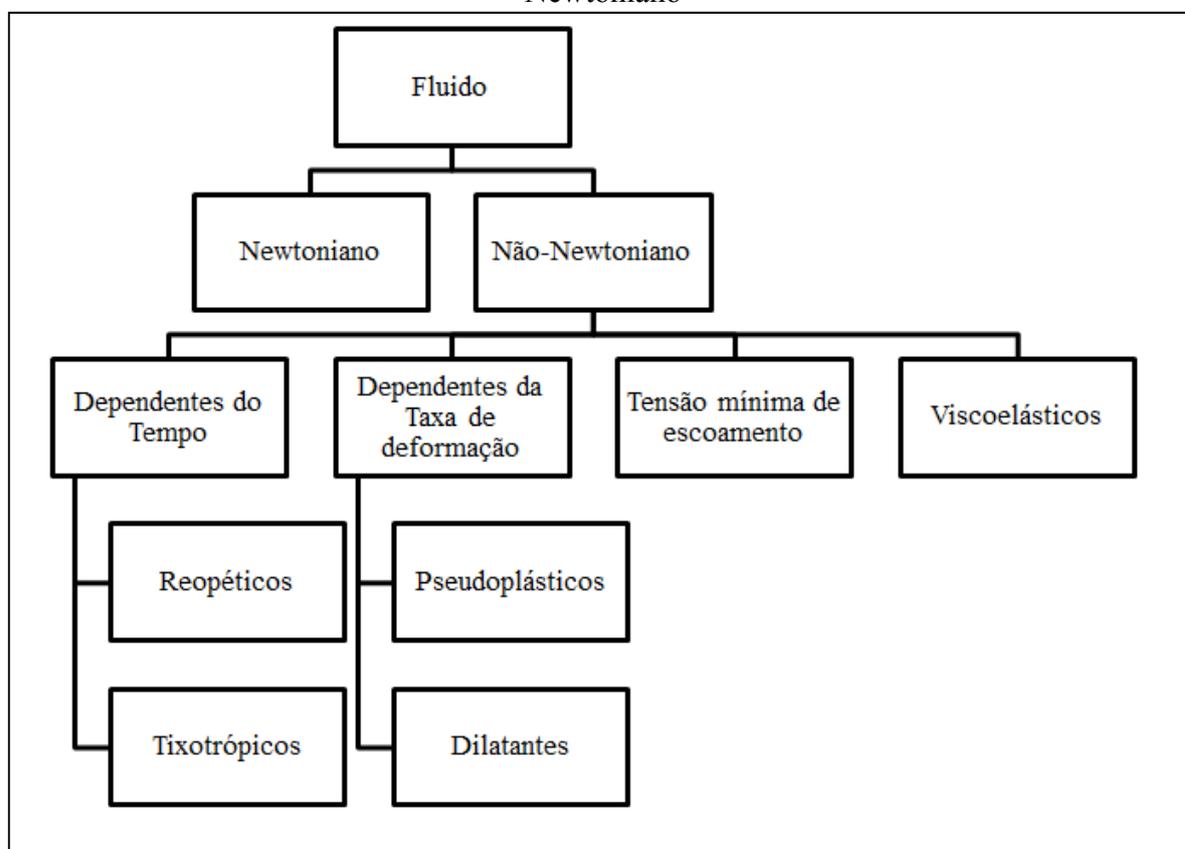
A classificação reológica dos fluidos e seus tipos de desvios do comportamento Newtoniano podem ser verificados através da Figura 11. Nela, pode ser observado a separação em quatro modos de classificação dos fluidos não-Newtonianos, como: dependência da viscosidade do fluido com o tempo; dependência da taxa de deformação,

### Capítulo 3 – Referencial Teórico e Revisão Bibliográfica

fluidos que apresentam uma tensão inicial de cisalhamento; e outros fluidos, como os viscoelásticos.

O comportamento dos fluidos é descrito através de modelos reológicos, que relacionam tensão de cisalhamento com a taxa de deformação (Figura 12). Como já dito anteriormente, o modelo reológico mais simples é o Newtoniano, que apresenta uma relação linear entre tensão cisalhamento e taxa de deformação. No entanto, a maioria dos alimentos fluidos não apresenta esse tipo de comportamento e requer modelos mais complexos para sua caracterização (RAO, 2007).

Figura 11 – Classificação reológica dos fluidos e tipos de desvio de comportamento Newtoniano



Fonte: adaptado de Steffe (1996).

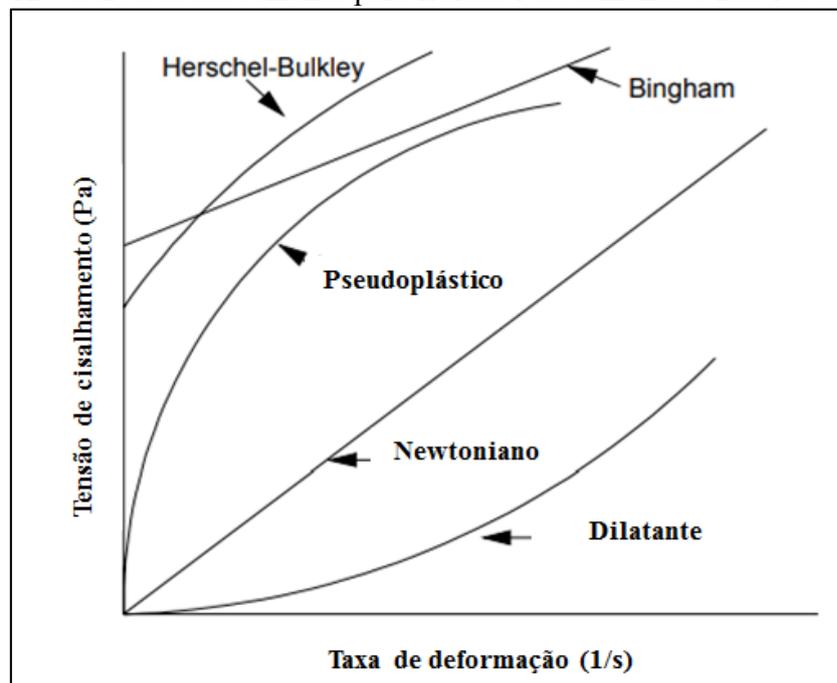
Para os fluidos independentes do tempo, sob temperatura constante, a viscosidade aparente depende somente da taxa de cisalhamento. Os fluidos não-newtonianos que se classificam como independentes podem apresentar comportamento pseudoplástico (*shear thinning*) ou dilatante (*shear thickening*), com ou sem tensão inicial de escoamento.

Fluidos pseudoplásticos são representados por produtos que, em repouso, apresentam moléculas em um estado desordenado, já em velocidades elevadas de cisalhamento, essas

### Capítulo 3 – Referencial Teórico e Revisão Bibliográfica

moléculas ficam aproximadamente alinhadas, diminuindo assim a sua viscosidade aparente. Quanto maior a força aplicada maior será a ordenação e, assim, menor a viscosidade aparente. Se a tensão inicial de cisalhamento é próxima a zero, esses fluidos são classificados de acordo com a Lei de Potência ou Ostwald-de-Waele, como, por exemplo, géis de amido de baixas concentrações e polpas de frutas. Quando esses fluidos apresentam uma tensão inicial de cisalhamento, eles podem ser classificados através de outros modelos, sendo o mais conhecido o de Herschel-Bulkley. Como exemplo é possível citar cremes e sobremesas. Estes modelos serão abordados com mais detalhes na metodologia do trabalho, visto que a literatura relata este tipo de comportamento para dispersões de amido em baixa concentração (RAO, 2007).

Figura 12 - Curva de escoamento para fluidos Newtonianos e não-Newtonianos

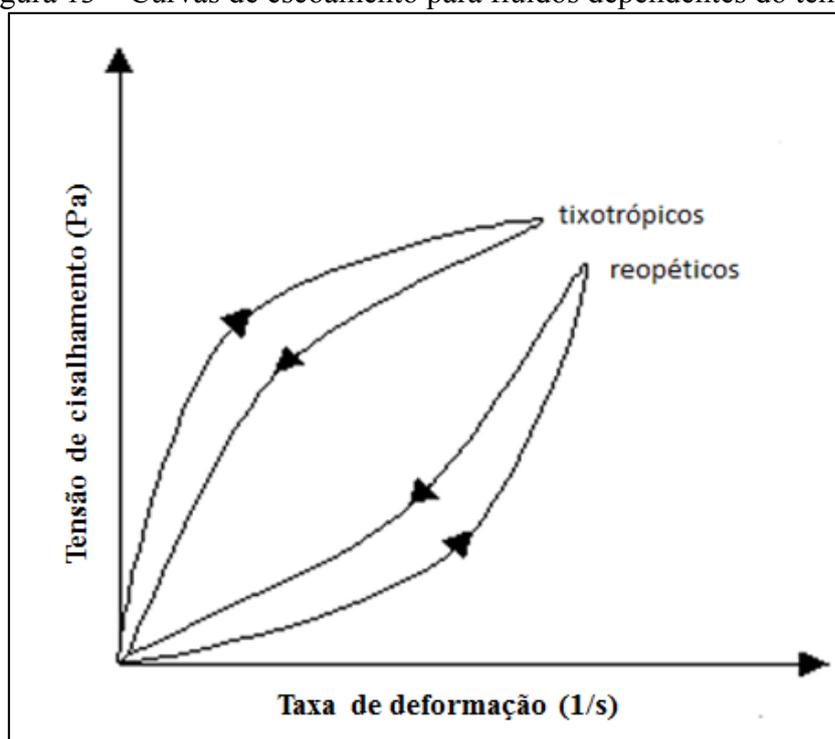


Fonte: adaptado de Steffe (1996).

Os fluidos dilatantes apresentam um aumento da viscosidade aparente com a tensão de cisalhamento. Como exemplo pode-se citar dispersões de amido altamente concentradas. Assim como para os fluidos pseudoplásticos, os fluidos dilatantes podem ser classificados de acordo com a presença ou não de uma tensão inicial. Outra classificação corresponde aos fluidos de Bingham, que possuem um comportamento muito parecido com os fluidos Newtonianos, porém necessitam de uma tensão mínima para início do escoamento. São exemplos de fluidos de Bingham: lamas de esgoto, pasta de dente, chocolate, entre outros (RAO, 2007).

Os fluidos não-Newtonianos dependentes do tempo são aqueles cujas propriedades reológicas dependem do tempo de aplicação da tensão de cisalhamento. Através da Figura 13 é possível verificar uma subdivisão em duas classes: os tixotrópicos, que apresentam diminuição da viscosidade com o tempo quando submetidos a uma taxa de cisalhamento constante; e os reopéticos, que apresentam aumento da viscosidade com o tempo quando submetidos a uma taxa de cisalhamento constante (STEFFE, 1996).

Figura 13 – Curvas de escoamento para fluidos dependentes do tempo.



Fonte: adaptado de Steffe (1996).

A tixotropia e a reopexia são fenômenos reversíveis, ou seja, um fluido tixotrópico ou reopético pode apresentar parcial ou completa recuperação de sua estrutura após cessar a aplicação da tensão. A maioria dos alimentos que exibem comportamento tixotrópico são sistemas heterogêneos que contêm uma fase fina dispersa em outra. Como exemplo é possível citar dispersões aquosas de proteínas de soja (WAGNER; SORGENTINI; AÑÓN, 1992). As moléculas destas fases interagem entre si através de interações intermoleculares, como as ligações de hidrogênio. Quando forças hidrodinâmicas ocorrem durante o cisalhamento, essas ligações são rompidas, resultando numa menor resistência ao escoamento e decréscimo da viscosidade com o tempo até um valor constante. Esse comportamento geralmente está relacionado com os fluidos pseudoplásticos. Por outro lado, fluidos reopéticos aumentam sua viscosidade aparente com o tempo. Isso se deve principalmente ao aumento na frequência das

colisões entre as moléculas ou partículas dos fluidos, gerando uma agregação das moléculas e consequentemente aumento do seu tamanho e de sua viscosidade (MCCLEMENTS, 2005).

#### **3.3.3 Comportamento reológico dos fluidos em estado oscilatório**

Os testes em regime oscilatório são utilizados para estudo da viscoelasticidade de sistemas complexos através da determinação da energia elástica ou de armazenamento (representada pelo módulo  $G'$ ) e da energia dissipada, representada pelo módulo viscoso ou de perda ( $G''$ ). O  $G'$  é obtido a partir da componente da tensão que está em fase com a deformação. Já o  $G''$  é obtido a partir da componente de tensão que está  $90^\circ$  fora da fase de deformação (RAO, 2007). A razão entre a energia dissipada e a armazenada ( $G''/G'$ ) para cada ciclo é definida como  $\tan \delta$ , sendo sua perda a diferença de fase entre a tensão sinusoidal aplicada e a deformação sinusoidal resultante (SINGH; SINGH, 2001). Para um material específico, as magnitudes dos módulos são influenciadas pela deformação ou tensão, frequência e temperatura.

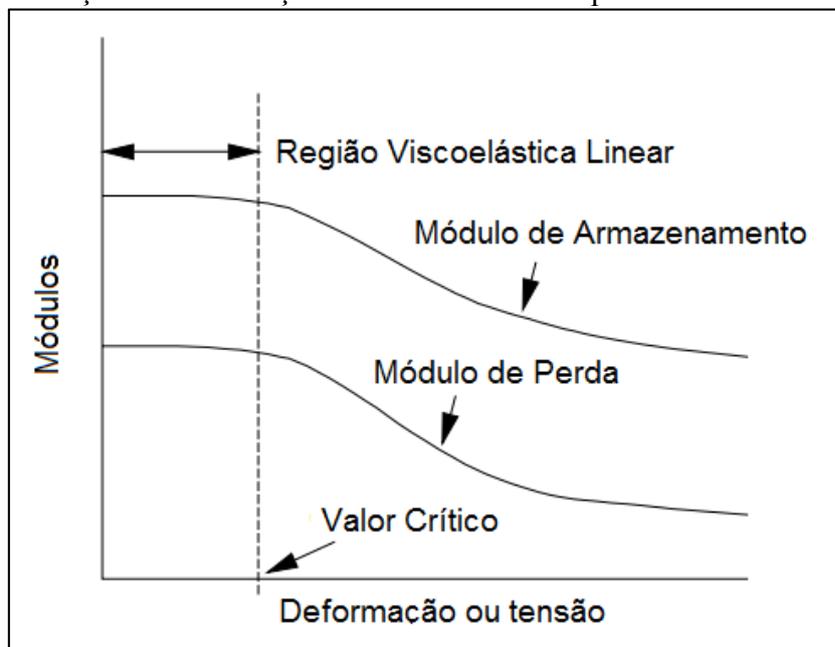
As varreduras de tensão ou deformação têm como finalidade encontrar a região de viscoelasticidade linear (RVL). Nessas varreduras ocorrem variações da amplitude do sinal de entrada a uma frequência constante, como pode ser observado na Figura 14. Esses testes são comuns em estudos reológicos de fluidos alimentícios. Isso acontece porque seus resultados são muito sensíveis à composição química e à estrutura física do alimento e, na RVL, dependem somente de fatores estruturais. Desta forma, esse tipo de teste é muito útil na avaliação da força de géis e no monitoramento da geleificação do amido (RAO, 2007).

Após estabelecido o sinal de entrada (tensão ou deformação), é possível realizar uma varredura de frequência, onde é possível obter informações sobre as interações partícula-partícula e a rede estrutural formada. Nesse teste, a frequência é aumentada enquanto que a amplitude do sinal de entrada (deformação ou tensão) é mantida constante.

Outras varreduras possíveis de serem realizadas são as varreduras de tempo, onde a frequência, amplitude e temperatura são mantidas constantes, e de temperatura, onde a frequência e amplitude são constantes. Esses testes podem indicar mudanças estruturais dependentes do tempo ou da variação de temperatura. A varredura de tempo também pode ser conduzida em associação com uma mudança controlada na temperatura. Esses tipos de testes são muito úteis no estudo de problemas que envolvam mudança de comportamento reológico induzido por fenômenos físicos, como evaporação da amostra (variação do tempo) e retrogradação do amido (abaixamento da temperatura) (LI; ZHU, 2018; SINGH; SINGH,

2001).

Figura 14 – Variação dos módulos de armazenamento ( $G'$ ) e dissipação de energia ( $G''$ ) em função da deformação ou tensão a uma frequência constante.



Fonte: adaptado de STEFFE (1996).

### 3.4 AQUECIMENTO ÔHMICO

A presente seção aborda uma tecnologia emergente conhecida como aquecimento ôhmico. Serão apresentados os seguintes tópicos: conceitos e princípios; trabalhos realizados com alimentos a partir dessa tecnologia; e estudos com amidos aquecidos ôhmicamente.

#### 3.4.1 Conceitos e Princípios

Muitas tecnologias têm sido desenvolvidas a fim de melhorar o processamento de alimentos através da redução de custos do processo, retenção dos nutrientes e melhora das suas propriedades sensoriais. Algumas delas já são utilizadas em pesquisas há um tempo; contudo, sua aplicação industrial ainda é limitada devido aos altos custos de instalação, problemas de controle de processo na sua operação e/ou falta de controle nos parâmetros do processo. Através do avanço tecnológico, essas tecnologias têm demonstrado aumento significativo em aplicações acadêmicas e industriais, recebendo assim a denominação de tecnologias emergentes (ROCHA et al., 2018).

Dentro dessas tecnologias, encontram-se as tecnologias elétricas, ou eletrotecnologias;

### Capítulo 3 – Referencial Teórico e Revisão Bibliográfica

---

elas são baseadas na aplicação de corrente elétrica em biomateriais com finalidade tecnológica, como por exemplo, extração de compostos bioativos ou pasteurização de alimentos. Podem ser classificadas em tecnologias que apresentam pulsos de campo elétrico ou campo elétrico contínuo. Dentre as tecnologias que apresentam pulsos, é possível citar: o campo elétrico pulsado; o aquecimento ôhmico pulsado e a descarga elétrica de alta tensão. Já em relação às tecnologias contínuas, tem-se: o aquecimento ôhmico (AO); o campo elétrico moderado; a eletrofiltração; e a eletroforese (ROCHA et al., 2018).

O AO é um processo que consiste na passagem de corrente elétrica alternada através de um alimento com a finalidade principal de aquecê-lo através da geração interna de energia. Devido à resistência interna do alimento, a energia elétrica é transformada em energia térmica promovendo um aumento da sua temperatura (Figura 15). O fenômeno de dissipação de energia elétrica em calor foi primeiramente elucidado por James Prescott Joule e, devido a isso, essa tecnologia é referenciada como aquecimento Joule, aquecimento eletro-condutivo, eletro-aquecimento e aquecimento por resistência elétrica (MERCALI et al., 2010; SASTRY, 2008). Na indústria de alimentos, as potenciais aplicações dessa tecnologia emergente são: branqueamento, evaporação, desidratação, fermentação, pasteurização, esterilização e cozimento (FDA, 2015).

A taxa de geração de calor,  $u'''$  (W/m<sup>3</sup>), é diretamente proporcional ao quadrado da força do campo elétrico,  $E$  (V/m), e à condutividade elétrica,  $\sigma$  (S/m), conforme expresso pela Eq. 3. A força do campo elétrico pode ser ajustada com a distância entre os eletrodos ou a tensão aplicada. Já a condutividade elétrica da solução pode ser ajustada de acordo com a presença de íons na solução, como por exemplo, sais, que através da sua adição aumentam a taxa de aquecimento ôhmico do produto (RICHARDSON, 2001).

$$u''' = E^2 \cdot \sigma \quad \text{Eq. 3}$$

A condutividade elétrica pode ser representada através de duas principais equações, uma que a correlaciona à resistência elétrica (Eq. 4), e outra na qual ela é correlacionada à temperatura (Eq. 5):

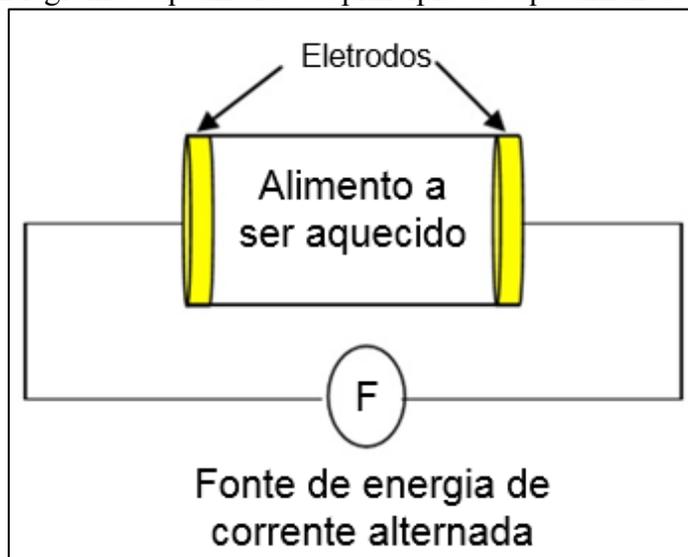
$$\sigma = \frac{L}{A \cdot R} \quad \text{Eq. 4}$$

$$\sigma = \sigma_{in} \cdot [1 + m \cdot (T - T_{in})] \quad \text{Eq. 5}$$

### Capítulo 3 – Referencial Teórico e Revisão Bibliográfica

onde  $L$  é a distância entre os eletrodos (m),  $R$  é a resistência elétrica da amostra (ohms),  $A$  é a área da seção transversal nos eletrodos,  $\sigma_{in}$  é a condutividade elétrica ( $S.m^{-1}$ ) na temperatura inicial  $T_{in}$  ( $^{\circ}C$ ), e  $m$  é a constante de proporcionalidade ( $^{\circ}C^{-1}$ ).

Figura 15 – Diagrama esquemático do princípio do aquecimento ôhmico



Fonte: adaptado de RUAN et al. (2001).

Existem ainda, efeitos associados ao campo elétrico que não estão associados à geração de calor, conhecidos como efeitos não térmicos, cujos estudos se direcionam para um processo conhecido como campo elétrico moderado. O campo elétrico moderado é caracterizado pela utilização do campo elétrico de intensidade variando entre 1 e 1000 V/cm com forma de onda arbitrável, com ou sem o efeito térmico (SENSOY; SASTRY, 2004). Ele é principalmente utilizado com a finalidade de extrair compostos de interesse na indústria alimentícia.

#### 3.4.2 Aplicação do aquecimento ôhmico em alimentos

No início do século XX, uma amostra de leite foi pasteurizada através da passagem de corrente elétrica entre dois eletrodos. Esse foi o início da utilização da tecnologia do AO. Devido à contaminação do produto por parte de metais provenientes dos eletrodos, à falta de controle da temperatura do processo e o alto custo da eletricidade à época essa tecnologia acabou entrando em desuso, voltando a ser novamente estudada somente no início dos anos 80 (RUAN et al., 2001).

Atualmente, a pesquisa sobre essa tecnologia está em um estágio avançado, mas, no

entanto, ainda há poucas empresas desenvolvedoras de aquecedores ôhmicos para indústrias a nível mundial. Existem equipamentos disponíveis no mercado atualmente, mas o processo de design e otimização desses equipamentos ainda precisa ser aperfeiçoado. Sabe-se de cinco empresas desenvolvedoras de aquecedores ôhmicos comerciais, sendo que duas dessas estão localizadas na Itália (Emmepiemme SRL e Simaco), uma na França (Alfa-Laval Vicarb), uma no Reino Unido (Capenhurst) e uma nos Estados Unidos (Raztek) (Sastry, 2017). Além dessas empresas ainda pode-se citar a C-Tech Innovation, situada no Reino Unido.

Esta tecnologia é empregada, tanto em pesquisas como em empresas, para: pasteurizar produtos lácteos (CAPPATO et al., 2017), tais como molhos, cremes, cream cheese; aquecer produtos líquidos, tais como sucos (BROCHIER; MERCALI; MARCZAK, 2016; LIMA; SASTRY, 1999; YILDIZ; BOZKURT; ICIER, 2010), ovo líquido (ICIER; BOZKURT, 2011), lácteos delicados; processar produtos de alto valor agregado, como pedaços de frutas, legumes e carne (SARANG; SASTRY; KNIPE, 2008), e esterilizar sopas de legumes e purês (ICIER; YILDIZ; BAYSAL, 2006). O AO se distingue de outros métodos de aquecimento devido a sua principal vantagem, que esta associada a possibilidade de aquecer os materiais de forma rápida e uniforme, incluindo alimentos particulados (SASTRY; BARACH, 2000).

#### **3.4.3 Eletrotecnologias aplicadas ao processamento de amidos**

Nos processamentos térmicos convencionais, a transferência de calor ocorre essencialmente por condução, convecção e radiação, ocorrendo gradientes de temperatura no interior do produto, ou seja, o aquecimento acaba sendo não uniforme. No caso do amido, alguns grânulos podem não inchar completamente durante o processo de geleificação, afetando a textura final do produto. Considerando esse problema, o AO aparece como uma solução que permite aquecimento uniforme e, portanto, uma geleificação homogênea (WANG; SASTRY, 1997).

Além do aquecimento homogêneo, o AO apresenta as seguintes vantagens: é considerado ambientalmente amigável devido ao baixo consumo de água e geração de águas residuais e, quando comparado com o processo de aquecimento convencional, necessita de menor consumo de energia (ROCHA et al., 2018). Cabe ressaltar, ainda, que sua eficiência energética pode ser superior a 90 %, atingindo uma economia de energia de até 70 % quando comparado ao aquecimento convencional (PEREIRA; VICENTE, 2010; VARGHESE et al., 2012).

Os estudos encontrados na literatura envolvendo amido e tecnologias elétricas como

### Capítulo 3 – Referencial Teórico e Revisão Bibliográfica

campo elétrico pulsado, campo elétrico induzido e AO estão compilados na Tabela 4. Nota-se que a maioria dos trabalhos envolvem a modificação de propriedades físicas e químicas do grânulo. Apesar do aquecimento ôhmico ser considerado um processo com custo inicial mais elevado que os métodos convencionais de tratamento, Zhu (2018) acredita que ele seja viável, devido ao seu potencial para produzir produtos de qualidade superior. Além disso, melhorias podem ser feitas em parâmetros de processo como intensidade do campo elétrico, taxa de aquecimento, temperatura e tempo a fim de reduzir custos.

Os primeiros artigos publicados envolvendo o AO e amido consistiram em desenvolver métodos para medir a temperatura de geleificação do amido através da mudança da condutividade elétrica (LI et al., 2004; WANG; SASTRY, 1997). Visto que a condutividade elétrica varia linearmente de acordo com a temperatura até o início de processo de geleificação, esses autores propuseram métodos para verificar com exatidão as temperaturas inicial, de pico e final de geleificação.

Tabela 4 – Trabalhos sobre os efeitos do campo elétrico pulsado, campo elétrico induzido e aquecimento ôhmico nas propriedades físico-químicas de amidos.

<b>Tipo de campo elétrico</b>	<b>Tipo de amido/fécula (concentração) / condutividade elétrica</b>	<b>Fonte</b>
Campo elétrico pulsado	Batata e Milho (8 %) / 200 $\mu$ S/cm	(HAN et al., 2009a, 2009b)
	Milho (8 %) / 150 $\mu$ S/cm	(HAN et al., 2012a)
	Mandioca (8 %) / 150 $\mu$ S/cm	(HAN et al., 2012b)
	Arroz ceroso (10 %) / 50 $\mu$ S/cm	(ZENG et al., 2016)
Campo elétrico induzido	Batata (8 %)	(LI et al., 2016)
Aquecimento Ôhmico	Milho e Batata	(LI et al., 2004; WANG; SASTRY, 1997)
	Mandioca e Jícama	(MARTÍNEZ-BUSTOS et al., 2005)
	Milho	(LEE; JANG; PYUN, 2005)
	Arroz (30 %)	(AN; KING, 2006)
	Batata	(CHA, 2012)

Fonte: adaptado de ZHU (2018).

Existem poucos trabalhos publicados relatando o uso do aquecimento ôhmico no processamento de amidos. Cabe ressaltar que, até o presente momento, foi encontrado apenas o trabalho de Lee, Jang e Pyun (2005) sobre reologia de géis à base de amido de milho tratados por aquecimento ôhmico. Nesse trabalho, os autores trataram géis de amido de milho e verificaram que a tensão inicial de cisalhamento aumentou de acordo com a taxa de

### **Capítulo 3 – Referencial Teórico e Revisão Bibliográfica**

---

aquecimento (acima de 16,4 °C/min).

Martínez-Bustos et al. (2005) avaliaram a influência do aquecimento ôhmico sobre a geleificação da fécula de mandioca e do amido de jícama (*Pachyrhizus erosus*), assim como algumas propriedades físicas dos géis produzidos. Os resultados mostraram que, sob alta tensão (acima de 123 V) e curto tempo de processo (10 min), os graus de geleificação foram de 70 % para jícama e 39 % para mandioca. Além disso, os índices de solubilidade em água a 50° C aumentaram de 3,2 para 4,7 % para jícama, e de 3,7 para 5,4 % para a mandioca.

An e King (2006) avaliaram as propriedades de pasta do amido de arroz em uma concentração de 30 % m/m após aquecimento ôhmico e convencional. A força do campo elétrico variou de 20 a 70 V/cm, e a temperatura máxima do processo foi 100 °C com resfriamento posterior do gel; foi observado que o aumento da força do campo elétrico foi diretamente proporcional à queda do tempo de processo, diminuindo de 20 min para 78 segundos. Quando comparado aos géis submetidas ao tratamento térmico convencional, o gel aquecido ôhmicamente apresentou menor temperatura de pasta e redução do *setback* ou tendência à retrogradação.

Por fim, Cha (2012) submeteu dispersões de fécula de batata aos aquecimentos convencional e ôhmico abaixo da temperatura inicial de geleificação (55 e 60 °C) durante 120 h a fim de verificar sua influência nas propriedades térmicas. Tanto o AC quanto o AO aumentaram a  $T_i$  e diminuíram a faixa de temperatura de geleificação ( $\Delta T_{gel}$ ), ou seja, a  $T_i$  ficou mais próxima a  $T_f$ , sendo que os resultados obtidos através do AO foram maiores com relação a  $T_i$  e menor em função da faixa de geleificação, ou seja,  $T_i$  foi próxima à  $T_f$ . O autor não explica a razão pela qual se deu essa alteração.

Apresentado a fundamentação teórica e a revisão bibliográfica sobre: a matéria-prima, propriedades físico-químicas, térmicas, funcionais e reológicas; e a tecnologia de aquecimento ôhmico, passa-se agora à apresentação dos materiais e métodos utilizados no presente trabalho.

---

## CAPÍTULO 4 – MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas descrições detalhadas dos seguintes itens: matérias-primas; equipamentos; e metodologias utilizadas na realização de todo o projeto experimental.

### 4.1 MATÉRIA-PRIMA

Os amidos nativos foram adquiridos na cidade de Porto Alegre, Rio Grande do Sul, em mercados locais. O amido nativo de milho é proveniente da empresa Delaware (Lote: 14200) e a fécula nativa de mandioca pertence à marca Fritz&Frida (Lote: 00117).

Os amidos modificados foram adquiridos através da empresa Horizonte Amidos, localizada em Marechal Cândido Rondon Paraná. O amido modificado de milho, cuja marca é SuperCorp 55 e a fécula modificada de mandioca, marca SuperCorp 75, são amidos quimicamente modificados (ligação cruzada e estabilização) de grau alimentício, cujos lotes são ABG 051 e ACG 026, respectivamente.

### 4.2 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS GRÂNULOS DE AMIDO

A composição foi determinada através das análises de teor de umidade, cinzas e amilose. O teor de umidade foi determinado de acordo com o método para determinação da umidade do Instituto Adolfo Lutz (2008). Amostras foram pesadas com massa igual a 5 gramas em cápsulas de alumínio, secas em estufa (A3 DG Temp., De Leo, Brasil) a 105 °C durante 24 horas e resfriadas a temperatura ambiente em dessecador durante aproximadamente 30 minutos. Após, as amostras foram pesadas em balança analítica (SHIMADZU, Brasil). O cálculo do teor de umidade é dado através da Eq. 6:

$$Umidade (\%) = \frac{(Massa da amostra úmida - Massa da amostra seca)}{Massa da amostra úmida} \cdot 100 \quad \text{Eq. 6}$$

O teor de cinzas foi determinado de acordo com a AOAC (1990), em que um grama de cada amostra foi primeiramente aquecida dentro de cadinhos de porcelana em bico de Bunsen para a queima da matéria orgânica e, em seguida, foram colocadas em forno mufla a 550 °C por 24 horas para incineração do material. O teor de cinzas foi calculado através da Eq. 7:

$$Cinzas (\%) = \frac{Massa da cinza}{Massa da amostra} \cdot 100 \quad \text{Eq. 7}$$

O teor de amilose aparente foi determinado através do método espectrofotométrico proposto por Martínéz e Cuevas (1989). Uma amostra de 100 mg foi transferida para um béquer de 50 mL, sendo acrescida de 1 mL de álcool etílico 96 °GL e 9 mL de solução de NaOH 1 N e colocada em banho-maria a 100 °C por 10 min, e após resfriada durante 30 min. Em seguida, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL e o volume completado com água destilada. Após, foi retirada uma alíquota de 5 mL e transferida, novamente, para balão volumétrico de 100 mL, em que foi adicionado 1 mL de ácido acético 1 N e 2 mL de solução de iodo (2 %) preparada três horas antes da análise, sendo o volume de cada balão completado com água destilada.

Para a construção da curva padrão, que se encontra no Apêndice A, foram utilizados 40 mg de amilose (*Amylose from potato A0512 – Sigma Aldrich*) que foi submetida ao mesmo procedimento utilizado nas amostras. Foram retiradas alíquotas de 1, 2, 3, 4 e 5 mL do balão volumétrico e foram acrescidos de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1 mL de ácido acético e de 0,4; 0,8; 1,2; 1,6 e 2 mL de iodo, respectivamente, completando-se o volume a 100 mL com água destilada. A leitura de absorvância foi realizada 30 min após adição da solução de iodo a 610 nm em um espectrômetro UV-Visível (PG Instruments T80, USA).

### 4.3 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS

As propriedades térmicas foram medidas usando um calorímetro diferencial de varredura (*Diferencial Scanning Calorimetry*, DSC, modelo 6000, Perkin Elmer, Estados Unidos) seguindo a metodologia proposta por Beninca (2008). Seis a 10 mg de dispersões de amido na proporção 4:1 (água:amido, m/m) foram colocadas em cadinhos de alumínio fechados e deixadas em repouso durante 24 h. As amostras foram aquecidas de 25 a 100 °C a

## Capítulo 4 – Material e Métodos

---

uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . A partir dos termogramas gerados foram determinadas a  $\Delta H_{gel}$  (variação da entalpia de geleificação,  $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ ), a temperatura inicial ( $T_i$ ), de pico ( $T_p$ ) e final ( $T_f$ ) de geleificação através do software *Origin 6.0 Professional* (Microcal). Foi utilizada a massa do amido em base seca para o cálculo da entalpia de geleificação.

### 4.4 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE PASTA

Para a determinação da viscosidade da pasta foi utilizado o método AACCI 76-21.01 (2010) utilizando um Analisador Rápido de Viscosidade (*Rapid Viscosity Analyser*, RVA, modelo RVA-3D, Newport Scientific, Austrália). Para isso, foram pesados aproximadamente 3 g de amostra e  $25 \pm 0,1$  mL de água destilada, fazendo as correções necessárias para que a umidade final fosse 14 %. As suspensões assim preparadas foram colocadas, posteriormente, em recipientes de alumínio, próprio do equipamento, para análise.

O objetivo deste método foi preparar uma curva de pasta completa, incluindo temperatura de pasta ( $T_{pasta}$ ) ( $^{\circ}\text{C}$ ), viscosidade máxima ( $\mu_{max}$ ) (cP), viscosidade mínima ( $\mu_{min}$ ) (cP), quebra ou *breakdown* (cP) que é a diferença entre  $\mu_{max}$  e a viscosidade da pasta mantida a  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 5 minutos sob agitação, viscosidade final ( $\mu_f$ ) (cP) e *setback* ou tendência a retrogradação (cP) que é a diferença entre a  $\mu_f$  e viscosidade da pasta mantida a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 2 min, durante o aquecimento em excesso de água.

O método depende da mudança na viscosidade rotativa que ocorre quando os grânulos de amido hidratam, incham e, em última instância, se desintegram, seguindo o possível realinhamento das moléculas de amilose durante o resfriamento.

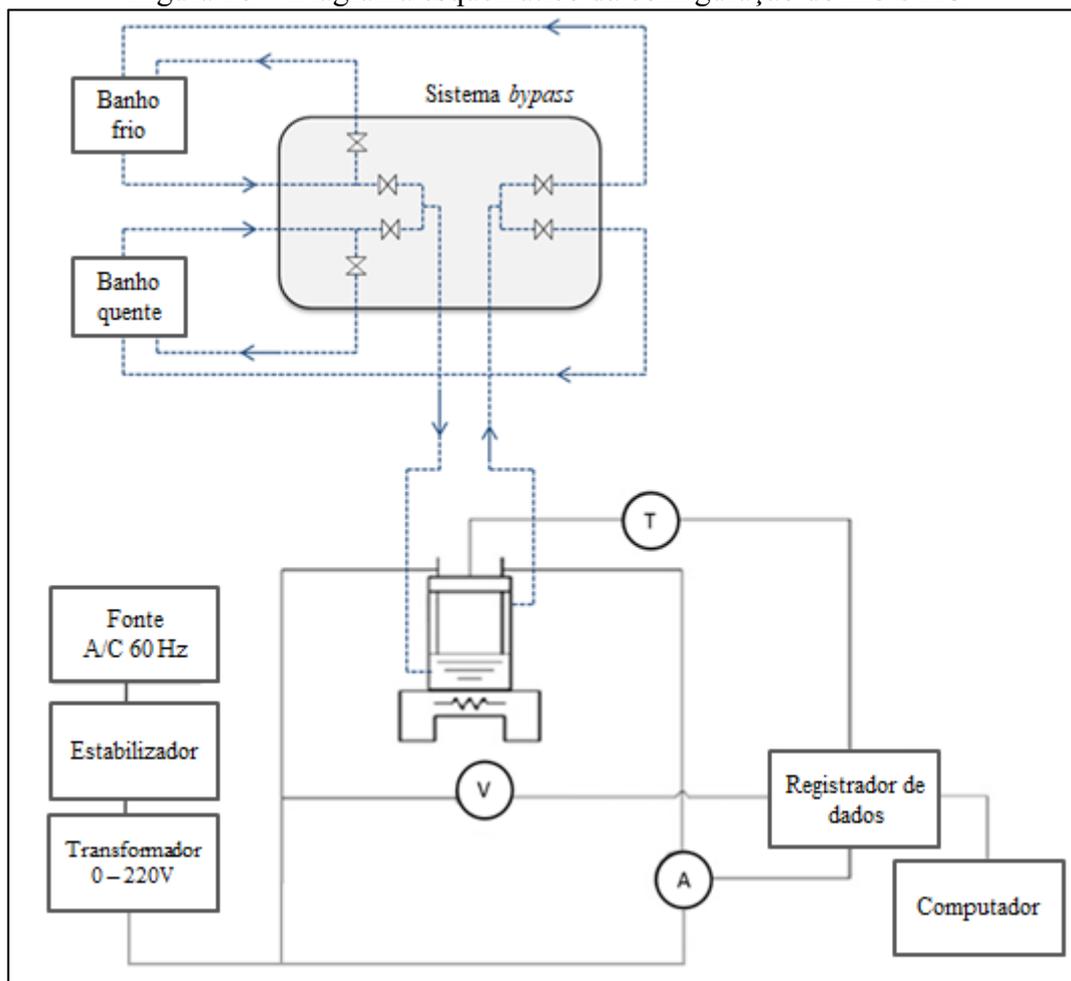
### 4.5 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE TEXTURA

As propriedades de textura dos géis de amido foram avaliadas após 24 h da obtenção do gel (o gel obtido na análise de RVA foi utilizado para este teste). A análise foi feita em equipamento texturômetro (TA.XT.plus, Stable Micro Systems, Inglaterra), com probe cilíndrico de alumínio P/20R (raio de 20 mm), velocidade pré-teste =  $1,0\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ; velocidade de teste =  $1,7\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ; velocidade de pós-teste =  $10,0\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  e força de compressão de 40%. Este teste seguiu o método AACCI 74-09.01 (2010) adaptado para textura de gel. A partir dessa análise foram obtidas respostas para dureza, coesividade e gomosidade.

### 4.6 APARATO EXPERIMENTAL E TRATAMENTO TÉRMICO

A geleificação de uma suspensão aquosa de amido a 5 % (p/p) com 0,2 % (p/p) de NaCl foi realizada por aquecimento sob agitação mecânica a 1.000 rpm (Modelo 713, Fisatom, Brasil). Essa concentração de sal foi escolhida para garantir que a condutividade elétrica do sistema fosse adequada para aplicação do campo elétrico. No aquecimento convencional (AC), um béquer encamisado, contendo 400 g de dispersão de amido, foi ligado a um banho termostático (Lauda T, Alemanha), com água a 90 °C. Depois disso, a dispersão foi mantida a esta temperatura durante 10 min para assegurar a uniformidade da amostra. Um sistema *bypass* (mostrado na Figura 16) permitiu o uso de dois banhos termostáticos para alimentar e controlar a temperatura: um para a fase de aquecimento (90 °C) no processo de AC, e outro para resfriamento do gel em ambos os processos (18 °C).

Figura 16 – Diagrama esquemático da configuração do AC e AO



Legenda: V = medição de tensão; A = transformador de corrente e T = sensor de temperatura.

Fonte: Adaptado de Brochier et al. (2018).

## Capítulo 4 – Material e Métodos

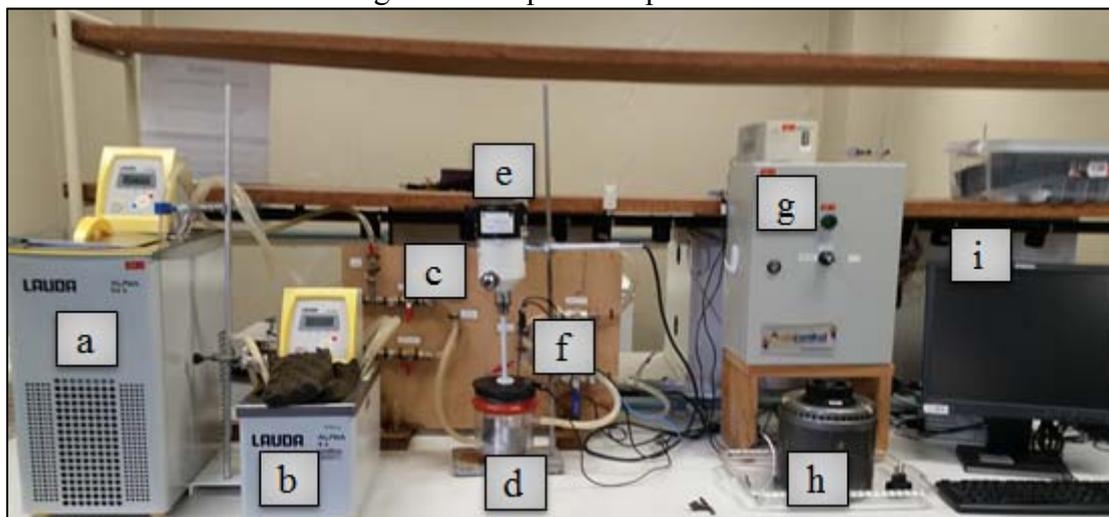
O sistema para fornecimento de energia consiste num regulador de tensão (Sociedade Técnica Paulista LTDA, modelo Varivolt, Brasil) e um estabilizador (Forceline, modelo EV 1000T/2-2, Brasil). Para o controle e monitoramento da temperatura foi utilizado um termopar tipo Pt-100 (Novus, Brasil) de aço inoxidável. Parâmetros de processo e algumas características da célula ôhmica utilizada, como distância entre os eletrodos de aço inoxidável revestidos de titânio, podem ser verificados na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros utilizados no AO

Parâmetro	Símbolo	Módulo	Unidade
Distância mínima entre os eletrodos	$L_{min}$	7,5	cm
Distância máxima entre os eletrodos	$L_{máx}$	9,2	cm
Força mínima do campo elétrico	$E_{min}$	7	V/cm
Força máxima do campo elétrico	$E_{máx}$	27	V/cm
Frequência da onda	$f$	60	Hz
Formato de onda	-	Senoidal	-
Temperatura inicial de processo	$T_{min}$	20	°C
Temperatura final de processo	$T_{máx}$	90	°C
Tempo de processo na $T_{máx}$	$T$	10	min

Foram utilizados eletrodos de titânio curvos para melhor se adaptarem as dimensões da célula, com 5 cm de altura e intervalos máximos e mínimos intereletrodos de 9,2 e 7,5 cm, respectivamente. O campo elétrico variou de 7 a 27 V/cm para coincidir com o perfil térmico obtido no AC e, conseqüentemente, para verificar os efeitos não-térmicos nas amostras. O aparato experimental pode ser verificado através da Figura 17.

Figura 17 – Aparato experimental



Legenda: a = banho de resfriamento; b = banho de aquecimento; c = sistema *by-pass*; d = célula encamisada de vidro; e = agitador mecânico; f = termopar e eletrodos de titânio; g = gerador de tensão; h = amplificador de tensão (0 – 240 V); i = computador.

Para a medição da condutividade elétrica inicial da solução, que influencia diretamente na tensão aplicada durante o aquecimento ôhmico, foi utilizado um medidor de condutividade (Digimed, modelo DM-3P, Brasil), sendo que as dispersões de amido foram ajustadas a 4,36 mS/cm a 20°C.

### 4.7 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE FÍSICA

Para a avaliação da estabilidade física foram realizadas as análises de Capacidade de Retenção de Água (CRA), Índice de Sedimentação (IS) e estabilidade frente a 4 ciclos de congelamento e descongelamento.

A determinação da CRA (%) e do IS (%) seguiram as metodologias propostas por Harte, Luedecke e Swanson (2003) e White et al. (2008) respectivamente, com algumas modificações. Para a medida da CRA, 20g de géis das amostras foram avaliadas sob refrigeração (7 °C) e temperatura ambiente (25 °C) em todos falcon, durante 72 horas. Já para a determinação do IS, 10 g de géis das amostras foram avaliadas sob as mesmas temperaturas, em tubos de vidro, durante 7 dias. No cálculo da CRA foi utilizada a Eq. 8:

$$CRA = 100 \cdot \left( \frac{Ao - SE}{Ao} \right) \quad \text{Eq. 8}$$

em que *SE* (g) corresponde à massa de soro expelido após a centrifugação da amostra e *Ao* (g) corresponde à massa total da amostra. Para o cálculo do IS foi utilizada equação Eq. 9:

$$IS = 100 \cdot \left( 1 - \frac{Hs}{Ha} \right) \quad \text{Eq. 9}$$

em que *Ha* (cm) representa a altura total da amostra e *Hs* (cm) a altura do sedimento. Todos os testes foram feitos em triplicata.

A avaliação da estabilidade do gel de amido ao congelamento e descongelamento foi realizada através do método proposto por White et al. (1989), onde a 20g de gel das amostras foram submetidos a quatro ciclos de congelamento (-20 °C) e descongelamento (30 °C) durante 24 h e 1,5 h, respectivamente. Ao final, a amostra foi centrifugada e o sobrenadante foi pesado. A porcentagem da sinérese foi calculada a partir da Eq. 10, sendo que os valores foram expressos em porcentagem de água exsudada, em relação à massa inicial da amostra.

$$\text{Sinérese} = 100 \cdot \left( \frac{\text{Sobrenadante}}{\text{Gel}} \right) \quad \text{Eq. 10}$$

em que *Sobrenadante* corresponde a massa de água sobrenadante (g) e *Gel*, a massa total de gel de amido (g).

### 4.8 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO

#### 4.8.1 Comportamento reológico – Regime estacionário

As medidas reológicas foram realizadas em um reômetro rotacional (Ares, TA Instruments, New Castle, EUA), utilizando geometria cone-placa (50 mm de diâmetro, 0,391 rad e GAP de 0,0533 mm), após 24 h do processamento dos géis de amido. O excesso da amostra foi removido e óleo de vaselina foi aplicado para cobrir as superfícies expostas da amostra para evitar o seu ressecamento durante a análise. Todas as medidas foram realizadas em triplicata a  $25 \pm 1$  °C. Foram determinadas as curvas de fluxo entre 1 a  $100 \text{ s}^{-1}$  e os dados obtidos foram ajustados aos modelos reológicos de Ostwald-de-Waelle (Lei da Potência, Eq.11) e Herschel-Bulkley (Eq.12).

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad \text{Eq. 11}$$

$$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad \text{Eq. 12}$$

onde  $\tau$  representa a tensão de cisalhamento (Pa),  $\dot{\gamma}$  a taxa de deformação ( $\text{s}^{-1}$ ),  $K$  o índice de consistência ( $\text{Pa} \cdot \text{s}^n$ ),  $n$  o índice de comportamento de fluxo e  $\tau_0$  a tensão inicial de cisalhamento do modelo de Herschel-Bulkley.

#### 4.8.2 Comportamento reológico – Regime oscilatório

O comportamento viscoelástico dos géis de amido foi estudado através de ensaios dinâmicos. Para determinar a região viscoelástica linear (RVL), varreduras de deformação (0,1-100 %) a frequências constantes ( $1$  e  $100 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ ) foram realizadas. Em seguida, foram realizadas varreduras de frequência ( $1$ - $100 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ ) sob deformações constantes (5 % para milho e 10 % para mandioca). Os parâmetros reológicos dinâmicos registrados foram os módulos de armazenamento ( $G'$ ) e o módulo de perda ( $G''$ ).

## Capítulo 4 – Material e Métodos

---

Os dados de varredura de frequência foram ajustados a modelos exponenciais (Eq. 13 e Eq. 14) para caracterizar a dependência de frequência dos módulos de armazenamento e perda. Os parâmetros viscoelásticos registrados,  $G_0'$ ,  $G_0''$  e  $(\tan \delta)_1$  (Eq. 15) foram então obtidos:

$$G' = G_0' \cdot \omega^{n'} \quad \text{Eq. 13}$$

$$G'' = G_0'' \cdot \omega^{n''} \quad \text{Eq. 14}$$

$$(\tan \delta)_1 = \frac{G_0''}{G_0'} \quad \text{Eq. 15}$$

onde  $G_0'$  e  $G_0''$  são módulos de cisalhamento elástico (armazenamento) e viscoso (perda) (Pa), respectivamente,  $(\tan \delta)_1$  representa a tangente do ângulo de perda na  $\omega$  de  $1 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$  e os expoentes  $n'$  e  $n''$  (adimensionais) denotam o grau de influência de  $\omega$  em cada módulo. Os testes reológicos foram realizados pelo menos em triplicata.

Além disso, as diferenças estruturais entre as amostras foram quantificadas em termos do parâmetro de qualidade  $Q$  (Eq. 16), um parâmetro adimensional que representa o grau de amortecimento de um oscilador (CAMPO-DEAÑO; TOVAR; BORDERÍAS, 2010; SPADA et al., 2015), dada por:

$$Q = 2\pi \cdot \left(\frac{G_0'}{G_0''}\right) \cdot f^{(n'-n'')} \quad \text{Eq. 16}$$

onde  $f$  simula a frequência no transporte ( $10^1 \text{ rad/s}$ ) e armazenamento na prateleira ( $10^{-3} \text{ rad/s}$ ).

### 4.9 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados foram analisados estatisticamente usando o software *Statistica* 10.0 (StatSoft, Tulsa, EUA). Análises de variância unidirecional (ANOVA), teste  $t$  e teste de Tukey foram aplicados para estabelecer diferenças significativas. A estimação dos parâmetros dos modelos reológicos também foi realizada pelo método dos mínimos quadrados. O erro percentual médio do modelo ( $\varepsilon$ ) foi calculado usando a Eq. 17:

$$\varepsilon = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{y_{\text{exp}} - y_{\text{pre}}}{y_{\text{exp}}} \right| \quad \text{Eq. 17}$$

onde,  $N$  é o número de dados experimentais, e  $y_{exp}$  e  $y_{pred}$  são os valores experimentais e preditos, respectivamente.

---

## CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados a seguir referem-se à caracterização físico-química dos grânulos de amido de milho e fécula de mandioca, nativos e modificados, assim como suas propriedades térmicas e estruturais (propriedade de pasta e de textura). As propriedades reológicas, em regime estacionário, dos géis processados por aquecimento convencional também serão apresentadas. Por fim, serão discutidas as propriedades físicas (índice de sedimentação, capacidade de retenção de água e estabilidade aos ciclos de congelamento e descongelamento) e reológicas (regime oscilatório) dos géis à base de amido nativo de milho fécula nativa de mandioca, processados via aquecimento convencional e ôhmico.

### 5.1 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS GRÂNULOS DE AMIDO

Os teores de amilose, umidade e cinzas dos amidos utilizados neste trabalho podem ser encontrados na Tabela 6. Conforme observado, os teores de amilose aparente foram superiores para as amostras provenientes do amido de milho em comparação às amostras de fécula de mandioca.

Tabela 6 – Composição físico-química dos amidos de milho nativo e modificado e féculas de mandioca nativa e modificada.

Amostra	Amilose (b.s., %)	Cinzas (b.s., %)	Umidade (%)
Milho nativo	29 ± 1 <sup>a</sup>	0,13 ± 0,00 <sup>a</sup>	13 ± 2 <sup>ab</sup>
Mandioca nativa	25,8 ± 0,3 <sup>b</sup>	0,13 ± 0,06 <sup>a</sup>	9,2 ± 0,4 <sup>c</sup>
Milho modificado	29,3 ± 0,5 <sup>a</sup>	0,34 ± 0,06 <sup>a</sup>	10,9 ± 0,3 <sup>b</sup>
Mandioca modificada	25 ± 2 <sup>b</sup>	0,44 ± 0,09 <sup>a</sup>	14 ± 2 <sup>a</sup>

\* Letras iguais na coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey ao nível de 5% de significância. Legenda: b.s. = base seca.

De acordo com o presente estudo, no qual foi adotado o método da capacidade de complexação do iodo pela cadeia de amilose, que determina o teor de amilose aparente das

amostras, os amidos provenientes do milho apresentaram valores superiores de amilose aparente em comparação às féculas de mandioca. Esses resultados estão de acordo com os encontrados por Jane et al. (1999), onde os teores foram de 29,4 % e 23,5 % para o amido nativo de milho e fécula nativa de mandioca, respectivamente.

Os teores de amilose aparente e umidade para a fécula nativa de mandioca foram 25,8 % e 9 %, respectivamente, enquanto que estes teores foram 25 % e 14 % para a fécula modificada de mandioca. Machado, Benelli e Tessaro (2017) trabalharam com a fécula nativa proveniente da mesma marca e reportaram percentuais similares para o teor de amilose aparente (26 %) e umidade (12,72 %).

Segundo (ELIASSON, 2004), amidos provenientes de cereais, como o milho, classificados como tipo A, de acordo com sua estrutura cristalina, apresentam teores de amilose superiores aqueles provenientes de tubérculos, classificados como tipo B, como por exemplo, a mandioca. Desta maneira, os valores encontrados no presente trabalho corroboram com os estabelecidos na literatura.

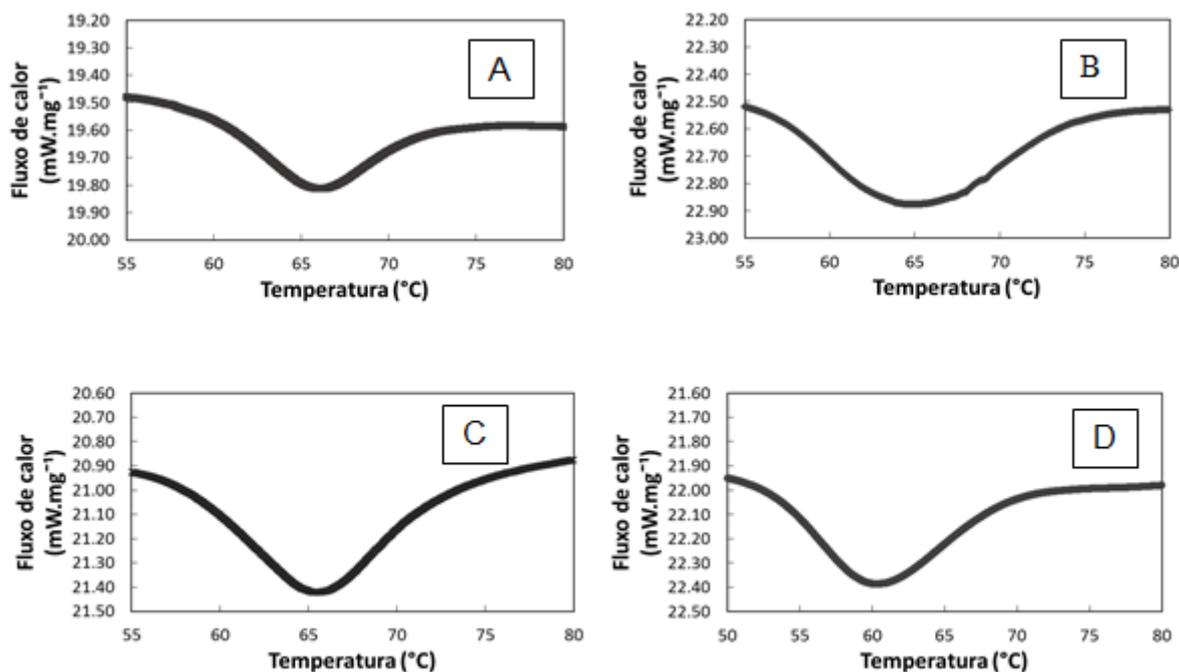
Segundo o reportado por Zhu (2015), a fécula de mandioca pode apresentar uma elevada variação do teor de amilose, de 0 a 30,3 %, dependendo do local de origem do plantio do tubérculo e de outros fatores agrônômicos. Outro fator que pode influenciar nos resultados é o método utilizado para determinar o teor de amilose, que pode ser de amilose aparente ou absoluta. Quanto ao teor de cinzas, o mesmo autor relatou uma variação entre 0,03 – 0,29 % para as diversas amostras analisadas de fécula de mandioca. Esses resultados vão ao encontro das médias encontradas no presente trabalho (0,13 a 0,44 %).

### 5.2 PROPRIEDADES TÉRMICAS

A Figura 18 apresenta as curvas de geleificação representadas pelos termogramas obtidos por DSC dos diferentes tipos de amido; os valores das temperaturas iniciais ( $T_i$ ), de pico ( $T_p$ ) e finais de geleificação ( $T_f$ ), bem como a entalpia de geleificação ( $\Delta H_{gel}$ ) estão compilados na Tabela 7.

## Capítulo 5 – Resultados e Discussão

Figura 18 – Termogramas obtidos por calorimetria diferencial de varredura (DSC) das amostras de amido e fécula.



Legenda: amido nativo de milho (A), fécula nativa da mandioca (B), amido modificado de milho (C) e fécula modificada de mandioca (D).

Tabela 7 – Propriedades térmicas dos amidos de milho e féculas de mandioca nativos e modificados obtidas por DSC.

Amostra	$\Delta H_{gel}$ (J/g)	$T_i$ (°C)	$T_{pico}$ (°C)	$T_f$ (°C)	$\Delta T_{gel}$ (°C)
Milho nativo	$7 \pm 1$ <sup>a*</sup>	$60 \pm 1$ <sup>a</sup>	$65,9 \pm 0,5$ <sup>a</sup>	$72,1 \pm 0,4$ <sup>a</sup>	13,5
Mandioca nativa	$10 \pm 2$ <sup>a</sup>	$56,9 \pm 0,2$ <sup>b</sup>	$64,5 \pm 0,6$ <sup>a</sup>	$72 \pm 2$ <sup>a</sup>	17,3
Milho modificado	$10 \pm 3$ <sup>a</sup>	$58,0 \pm 0,9$ <sup>a</sup>	$65,6 \pm 0,5$ <sup>a</sup>	$72,1 \pm 0,7$ <sup>a</sup>	15,8
Mandioca modificada	$10 \pm 2$ <sup>a</sup>	$53,1 \pm 0,2$ <sup>c</sup>	$60,1 \pm 0,1$ <sup>b</sup>	$68,6 \pm 0,4$ <sup>b</sup>	16,1

\*Letras iguais na coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

As amostras não apresentaram diferença estatística para os valores de  $\Delta H_{gel}$ , com nível de confiança igual a 95%. Com relação às temperaturas, os amidos provenientes do milho apresentaram uma faixa de geleificação menor que as féculas de mandioca; o amido de milho e fécula de mandioca nativos apresentaram valores da diferença entre a temperatura inicial ( $T_i$ ) e a final ( $T_f$ ) de geleificação, denominada  $\Delta T_{gel}$ , igual a 13,5 °C e 15,8 °C, respectivamente. Quanto aos amidos modificados, os valores foram de 15,8 °C para o amido de milho e 16,1 °C para a fécula de mandioca. Júnior (2015) encontrou faixas de geleificação iguais a 11,10 °C e 12,28 °C para amido nativo de milho e fécula nativa de mandioca, respectivamente, com teores de amilose iguais a 24,28 % (milho) e 19,16 % (mandioca). Os maiores valores de temperatura inicial de geleificação para o amido de milho podem estar relacionados com o

## Capítulo 5 – Resultados e Discussão

maior teor de amilose desses grânulos.

Com relação à comparação com os amidos e féculas modificados, quando esses são modificados através da ligação cruzada e da estabilização, eles tendem a apresentar menor temperatura de geleificação (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010). Essa alteração depende da fonte de amido bem como do seu processamento. Através dos resultados expressos na Tabela 7, foi possível verificar a diminuição da  $T_i$  da fécula modificada de mandioca. Singh; Kaur e Mccarthy (2007) fizeram uma revisão comparando propriedades de amidos nativos e modificados, onde verificaram que houve abaixamento da  $T_i$  para féculas modificadas de batata ( $57 - 66\text{ °C} \rightarrow 48 - 67\text{ °C}$ ), amidos modificados de milho ( $59 - 70\text{ °C} \rightarrow 55 - 64\text{ °C}$ ), dentre outros.

### 5.3 PROPRIEDADES DE PASTA

A Figura 19 apresenta os perfis viscoamilográficos dos grânulos de amido e o perfil de temperatura em função do tempo da análise. Os viscoamilogramas apresentam dois eixos ordenados: à esquerda tem-se a viscosidade dinâmica da amostra e à direita a temperatura da análise. Complementarmente, os valores provenientes do teste de RVA como temperatura da pasta ( $T_{pasta}$ ), viscosidade máxima da amostra ( $\mu_{max}$ ), quebra ou *breakdown*, viscosidade final ( $\mu_f$ ), tendência a retrogradação ou *setback* e tempo de pico podem ser conferidos na Tabela 8.

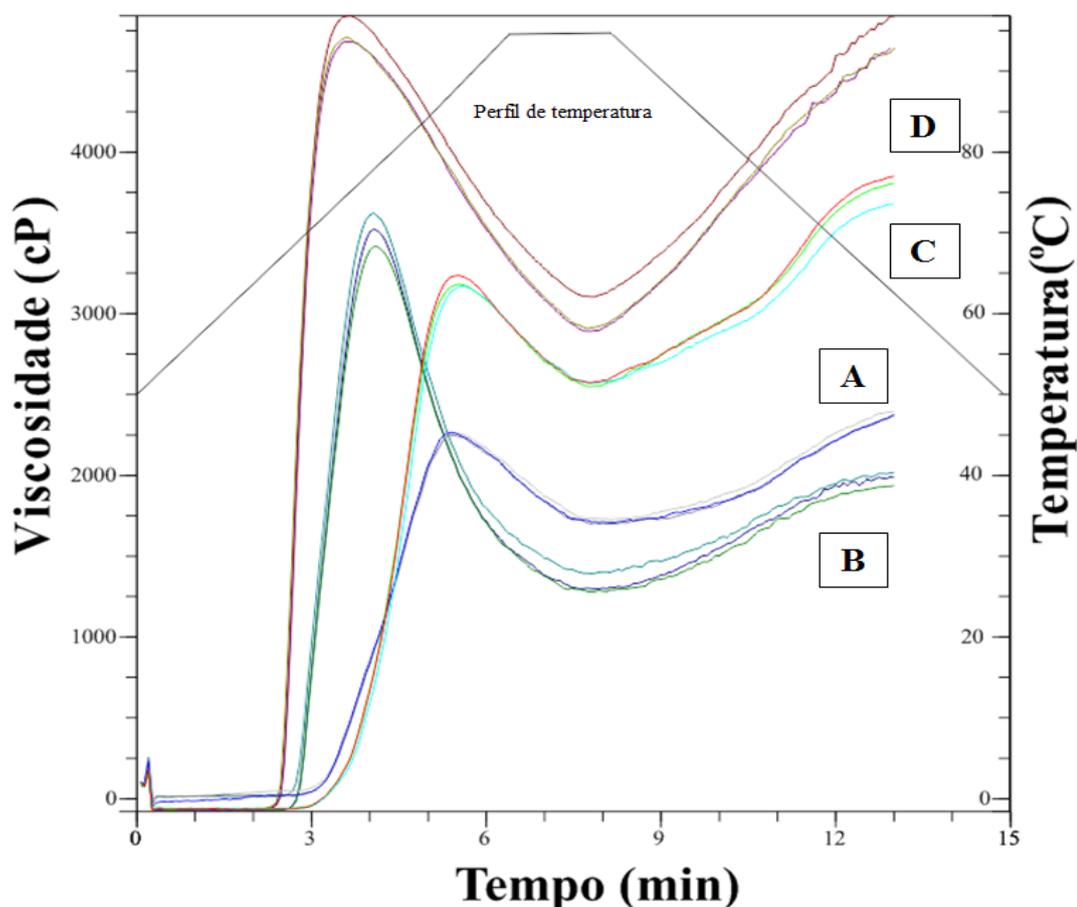
Através da Figura 19 é possível observar que o aumento da temperatura provocou o aumento da viscosidade, devido ao fenômeno de geleificação do amido. Todas as amostras apresentaram perfis semelhantes, ou seja, um pico de viscosidade durante o aquecimento, um abaixamento da viscosidade durante o tempo de retenção em alta temperatura e um aumento da viscosidade durante o resfriamento.

Tabela 8 – Propriedades de pasta das suspensões de amido de milho e fécula de mandioca nativos e modificados.

Amostra	$T_{pasta}$ (°C)	$\mu_{max}$ (cP)	Quebra (cP)	$\mu_f$ (cP)	Setback (cP)
Milho nativo (A)	$75,7 \pm 0,4$ <sup>a*</sup>	$2257 \pm 10$ <sup>d</sup>	$547 \pm 10$ <sup>d</sup>	$2382 \pm 12$ <sup>c</sup>	$671 \pm 6$ <sup>c</sup>
Mandioca nativa (B)	$56,8 \pm 5,9$ <sup>d</sup>	$3520 \pm 104$ <sup>b</sup>	$2197 \pm 53$ <sup>a</sup>	$1980 \pm 41$ <sup>d</sup>	$657 \pm 31$ <sup>c</sup>
Milho modificado (C)	$69,8 \pm 0,5$ <sup>b</sup>	$3196 \pm 35$ <sup>c</sup>	$632 \pm 31$ <sup>c</sup>	$3777 \pm 89$ <sup>b</sup>	$1214 \pm 92$ <sup>b</sup>
Mandioca modificada (D)	$66,2 \pm 0,1$ <sup>c</sup>	$4745 \pm 84$ <sup>a</sup>	$1777 \pm 34$ <sup>b</sup>	$4706 \pm 113$ <sup>a</sup>	$1738 \pm 7$ <sup>a</sup>

\* Letras iguais na coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

Figura 19 – Viscoamilogramas obtidos através do RVA dos grânulos de amidos e féculas



Legenda: amido nativo de milho (A); fécula nativa de mandioca (B); amido modificado de milho (C); fécula modificada de mandioca (D).

O amido nativo de milho apresentou  $T_{pasta}$  igual a 75,7 °C e a fécula nativa de mandioca 56,8 °C. Júnior (2015) encontrou 72,8 °C para amido nativo de milho e 63,8 °C para fécula nativa de mandioca. A fécula de mandioca modificada exibiu maior  $T_{pasta}$  em relação ao nativo do mesmo tipo, indicando maior resistência à dissociação das ligações de hidrogênio intramoleculares, e menor facilidade de expansão. Esse valor vai contra a modificação por ligação cruzada e estabilização, onde a diferente origem da fécula modificada pode explicar esse comportamento.

As féculas de mandioca apresentaram valores superiores de  $\mu_{max}$  em comparação aos amidos de milho. Esse resultado pode ser explicado em virtude da estrutura dos seus grânulos. Sabe-se que amidos do tipo B (tubérculos) apresentam em maior proporção cadeias ramificadas de amilopectina do tipo B (cadeias longas) do que as cadeias do tipo A (cadeias curtas), o que confere uma estrutura mais cristalina ao grânulo (LI; YEH, 2001) e uma maior

interação intermolecular responsável pela resistência a quebra da sua estrutura, gerando um grânulo de maior volume e conseqüentemente maior  $\mu_{max}$  (JANE et al., 1999). Além disso, os amidos modificados através dessa dupla modificação apresentaram maiores valores de  $\mu_{max}$  em relação aos nativos da mesma fonte. Essa diferença pode ser causada pelas modificações do amido, estabilização e a ligação cruzada, que aumentam a resistência do gel às forças cisalhantes aplicadas, resultante do processo de agitação. A introdução de grupos acetila dentro das moléculas do amido acarreta numa reorganização estrutural devido ao impedimento estérico, facilitando assim a absorção de água nas regiões amorfas e aumentando a capacidade de inchamento do grânulo e subsequente aumento da sua viscosidade (LAWAL, 2004).

Os géis provenientes de fécula de mandioca apresentaram maior quebra, 2197 cP para o nativo e 1777 cP para o modificado, em comparação aos géis provenientes do amido de milho, 547 cP para o nativo e 632 cP para o modificado. Amidos com valores elevados de quebra não são desejados na formulação de produtos alimentícios, pois isso representa uma maior fragilidade do gel, e conseqüente expulsão da água do sistema, ou seja, maior probabilidade de ocorrer a sinérese. Apesar do amido de milho modificado apresentar um valor de quebra maior que o amido nativo, em relação à viscosidade máxima obtida, os valores percentuais de quebra são menores, mostrando uma maior estabilidade desse gel (ELIASSON, 2004).

Matta Júnior (2015) também encontrou valores  $\mu_{max}$  e quebra maiores para a fécula nativa de mandioca em comparação ao amido nativo de milho, todos os valores expressos em RVU. Segundo o autor, amidos de tubérculos e raízes, com menores teores de amilose podem apresentar  $T_{pasta}$  menores, menor resistência à quebra e menor *setback*, devido à ausência de lipídios e fosfolipídios nos amidos de raízes e tubérculos. Já Thys et al. (2013), que compararam amidos nativos de pinhão e milho com seus respectivos modificados através de hidrólise ácida, encontraram valores superiores para todas as propriedades de pasta de géis de amido de milho em relação aos apresentados neste trabalho. Essa diferença entre os valores do amido de mesma fonte se deve ao fato das diferentes condições de obtenção dessas matérias-primas, como dito na seção 3.1.2 (fenômenos físicos do amido).

Com relação à tendência à retrogradação, os amidos nativos apresentam menores valores de *setback* frente aos modificados, indicando maior estabilidade. O *setback* ou tendência a retrogradação representa a reassociação das moléculas de amido provendo a expulsão da água do interior da rede do gel (ELIASSON, 2004). Cabe ressaltar que devido às modificações realizadas nos grânulos, esperavam-se valores de *setback* menores do que

## Capítulo 5 – Resultados e Discussão

aqueles encontrados para os nativos. No entanto, os viscoamilogramas mostram maiores viscosidades finais para os amidos modificados, sendo que o valor percentual de setback que representa a diferença entre a  $\mu_{max}$  e  $\mu_{min}$ , foram maiores que 28 % para todos os amidos. Neste caso, pode-se afirmar que os amidos modificados usados neste trabalho são capazes de proporcionar uma viscosidade mais elevada ao produto final e que através desse teste, possuem menor estabilidade que os amidos nativos.

Cabe ressaltar que os resultados encontrados nesta parte do trabalho corroboram com aqueles referentes às propriedades térmicas dos grânulos, visto que a amostra mais susceptível ao aquecimento foi a fécula de mandioca modificada que apresentou menor temperatura inicial de geleificação. Ainda, os amidos e féculas nativos e modificados são derivados de fontes diferentes e em razão dessa diferença de lote, alguns valores não puderam ser explicados somente através da modificação química, pois fatores como tamanho do grânulo, estrutura da amilopectina, e presença de componentes minoritários influencia nas propriedades dos grânulos e seus respectivos géis.

### 5.4 PROPRIEDADES DE TEXTURA

Na Tabela 9 estão apresentados os parâmetros mecânicos de textura como dureza, coesividade e gomosidade dos géis de amido e fécula. O amido nativo de milho apresentou valores muito superiores de dureza (898 g) em relação aos demais amidos. Segundo Irani et al. (2019) a dureza do gel está relacionada com a retrogradação do amido. Como esse fenômeno está diretamente ligado ao teor de amilose num curto período de tempo, o maior conteúdo de amilose do amido nativo de milho influenciou diretamente no elevado teor de amilose.

Tabela 9 – Propriedades de textura dos géis de amido de milho e fécula de mandioca nativos e modificados.

Amostra	Dureza (g)	Coesividade (-)	Gomosidade (g)
Milho nativo	898 ± 46 <sup>a</sup>	0,50 ± 0,04 <sup>c</sup>	368 ± 32 <sup>a</sup>
Mandioca nativa	128 ± 5 <sup>c</sup>	0,70 ± 0,02 <sup>a</sup>	89 ± 1 <sup>c</sup>
Milho modificado	123 ± 3 <sup>c</sup>	0,54 ± 0,02 <sup>c</sup>	66,6 ± 0,8 <sup>d</sup>
Mandioca modificada	170 ± 8 <sup>b</sup>	0,62 ± 0,01 <sup>b</sup>	106 ± 4 <sup>b</sup>

\* Letras iguais na linha não diferem entre si pelo Teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

Amidos que apresentam maiores teores de amilose e cadeias de amilopectina mais longas, geralmente formam géis duros (MUA; JACKSON, 1997) devido à recristalização dessas moléculas (MILES et al., 1985). Teng, Chin, Yusof (2013) também encontraram maiores valores de dureza em géis de amido de milho (225,1 g, 28 % de amilose) em relação

## Capítulo 5 – Resultados e Discussão

---

aos géis de fécula de mandioca (4,9 g, 17 % de amilose). É provável que a diferença entre o valor encontrado por este trabalho e o valor encontrados pelos autores citados, se deve ao fato de que o teste para verificar a dureza do gel foi realizado após 30 minutos da análise no RVA, em contraponto a este trabalho, que teve um tempo igual a 24 horas.

A coesividade para um gel de amido representa a sua resistência à segunda deformação de acordo com o seu comportamento na primeira deformação. Em outras palavras, é um critério de quão bem um gel de amido pode manter sua estrutura após a primeira mordida. Géis de amido que apresentam baixos valores de coesividade apresentam um comportamento mais plástico do que elástico, ou seja, esse gel pode sofrer alterações texturais intensas, sendo adequados para alimentos mastigáveis (ROOPA; BHATTACHARYA, 2008). A fécula nativa de mandioca apresentou a maior coesividade (0,7) que é a força simulada para romper as ligações internas do gel (KÄLVIÄINEN; ROININEN; TUORILA, 2000). Scandolara (2017) encontrou valores semelhantes com relação a gomosidade (222) e a coesividade (0,633) para géis de fécula de mandioca numa concentração igual a 12 % m/m, sendo a mesma concentração do gel utilizado para esta análise no presente trabalho. Uma explicação para esse valor seria em relação ao ordenamento de suas cadeias, podendo apresentar uma maior parte cristalina, ou seja, um maior ordenamento. Já os amidos de milho apresentaram menor coesividade que as féculas. Essa menor coesividade pode significar que o gel apresenta uma natureza plástica, em vez de elástica, o que significa que pode sofrer alterações texturais intensas e adequadas para alimentos gomosos (ROOPA; BHATTACHARYA, 2008).

Assim como a dureza do gel, a gomosidade está diretamente relacionada com o teor de amilose (SANDHU; SINGH, 2007). Essa propriedade é inversamente proporcional à dureza e diretamente proporcional à coesividade. Novamente, o amido nativo de milho apresentou a maior gomosidade (368 g). Segundo Kälviäinen, Roininen e Tuorila (2000), a gomosidade é a força necessária para desintegrar o material, e quanto maior o teor de amilose maior deve ser a força necessária para a desintegração do gel, pois essas cadeias lineares tendem a ter interações intermoleculares mais fortes. O amido modificado de milho não apresentou valores de gomosidade semelhante ao nativo, isso devido provavelmente às suas modificações, as quais também explicam os resultados da dureza. Teng, Chin e Yusof (2013) encontraram valores maiores de gomosidade para géis de amido nativo de milho (111 g) em comparação aos géis nativos de mandioca (3,4 g). Essa diferença foi devido ao maior teor de amilose das amostras de milho, segundo os autores, que apresenta uma reassociação de suas moléculas lineares mais rápida que moléculas com altamente ramificadas, como a amilopectina.

5.5 PROPRIEDADES REOLÓGICAS – REGIME ESTACIONÁRIO

As curvas de viscosidade e de fluxo dos géis aquecidos convencionalmente são mostradas nas Figuras 20 e 21, enquanto os respectivos valores dos parâmetros estimados para os modelos de Lei de Potência ou Oswald-de-Waele e Herschel Bulkley são apresentados na Tabela 10. Todas as amostras apresentaram comportamento pseudoplástico.

Figura 20 – Curvas de viscosidade para os géis de amido de milho e fécula de mandioca submetidos ao AC

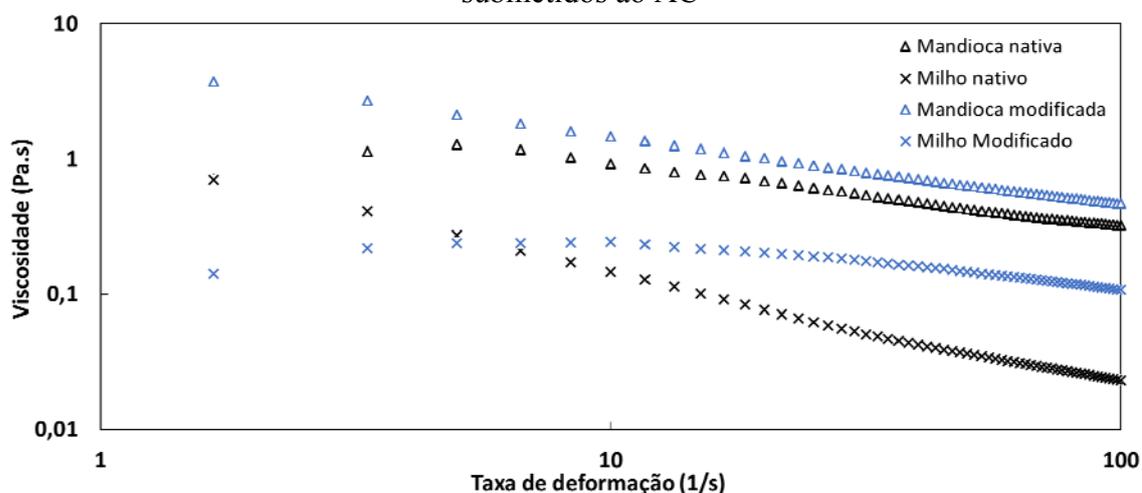
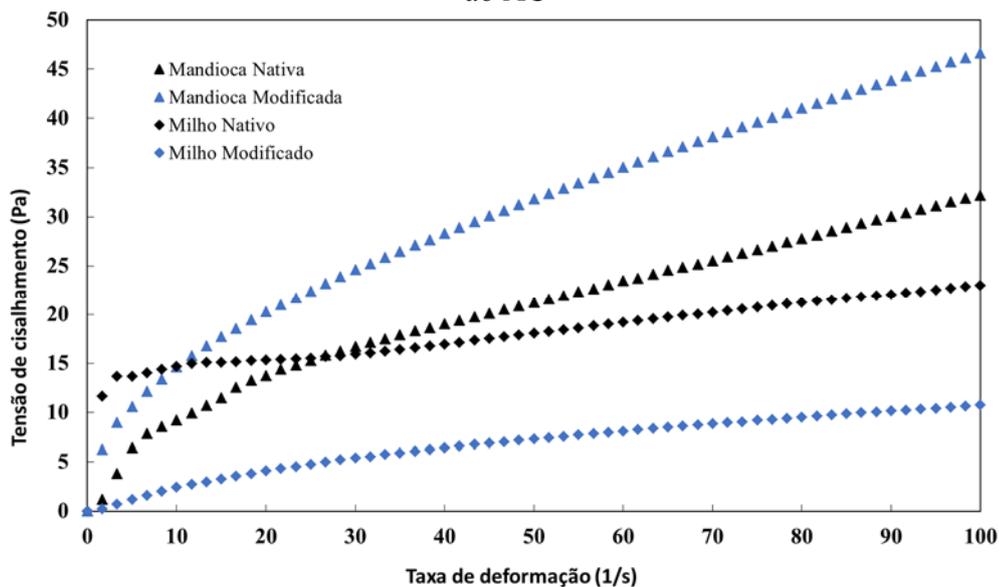


Figura 21 - Curvas de fluxo para os géis de amido de milho e fécula de mandioca submetidos ao AC



O modelo Herschel-Bulkley forneceu o melhor ajuste (valor alto de  $R^2$  e valor baixo para  $\epsilon$ ) para os géis de amido de milho e de fécula de mandioca (Tabela 10). Contudo, é possível observar que valores negativos ou próximos a zero do valor inicial da tensão de cisalhamento

## Capítulo 5 – Resultados e Discussão

foram observados para todas as amostras, para o modelo de Herschel-Bulkley, o que significa que este modelo não é adequado para estes géis. Sendo assim, os géis de amido podem ser classificados através do modelo de Lei da Potência. Esse comportamento também foi relatado para vários géis de amido obtidos sob diferentes condições (CHEN; RAMASWAMY, 1999; KIM et al., 2012; MONROY; RIVERO; GARCÍA, 2018).

Tabela 10 – Parâmetros estimados para os modelos de Lei da Potência e Herschel-Bulkley

Amostra	Lei da Potência				Herschel-Bulkley				
	$K$ (Pa.s)	$n$	$R^2$	$\varepsilon$ (%)	$\tau_0$ (Pa)	$K$ (Pa.s)	$n$	$R^2$	$\varepsilon$ (%)
Milho Nativo	8,8±0,3 <sup>a*</sup>	0,19±0,01 <sup>d</sup>	0,968	4,5	1,0±0,9 <sup>a</sup>	8,0±0,9 <sup>a</sup>	0,21±0,02 <sup>b</sup>	0,968	4,4
Milho Modificado	0,65±0,02 <sup>d</sup>	0,61±0,01 <sup>a</sup>	0,998	9,2	-0,7±0,1 <sup>b</sup>	0,93±0,05 <sup>d</sup>	0,55±0,01 <sup>a</sup>	0,999	4,8
Mandioca Nativa	2,59±0,07 <sup>c</sup>	0,54±0,01 <sup>b</sup>	0,998	5,4	-0,4±0,4 <sup>b</sup>	2,8±0,2 <sup>c</sup>	0,53±0,01 <sup>a</sup>	0,998	5,2
Mandioca Modificada	4,32±0,06 <sup>b</sup>	0,51±0,00 <sup>c</sup>	0,999	1,5	1,2±0,2 <sup>a</sup>	3,7±0,1 <sup>b</sup>	0,54±0,01 <sup>a</sup>	0,999	1,0

\* Letras iguais na linha não diferem entre si pelo Teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

Os índices de consistência ( $K$ ) e comportamento do fluxo ( $n$ ) foram significativamente afetados ( $p < 0,05$ ) pela fonte botânica e pela modificação dos amidos. Os valores de  $K$  e  $n$  encontrados para o gel de fécula nativa de mandioca são semelhantes aos relatados por Kim et al. (2012) ( $K = 3,53$  Pa.s e  $n = 0,53$ ) para suspensões com 4 % m/m de fécula de mandioca.

O gel de milho nativo apresentou maior valor do índice de consistência (8,8 Pa.s) comparado ao gel de fécula de mandioca, o que pode ser atribuído ao seu maior teor de amilose. Esse valor pode ser correlacionado com os valores de  $\mu_f$  encontrados nos viscoamilogramas, já que no reômetro foram avaliados os géis de amido que já tinham sido resfriados e deixados sob repouso durante 24 h, desenvolvendo assim a formação de uma rede estruturada devido à ação do tempo (SJOO; NILSSON, 2017). Com relação ao amido modificado de milho, a diminuição do  $K$  se deve ao fato do início da retrogradação, pois quando ocorre a recristalização da estrutura do amido, ocorre um abaixamento na sua viscosidade.

Nas Figuras 22 e 23 é possível observar as curvas de tixotropia dos géis de amido de milho e fécula de mandioca aquecidos convencionalmente, respectivamente. As amostras de amido nativo de milho, amido modificado de milho e fécula nativa de mandioca não apresentaram histerese dos seus géis, isto é, não apresentaram valores diferentes no aumento e

na diminuição da taxa de deformação para os módulos de armazenamento e perda de energia. Já o amido modificado de milho apresentou comportamento reopético.

Figura 22 - Curvas de tixotropia para os géis de amido de milho submetidos ao AC

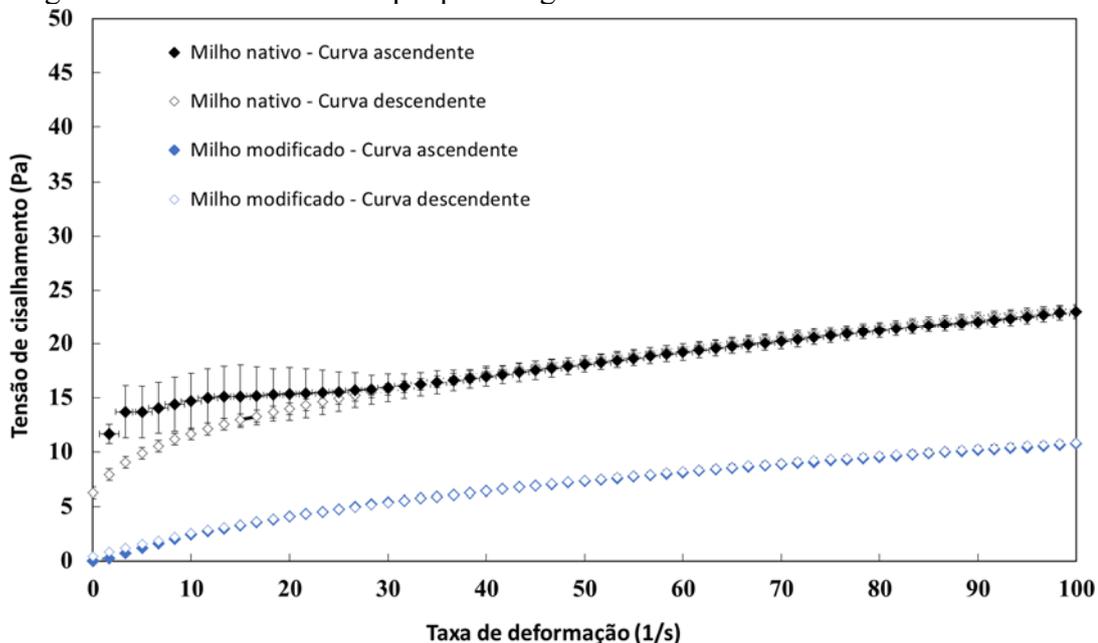
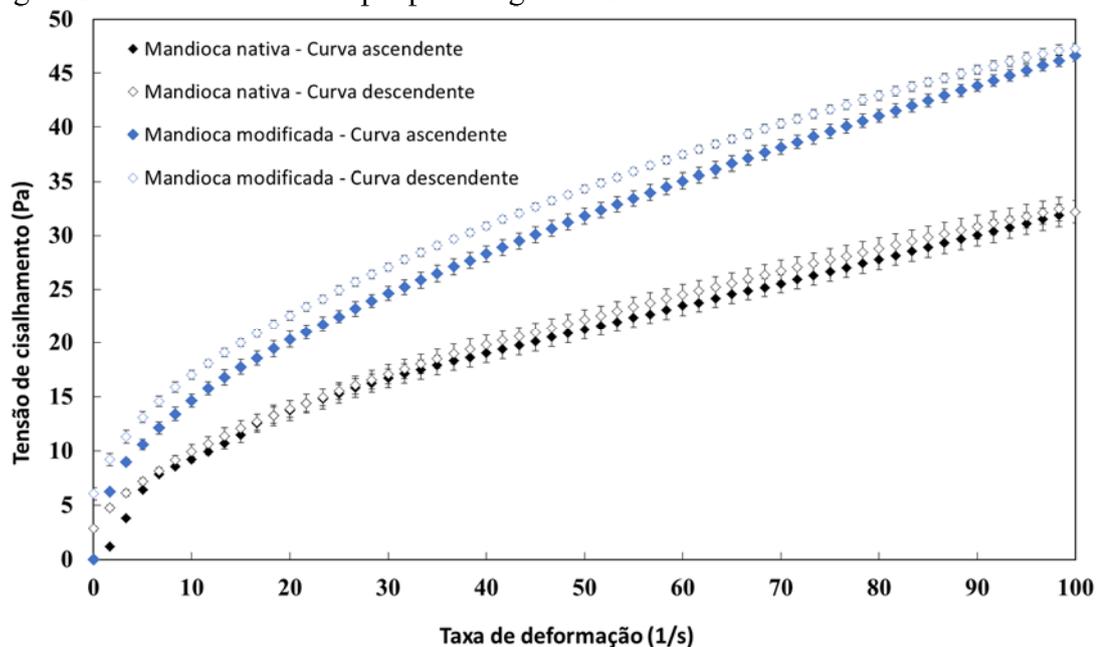


Figura 23 - Curvas de tixotropia para os géis de féculas de mandioca submetidos ao AC



É possível verificar a relação entre os valores do  $K$ , da viscosidade máxima de pasta e da dureza dos géis, onde o amido nativo de milho apresentou os maiores valores, seguido pela fécula modificada de mandioca. Como possível explicação para esses resultados, pode-se atribuir ao teor de amilose presente no grânulo, que é maior para o amido nativo de milho.

## Capítulo 5 – Resultados e Discussão

Ainda, é possível correlacionar à dupla modificação química como agente resultante nos valores da fécula modificada de mandioca.

### 5.6 PERFIL DE AQUECIMENTO

As dispersões de amido e fécula, nativos, com concentração igual a 5 % m/m e com adição de NaCl a 0,2 % m/m, quando submetidas ao aquecimento convencional (AC) ou ôhmico (AO), variaram sua condutividade elétrica entre 0,35 a 0,41 S/m a 20 °C, conforme a Tabela 11.

Tabela 11 – Condutividade elétrica das soluções de amido

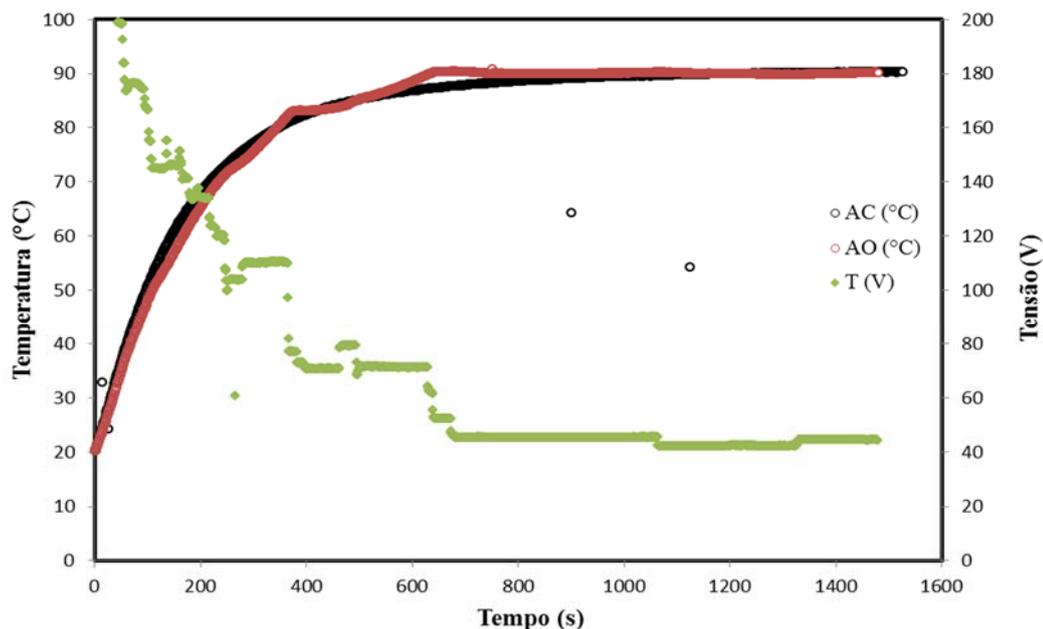
Amostra	Condutividade elétrica (S/m) a 20 °C	CV (%)
Amido nativo de milho AC	0,38 ± 0,03	6,11
Fécula nativa de milho AC	0,39 ± 0,02	5,87
Amido nativo de milho AO	0,40 ± 0,02	4,81
Fécula nativa de milho AO	0,39 ± 0,02	3,78

Legenda: CV - Coeficiente de Variância.

Esses resultados estão de acordo com Kim, Wiesenborn e Grant (1997) que obtiveram 0,34 S/m para soluções aquosas de amido a 5,5 % com adição de 0,2 % de NaCl a 19 °C. Já Marcotte, Ramaswamy e Piette (1998) obtiveram um valor superior de condutividade elétrica de 0,582 S/m para soluções aquosas de amido a 4,3 % com adição de 0,25 % de NaCl. O controle da condutividade elétrica é importante para o ajuste da curva de aquecimento ôhmico, que deve ser próxima à curva de aquecimento convencional a fim de verificar tanto os efeitos térmicos quanto os não-térmicos do processo nas propriedades estruturais dos géis de amido.

As curvas da variação da temperatura (°C), no eixo à esquerda, e tensão (V), no eixo à direita, versus tempo (s) podem ser verificadas na Figura 24, onde se pode observar que foi necessário variar os valores de tensão durante o processo de AO para equalizar as curvas de aquecimento.

Figura 24 – Curvas de Temperatura (°C) e Tensão (V) versus Tempo (min) dos géis processados



Legenda: AC - Aquecimento Convencional; AO - Aquecimento Ôhmico; T - Tensão.

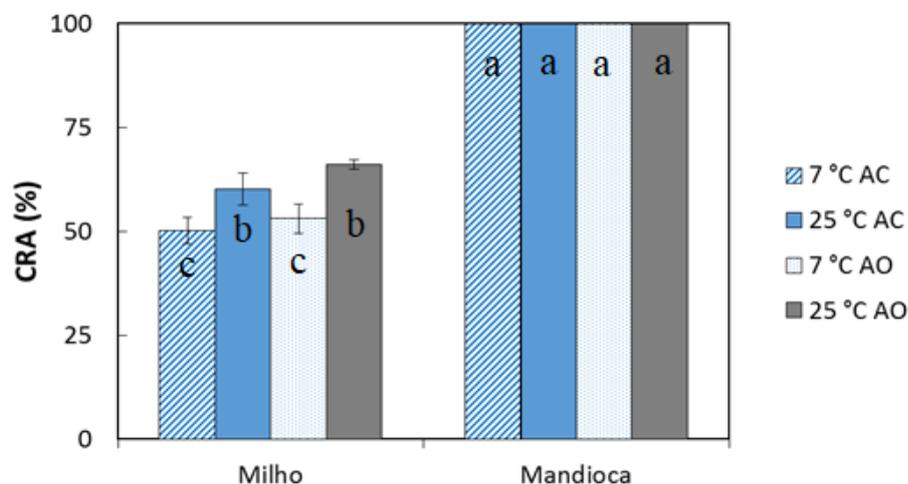
### 5.7 ESTABILIDADE FÍSICA

Os resultados da estabilidade física das amostras são apresentados a seguir. A Figura 25 apresenta os resultados provenientes dos testes da Capacidade de Retenção de Água (CRA), a Tabela 12 os valores encontrados para o Índice de Sedimentação (IS) e, por fim, a Figura 26 os resultados da estabilidade das amostras aos ciclos de congelamento e descongelamento.

Os géis de fécula de mandioca não apresentaram separação de fases, apresentando 100 % de CRA, independentemente da temperatura de armazenamento e do tipo de aquecimento. Por outro lado, os géis de amido de milho apresentaram valores de CRA entre  $51 \pm 3 \%$  e  $66 \pm 2 \%$ , indicando maior propensão à retrogradação e sensibilidade a temperatura de armazenamento.

## Capítulo 5 – Resultados e Discussão

Figura 25 - Capacidade de Retenção de Água a 7 °C e 25 °C dos géis de amido de milho e fécula de mandioca nativos submetidos ao AC e AO.



Letras iguais não diferem entre si pelo Teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

Os géis de amido de milho armazenados sob refrigeração (7 °C) apresentaram menor CRA, provavelmente devido à contração das cadeias de amilopectina e posterior expulsão da água armazenada nas regiões geleificadas. Gani et al. (2010) encontraram valores similares de CRA (44 - 60 %) para o amido de castanha indiana geleificado a 90 °C por 15 min em uma concentração de 5% m/v. Além disso, deve-se notar que o tipo de processo, convencional ou ôhmico, não promoveu diferenças estatisticamente significativas de CRA nas temperaturas testadas.

Tabela 12 – Índice de sedimentação a 7 °C e 25 °C de géis de amido nativo de milho e fécula de mandioca nativos submetidos ao AC e AO.

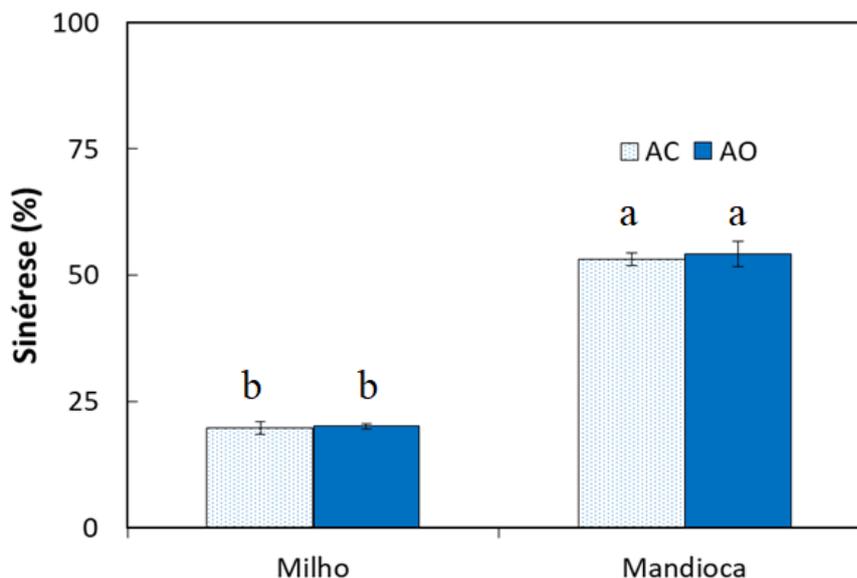
Amostra	Armazenado a 7 °C	Armazenado a 25 °C
Milho AC	11 ± 5 <sup>a</sup>	0 ± 0 <sup>b</sup>
Milho AO	12 ± 2 <sup>a</sup>	0 ± 0 <sup>b</sup>
Mandioca AC	0 ± 0 <sup>b</sup>	0 ± 0 <sup>b</sup>
Mandioca AO	0 ± 0 <sup>b</sup>	0 ± 0 <sup>b</sup>

\*Letras iguais na coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

Com relação ao IS, os géis de fécula de mandioca não apresentaram sedimentação (IS = 0 %) após 7 dias de armazenamento em ambas as temperaturas, 7 °C e 25 °C. Os géis de amido de milho também não apresentaram sedimentação quando armazenados a 25 °C, mas apresentaram valores de IS em torno de 12 % para armazenamento a 7 °C. Essa diferença de comportamento entre o amido de milho e a fécula de mandioca está de acordo com o maior teor de amilose do amido de milho, uma vez que a perda de estabilidade está relacionada à retrogradação da amilose a baixas temperaturas. Novamente, observa-se que não houve

mudança nos valores desta propriedade em função do tipo aquecimento.

Figura 26 - Estabilidade aos ciclos de congelamento e descongelamento dos géis de amido de milho e de fécula de mandioca nativos submetidos ao AC e AO.



Letras iguais não diferem entre si pelo Teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

Os dados da Figura 26 também indicam que, em relação à estabilidade aos ciclos de congelamento e descongelamento, não foram encontradas diferenças significativas ao considerar a influência do tipo de processo, ou seja, aquecimento ôhmico e convencional. No entanto, verificou-se que o milho apresentou uma estabilidade mais elevada, uma vez que o gel formado expeliu significativamente menos água. Além disso, levando em consideração os valores do teor de amilose apresentados na seção 5.1, esses resultados são opostos aos observados para CRA e IS por Takeiti et al. (2007), que, estudando diferentes tipos de amidos de milho com diferentes teores de amilose (milho nativo, ceroso e modificado), reportou maiores valores de sinérese para géis de amido com maior percentual de amilose.

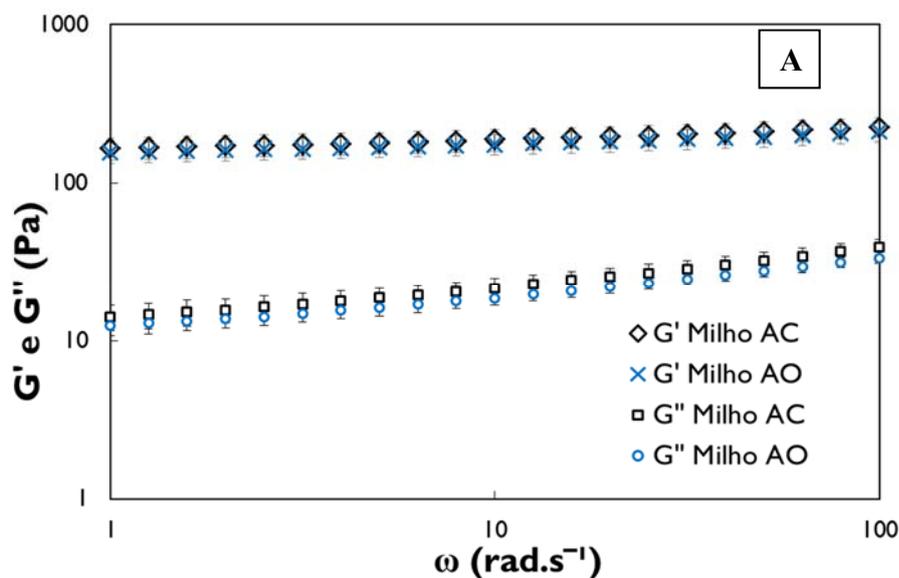
Uma explicação para os resultados opostos encontrados para sinérese em comparação com CRA e IS pode estar associada aos papéis de amilose e amilopectina nas condições específicas desses testes relacionadas à determinação de cada um desses parâmetros de estabilidade; é sabido que a cinética de retrogradação é mais lenta para a amilopectina do que para a amilose (ELIASSON, 2004a). Entretanto, ciclos de congelamento-descongelamento podem influenciar no aumento dessa taxa de retrogradação em relação aos testes de CRA e IS, devido às condições mais severas durante os ciclos. O aumento na cinética de retrogradação da amilopectina também foi reportado por Lai, Lu e Lii (2000) para amilopectinas de amido de arroz com altas proporções de cadeias longas, sob condições severas de armazenamento.

Sabe-se que amilopectinas de cadeias curtas foram associadas a amidos com padrões do tipo A, como o milho. Contudo, como os ciclos de congelamento e descongelamentos são testes mais longos e severos, a parcela referente à recristalização da amilopectina pode ter interferido nos resultados de estabilidade, ao contrário dos outros testes que são mais rápidos, onde a amilose teve papel principal.

### 5.8 PROPRIEDADES REOLÓGICAS – REGIME OSCILATÓRIO

Na presente seção estão descritos os resultados dos testes reológicos em regime oscilatório de géis de amido nativo de milho e fécula nativa de mandioca submetidos aos tratamentos convencional e ôhmico. A Figura 27 apresenta as varreduras de frequência dos géis de amido aquecidos convencionalmente (AC) e ôhmicamente (AO). Complementarmente, a Tabela 13 resume os parâmetros reológicos dinâmicos, os coeficientes  $G_0'$  e  $G_0''$  e os expoentes  $n'$  e  $n''$ , obtidos no modelo de Lei de Potência. Os altos valores de  $R^2$  e os baixos percentuais de  $\mathcal{E}$  demonstram o bom ajuste dos dados ao modelo proposto.

Figura 27 - Varredura de frequência (1-100  $\text{rad.s}^{-1}$ ) dos géis de amido nativo de milho (A) e fécula nativa de mandioca (B) submetidos ao AC e AO.



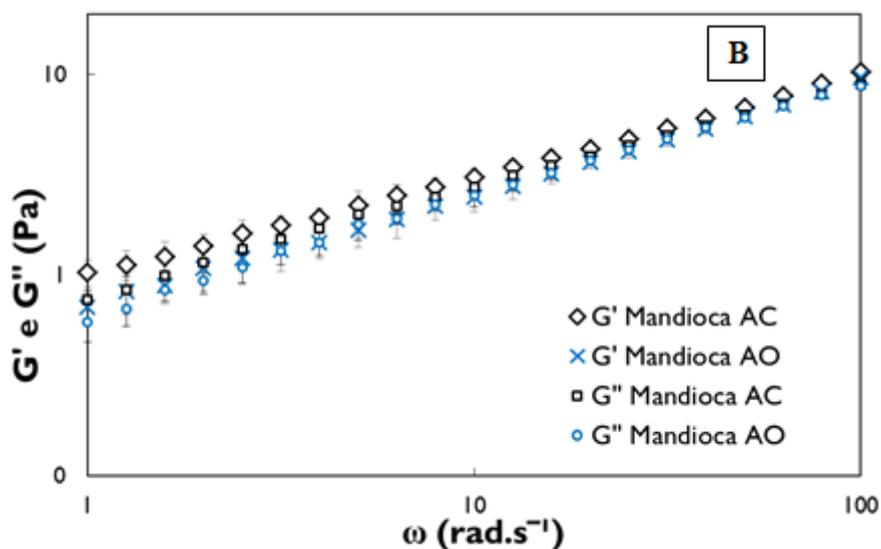


Tabela 13 - Parâmetros reológicos dinâmicos de amidos nativos de milho e mandioca submetidos ao AC e AO.

Amostra	Módulo de armazenamento				Módulo de Perda				$(\tan \delta)_1$	$Q$	
	$G'_0$ (Pa)	$n'$	$R^2$	$\varepsilon$ (%)	$G''_0$ (Pa)	$n''$	$R^2$	$\varepsilon$ (%)		$f = 1.6 \times 10^{-4}$ Hz	$f = 1.6$ Hz
Milho	$169 \pm 19^{a*}$	$0,06 \pm 0,01^b$	0,99	0,88	$13 \pm 2^a$	$0,24 \pm 0,01^b$	0,99	2,60	$0,08 \pm 0,00^b$	$392 \pm 33^a$	$75 \pm 23^a$
Milho AO	$147 \pm 19^a$	$0,06 \pm 0,01^b$	0,99	0,81	$11 \pm 1^a$	$0,23 \pm 0,01^b$	0,99	2,74	$0,07 \pm 0,00^b$	$372 \pm 23^a$	$78 \pm 21^a$
Mandioca AC	$1,0 \pm 0,2^b$	$0,52 \pm 0,03^a$	0,99	3,53	$0,89 \pm 0,08^b$	$0,51 \pm 0,02^a$	0,99	2,28	$0,92 \pm 0,09^a$	$6 \pm 1^b$	$7 \pm 2^b$
Mandioca AO	$0,7 \pm 0,2^b$	$0,58 \pm 0,04^a$	0,99	3,32	$0,73 \pm 0,08^b$	$0,55 \pm 0,02^a$	0,99	3,91	$1,0 \pm 0,2^a$	$4,5 \pm 0,7^c$	$6 \pm 3^b$

\* Letras minúsculas iguais na coluna linha não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

Como pode ser visto, os tipos de aquecimentos AC e AO não promoveram mudanças nos espectros mecânicos dos géis, diferentemente da fonte de amido que levou a diferenças significativas. Adicionalmente, para ambos os amidos,  $G'$  foi maior que  $G''$  através de toda faixa de frequência analisada, indicando que as deformações foram fundamentalmente elásticas e o desenvolvimento de uma estrutura tipo gel (BRUMMER, 2006). Os resultados reportados por Colombo, León e Ribotta (2011) para géis de amido de milho (6,4% m/m, 95 °C, 22 min) foram compatíveis com os encontrados no presente estudo. Os autores verificaram que o módulo elástico (ou de armazenamento,  $G'$ ) foi maior que o módulo viscoso (ou perda,  $G''$ ) em toda a faixa de frequência (0,0628 - 62,8 rad.s<sup>-1</sup>), indicando que as deformações foram fundamentalmente elásticas.

Para os géis de fécula de mandioca, o módulo viscoso  $G''_0$  e o módulo elástico  $G'_0$  foram semelhantes, proporcionando altos valores da tangente do ângulo de perda ( $\tan \delta \sim 1$ ) e

caracterizando como um gel fraco, mais líquido do que sólido (STEFFE, 1996). Por outro lado, os géis de amido de milho exibiram um comportamento de gel forte ( $\tan \delta \sim 0,1$ ) com o módulo de armazenamento dos géis de milho apresentando fraca dependência da  $\omega$  ( $n' = 0,06$ ). Essa diferença de comportamento também foi observado quando comparado com resultados presentes na literatura para géis de mandioca (VILLANUEVA et al., 2018) e de milho (COLOMBO; LEÓN; RIBOTTA, 2011). Esses valores podem ser atribuídos ao alto teor de amilose do amido de milho que pode causar o efeito das ligações de hidrogênio para prevalecer sobre a ação de rompimento da estrutura molecular promovida pela tensão de cisalhamento (DICKINSON; WALSTRA, 1993; VILLARREAL; ITURRIAGA, 2016; YONEYA et al., 2003).

Também vale a pena analisar os valores do parâmetro do fator de qualidade  $Q$  apresentados na Tabela 13 porque, baseado na sua definição, esse fator pode ser considerado como um indicador da estabilidade da estrutura da rede (ARYA, 1990). Para ambas as frequências analisadas, os valores de  $Q$  foram maiores para o gel de amido de milho que para o gel de fécula de mandioca. Esses resultados estão de acordo com os reportados no teste de sinérese, indicando que esse parâmetro pode ser utilizado como um representante da sinérese de géis de amido.

---

## CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES

Neste capítulo são apresentadas de maneira resumida as principais conclusões deste trabalho que teve como objetivo principal avaliar a influência do tipo de amido (nativo ou modificado, milho ou mandioca) e de aquecimento [convencional (AC) ou ôhmico (AO) ] nas propriedades de géis.

Amostras comerciais de amidos nativo e modificado de milho e féculas nativa e modificada de mandioca foram caracterizados satisfatoriamente, visto que os resultados foram semelhantes aos encontrados na literatura. Com relação às diferenças entre os tipos de amidos, os grânulos de amido nativo de milho apresentaram um maior teor de amilose, o que pode ter levado a maiores valores de temperatura inicial de geleificação e géis com maiores valores de viscosidade máxima de pasta, dureza e índice de consistência. No comportamento reológico em regime estacionário, todos os amidos apresentaram comportamento pseudoplástico e tixotrópico. Com relação à influência dos dois tipos de tratamento térmico (AC e AO) sobre os parâmetros físicos e reológicos analisados na segunda parte do trabalho, verificou-se que o tipo de aquecimento não afetou a estabilidade física nem as propriedades viscoelásticas dos géis de amido nativo de milho e fécula nativa de mandioca, visto que os resultados apresentados não tiveram diferença significativa ( $p > 0,05$ ). Assim, pode-se inferir que o AO pode ser aplicado alternativamente aos métodos convencionais no processamento de alimentos à base de amido, visto que foram mantidas as propriedades de seus géis. O gel de amido nativo de milho apresentou menor sinérese e maior parâmetro de qualidade ( $Q$ ) quando comparado à fécula nativa de mandioca, mostrando a influência da fonte de amido na estabilidade do gel.

---

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir deste trabalho, pode-se elencar algumas sugestões para trabalhos futuros:

- realizar uma análise centesimal das matérias-primas e análise do teor de amido a fim de identificar os papéis das interações de lipídeos e proteínas com as macromoléculas amilose e amilopectina e verificar a pureza das amostras;
- realizar modificações químicas (ligação cruzada e estabilização) nos amidos e féculas nativos e compará-los com os adquiridos comercialmente;
- realizar estudos sobre a estrutura desses amidos através dos seguintes ensaios: microscopia eletrônica de varredura (MEV) para verificar a superfície dos grânulos; cromatografia de permeação a gel (GPC) para verificar a distribuição de tamanho das cadeias de amilopectina; e difração de raios-X (DRX) para verificar a crisalinidade dos grânulos;
- estudar outras curvas de aquecimento ôhmico, alterando o binômio tempo e temperatura, a fim de verificar se haverá alguma modificação nas propriedades do géis;
- utilizar uma maior variedade de matérias-primas a fim de poder correlacionar estatisticamente os valores de suas propriedades através da correlação de Pearson.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

AACCI METHOD 74-09.01. Measurement of Bread Firmness by Universal Testing Machine. In: **AACC International approved methods of analysis**. 11th. ed. [s.l.] AACC International, 2010.

AACCI METHOD 76-21.01. General Pasting Method for Wheat or Rye Flour or Starch Using the Rapid Visco Analyser. In: **AACC International Approved Methods**. 11th. ed. [s.l.] AACC International, 2010.

ACKAR, D. et al. Modification of barley starch with mixtures of organic dicarboxylic acids and acetanhydride. **Technol. Acta**, v. 4, n. January, p. 27–33, 2011.

ACKAR, D. et al. Starch Modification by Organic Acids and Their Derivatives: A Review. **Molecules**, v. 20, p. 19554–19570, 2015.

ALMEIDA, A. L. F. Amidos: Fontes, Estruturas e Propriedades Funcionais. **Aditivos e Ingredientes**, v. 63, p. 26–37, 2009.

AN, H. J.; KING, J. M. Pasting Properties of Ohmically Heated Rice Starch and Rice Flours. **Chemistry, Food**, v. 71, n. 7, p. 437–441, 2006.

AOAC. AOAC Official Methods of Analysis. **Association of Official Agricultural Chemists. Washington, D.C.**, v. 15th, n. Volume 1, p. 771p, 1990.

ARYA, A. P. Harmonic Oscillators. In: **Introduction to Classical Mechanics**. Massachusetts: A Division of Simon and Schuster, 1990. p. 58–103.

BAKER, L. A.; RAYAS-DUARTE, P. Freeze-thaw stability of amaranth starch and the effects of salt and sugars. **Cereal Chemistry**, v. 75, n. 3, p. 301–307, 1998.

BENINCA, C. **Emprego de técnicas termoanalíticas na análise de amidos nativos e quimicamente modificados de diferentes fontes botânicas**. [s.l.] Universidade Estadual de Ponta Grossa, 14 fev. 2008.

BILIADERIS, C. G. Structures and phase transitions of starch polymers. In: **Polysaccharide association structures in food**. 1. ed. New York: [s.n.]. p. 57–168.

BOURNE, M. **Food Texture and Viscosity. Concept and Measurement**. 2nd. ed. New York: Food Science and Technology, 2010.

## **Referências Bibliográficas**

---

- BROCHIER, B.; MERCALI, G. D.; MARCZAK, L. D. F. Influence of moderate electric field on inactivation kinetics of peroxidase and polyphenol oxidase and on phenolic compounds of sugarcane juice treated by ohmic heating. **LWT - Food Science and Technology**, v. 74, p. 396–403, 2016.
- BROCHIER, B.; MERCALI, G. D.; MARCZAK, L. D. F. Effect of ohmic heating parameters on peroxidase inactivation, phenolic compounds degradation and color changes of sugarcane juice. **Food and Bioproducts Processing**, 2018.
- BRUMMER, R. **Rheology essentials of cosmetic and food emulsions**. [s.l.] Springer, 2006.
- BULÉON, A. et al. Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 23, n. 2, p. 85–112, 1 ago. 1998.
- CAMPO-DEAÑO, L.; TOVAR, C. A.; BORDERÍAS, J. Effect of several cryoprotectants on the physicochemical and rheological properties of suwari gels from frozen squid surimi made by two methods. **Journal of Food Engineering**, v. 97, n. 4, p. 457–464, 2010.
- CAPPATO, L. P. et al. Ohmic heating in dairy processing: Relevant aspects for safety and quality. **Trends in Food Science and Technology**, v. 62, p. 104–112, 2017.
- CEREDA, M. P. et al. **Propriedades gerais do amido**. Campinas: [s.n.]. v. 1
- CHA, Y. Effect of Ohmic Heating at Subgelatinization Temperatures on Thermal-property of Potato Starch. **Korean Journal of Food and Nutrition**, v. 25, n. 4, p. 1068–1074, 2012.
- CHEN, C. R.; RAMASWAMY, H. S. Rheology of tapioca starch. **Food Research International**, v. 32, n. 5, p. 319–325, 1999.
- CHIOTELLI, E.; PILOSIO, G.; LE MESTE, M. Effect of sodium chloride on the gelatinization of starch: A multimeasurement study. **Biopolymers**, v. 63, n. 1, p. 41–58, 1 jan. 2002.
- COLOMBO, A.; LEÓN, A. E.; RIBOTTA, P. D. Rheological and calorimetric properties of corn-, wheat-, and cassava- starches and soybean protein concentrate composites. **Starch/Staerke**, v. 63, n. 2, p. 83–95, 2011.
- CORRÊA, N. G. **Efeito da velocidade de Congelamento sobre a Liofilização , Reidratação e Atributos de Qualidade de Fatias de Maçã**. [s.l.] Unesp, 2013.
- CRISTINA SOBOTTKA ROLIM DE MOURA, S.; CORREIA LIMA FRANÇA, V.; MARIA CASTELO BRANCO LEAL, Á. PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE SOLUÇÕES-MODELO SIMILARES A SUCOS -PARTE II 1. [s.d.].
- DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Fennema's Food Chemistry**. 4th ed. ed. Boca Raton: CRC Press, 2010.
- DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. DA. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com

## **Referências Bibliográficas**

---

- propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v. 39, n. 3, p. 945–954, jun. 2009.
- DICKINSON, E.; WALSTRA, P. **Food colloids and polymers ; Stability and mechanical properties**. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 1993.
- ELIASSON, A.-C. **Starch in food : structure, function and applications**. [s.l.] Woodhead Pub, 2004a.
- ELIASSON, A.-C. **Starch in food**. [s.l.] Woodhead Pub, 2004b.
- FDA. Food Kinetics of Microbial Inactivation for Alternative Food Processing Technologies -. n. 223, p. 1–29, 2015.
- FORMIGONI, I. **Compare a evolução na produção de milho no mundo, por país produtor**. Disponível em: <<http://www.farmnews.com.br/mercado/producao-de-milho-no-mundo/>>. Acesso em: 10 fev. 2018.
- GANI, A. et al. Physico-chemical, Morphological and pasting properties of starches extracted from water chestnuts (*Trapa natans*) from three lakes of Kashmir, India. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 53, n. 3, p. 731–740, 2010.
- GEMACON TECH. **Importância dos amidos modificados nos alimentos processados: Ingrediente em perspectiva**Juiz de Fora, MG, 2015.
- GROXKO, M. Prognóstico Mandioca 2017/18. **SEAB – Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento DERAL - Departamento de Economia Rural**, n. 41, p. 1–18, nov. 2017.
- HAN, Z. et al. Effects of pulsed electric fields (PEF) treatment on physicochemical properties of potato starch. **Innovative Food Science and Emerging Technologies Emerging Technologies**, v. 10, n. 4, p. 481–485, 2009a.
- HAN, Z. et al. Effects of pulsed electric fields (PEF) treatment on the properties of corn starch. **Journal of Food Engineering**, v. 93, n. 3, p. 318–323, 1 ago. 2009b.
- HAN, Z. et al. Studies on the microstructure and thermal properties of pulsed electric fields (PEF)-treated maize starch. **International Journal of Food Engineering**, v. 8, n. 1, 2012a.
- HAN, Z. et al. Effects of pulsed electric field treatments on some properties of tapioca starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 4, p. 1012–1017, 2012b.
- HARTE, F.; LUEDECKE, L.; SWANSON, B. Low-Fat Set Yogurt Made from Milk Subjected to Combinations of High Hydrostatic Pressure and Thermal Processing. **Journal of Dairy Science**, v. 86, n. 4, p. 1074–1082, 2003.
- HOOD, L. F. et al. **Cereal foods world**. [s.l.: s.n.].
- ICIER, F.; BOZKURT, H. Ohmic Heating of Liquid Whole Egg: Rheological Behaviour and Fluid Dynamics. **Food and Bioprocess Technology**, v. 4, n. 7, p. 1253–1263, 2011.

## **Referências Bibliográficas**

---

- ICIER, F.; YILDIZ, H.; BAYSAL, T. Peroxidase inactivation and colour changes during ohmic blanching of pea puree. **Journal of Food Engineering**, v. 74, n. 3, p. 424–429, 2006.
- IRANI, M. et al. Viscoelastic and textural properties of canary seed starch gels in comparison with wheat starch gel. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 124, p. 270–281, 2019.
- JANE, J. et al. Effects of amylopectin branch chain length and amylose content on the gelatinization and pasting properties of starch. **Cereal Chemistry**, v. 76, n. 5, p. 629–637, 1999.
- JÚNIOR, M. D. DA M. **Características estruturais , físico-químicas e funcionais dos amidos de mandioca e de milho com diferentes teores de amilose oxidados por ozônio**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2015.
- KÄLVIÄINEN, N.; ROININEN, K.; TUORILA, H. SENSORY CHARACTERIZATION OF TEXTURE AND FLAVOR OF HIGH VISCOSITY GELS MADE WITH DIFFERENT THICKENERS. **Journal of Texture Studies**, v. 31, n. 4, p. 407–420, 1 out. 2000.
- KAPELKO-ZEBERSKA, M. et al. Acetylated adipate of retrograded starch as RS 3 / 4 type resistant starch. **Food Chemistry**, v. 188, p. 365–369, 2015.
- KIM, Y. et al. Functional characterization of native starches through thermal and rheological analysis. **Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry**, v. 55, n. 3, p. 413–416, 2012.
- KIM, Y. S.; WIESENBORN, D. P.; GRANT, L. A. Pasting and Thermal Properties of Potato and Bean Starches. **Starch - Stärke**, v. 49, n. 3, p. 97–102, 1 jan. 1997.
- LAI, V. M. F.; LU, S.; LII, C. Y. Molecular characteristics influencing retrogradation kinetics of rice amylopectins. **Cereal Chemistry**, v. 77, n. 3, p. 272–278, 2000.
- LAWAL, O. S. Succinyl and acetyl starch derivatives of a hybrid maize: Physicochemical characteristics and retrogradation properties monitored by differential scanning calorimetry. **Carbohydrate Research**, v. 339, n. 16, p. 2673–2682, 2004.
- LEE, S.-H.; JANG, J.-K.; PYUN, Y.-R. The effect of Heating Rate by Ohmic Heating on Rheological Property of Corn Starch Suspension (in Korean with English abstract). **Korean Journal of Food Science and Technology**, v. 37, n. 3, p. 438–442, 2005.
- LI, D. et al. Changes in crystal structure and physicochemical properties of potato starch treated by induced electric field. **Carbohydrate Polymers**, v. 153, p. 535–541, 20 nov. 2016.
- LI, F. DE et al. Determination of starch gelatinization temperature by ohmic heating. **Journal of Food Engineering**, v. 62, n. 2, p. 113–120, 2004.
- LI, G.; ZHU, F. Effect of high pressure on rheological and thermal properties of quinoa and

## **Referências Bibliográficas**

---

- maize starches. **Food Chemistry**, v. 241, n. August 2017, p. 380–386, 2018.
- LI, J. Y.; YEH, A. I. Relationships between thermal, rheological characteristics and swelling power for various starches. **Journal of Food Engineering**, v. 50, n. 3, p. 141–148, 2001.
- LIMA, M.; SASTRY, S. K. The effects of ohmic heating frequency on hot-air drying rate and juice yield. **Journal of Food Engineering**, v. 41, n. 2, p. 115–119, ago. 1999.
- LIU, H.; RAMSDEN, L.; CORKE, H. Physical Properties of Cross-linked and Acetylated Normal and Waxy Rice Starch. **Starch - Stärke**, v. 7, p. 249–252, 1999.
- LUTZ, A. **Métodos físicos-químicos para análise de Alimentos**. 3a. ed. São Paulo: [s.n.].
- MACHADO, C. M.; BENELLI, P.; TESSARO, I. C. Sesame cake incorporation on cassava starch foams for packaging use. **Industrial Crops and Products**, v. 102, p. 115–121, 2017.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Preparation of Acetylated Distarch Adipates by Extrusion. **Lebensm-Wiss u.-Technol.**, v. 34, p. 384–389, 2001.
- MARCOTTE, M.; RAMASWAMY, H. .; PIETTE, J. P. . Ohmic heating behavior of hydrocolloid solutions. **Food Research International**, v. 31, n. 6–7, p. 493–502, 1 ago. 1998.
- MARTÍNEZ-BUSTOS, F. et al. Preparación y propiedades de almidones pregelatinizados de yuca (*Manihot esculenta*. Crantz) y jícama (*Pachyrhizus erosus*) usando calentamiento óhmico. **Agrociencia**, v. 39, n. 3, p. 275–283, 2005.
- MARTINÉZ, C.; CUEVAS, F. **Evaluación de la calidad culinaria y molinera del arroz: guia de estudio para ser usada como complemento de la unidad auditutorial sobre el mismo tema**. 3. ed. Cali: [s.n.].
- MCCLEMENTS, D. J. **Food emulsions : principles, practices, and techniques**. [s.l: s.n.].
- MERCALI, G. D. et al. **Construção e validação de um sistema de aquecimento ôhmico para tratamento térmico de sucos e polpas de frutas**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.
- MILES, M. J. et al. The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. **Carbohydrate Research**, v. 135, n. 2, p. 271–281, 15 jan. 1985.
- MONROY, Y.; RIVERO, S.; GARCÍA, M. A. Microstructural and techno-functional properties of cassava starch modified by ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 42, n. December 2017, p. 795–804, 2018.
- MOORTHY, S. N. **Tropical Sources of Starch**. **CRC Press**, 2004.
- MUA, J. P.; JACKSON, D. S. Relationships between Functional Attributes and Molecular Structures of Amylose and Amylopectin Fractions from Corn Starch†. 1997.
- PEAT, S.; THOMAS, G. J.; WHELAN, W. J. The enzymic synthesis and degradation of starch. Part XVII. Z-Enzyme. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 722–733, dez.

## Referências Bibliográficas

---

1952.

PEREIRA, R. N.; VICENTE, A. A. Environmental impact of novel thermal and non-thermal technologies in food processing. **Food Research International**, v. 43, n. 7, p. 1936–1943, 2010.

RAO, M. A. **Rheology of fluid and semisolid foods : principles and applications**. [s.l.] Springer, 2007.

RICHARDSON, P. **Thermal technologies in food processing**. [s.l.: s.n.]. v. 53

ROCHA, C. M. R. et al. Electric field-based technologies for valorization of bioresources. **Bioresource Technology**, v. 254, n. January, p. 325–339, 2018.

ROOPA, B. S.; BHATTACHARYA, S. Alginate gels: I. Characterization of textural attributes. **Journal of Food Engineering**, v. 85, n. 1, p. 123–131, 2008.

RUAN, R. et al. **Thermal technologies in food processing**. Cambridge: [s.n.]. v. 16

SANDHU, K. S.; SINGH, N. Some properties of corn starches II: Physicochemical, gelatinization, retrogradation, pasting and gel textural properties. **Food Chemistry**, v. 101, n. 4, p. 1499–1507, 2007.

SARANG, S.; SASTRY, S. K.; KNIPE, L. Electrical conductivity of fruits and meats during ohmic heating. **Journal of Food Engineering**, v. 87, n. 3, p. 351–356, 1 ago. 2008.

SASTRY, S. Ohmic Heating and Moderate Electric Field Processing. **Food Science and Technology International**, v. 14, n. 5, p. 419–422, 2008.

SASTRY, S. K. Induction and Ohmic Heating. **Creatieve Energie**, p. 1–12, 2017.

SASTRY, S. K.; BARACH, J. T. Ohmic and Inductive Heating. **Journal of Food Science**, v. 65, p. 42–46, nov. 2000.

SCANDOLARA, C. **Influencia dos amidos nativos e modificados nas propriedades físico-químicas e de textura da mortadela de frango**. [s.l.] UPF, 2017.

SCHRAMM, G. **Reologia e reometria fundamentos teóricos e práticos**. [s.l.] Artliber Ed, 2006.

SCIENTIFC, N. **Instruction Manual for the Series 4 Rapid Visco Analyzer**AustraliaPty. Ltd., , 1998.

SENSOY, I.; SASTRY, S. K. Extraction Using Moderate Electric Fields. **Journal of Food Science**, v. 69, n. 1, p. FEP7-FEP13, 1 jan. 2004.

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

SINGH, J.; SINGH, N. Studies on the morphological, thermal and rheological properties of

## **Referências Bibliográficas**

---

- starch separated from some Indian potato cultivars. **Food Chemistry**, v. 75, n. 1, p. 67–77, 1 out. 2001.
- SJOO, M.; NILSSON, L. **Starch in Food: Structure, Function and Applications**. 2nd. ed. [s.l.] Woodhead Publishing Ltd, 2017.
- SPADA, J. C. et al. Rheological modeling, microstructure and physical stability of custard-like soy-based desserts enriched with guava pulp. **CyTA - Journal of Food**, v. 13, n. 3, p. 373–384, 3 jul. 2015.
- STEFFE, J. F. **Rheological Methods in Food Process Engineering**. 2. ed. East Lansing, MI - USA: Freeman Press, 1996. v. 23
- TAKEITI, C. et al. Freeze-thaw stability of gels prepared from starches of non-conventional sources. **Starch/Staerke**, v. 59, n. 3–4, p. 156–160, 2007.
- TENG, L. Y.; CHIN, N. L.; YUSOF, Y. A. Rheological and textural studies of fresh and freeze-thawed native sago starch-sugar gels. II. Comparisons with other starch sources and reheating effects. **Food Hydrocolloids**, v. 31, n. 2, p. 156–165, 2013.
- TESTER, R. F.; KARKALAS, J. **Starch**. 6. ed. Weinheim: [s.n.].
- THYS, R. C. S. et al. The effect of acid hydrolysis on the technological functional properties of pinhão (*Araucaria brasiliensis*) starch. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 33, p. 89–94, fev. 2013.
- VARGHESE, K. S. et al. Technology, applications and modeling of ohmic heating: a review. **Journal of Food Science and Technology**, v. 51, n. 10, p. 2304–2317, 2012.
- VIDAL, J. R. M. B.; PELEGRINE, D. H.; GASPARETTO, C. A. Efeito da temperatura no comportamento reológico da polpa de manga (*mangífera indica* L-Keitt). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, n. 1, p. 39–42, mar. 2004.
- VILLANUEVA, M. et al. Impact of acidification and protein fortification on thermal properties of rice, potato and tapioca starches and rheological behavior of their gels. **Food Hydrocolloids**, v. 79, p. 20–29, 2018.
- VILLARREAL, M. E.; ITURRIAGA, L. B. Viscoelastic properties of amaranth starch gels and pastes. Creep compliance modeling with Maxwell model. **Starch/Staerke**, v. 68, n. 11–12, p. 1073–1083, 2016.
- WAGNER, J. R.; SORGENTINI, D. A.; AÑÓN, M. C. Effect of Physical and Chemical Factors on Rheological Behavior of Commercial Soy Protein Isolates: Protein Concentration, Water Imbibing Capacity, Salt Addition, and Thermal Treatment. **J. Agric. Food Chem.**, v. 40, p. 1930–1937, 1992.
- WANG, W.-C.; SASTRY, S. K. Starch gelatinization in ohmic heating. **Journal of Food**

## **Referências Bibliográficas**

---

**Engineering**, v. 34, n. 3, p. 225–242, 1 nov. 1997.

WEBER, F. H.; QUEIROZ, F. P. C.; CHANG, Y. K. Caracterização físico-química , reológica , morfológica e térmica dos amidos de milho normal , ceroso e com alto teor de amilose. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 4, p. 748–753, 2009.

WHITE, D. A. et al. Sunflower-seed oil body emulsions: Rheology and stability assessment of a natural emulsion. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 7, p. 1224–1232, 2008.

WHITE, P. J.; ABBAS, I. R.; JOHNSON, L. A. Freeze-Thaw Stability and Refrigerated-Storage Retrogradation of Starches. **Starch - Stärke**, v. 41, n. 5, p. 176–180, 1989.

YILDIZ, H.; BOZKURT, H.; ICIER, F. Ohmic and Conventional Heating of Pomegranate Juice: Effects on Rheology, Color, and Total Phenolics. **Food Science and Technology International**, v. 15, n. 5, p. 503–512, 2010.

YONEYA, T. et al. Influence of cross-linked potato starch treated with POCl<sub>3</sub> on DSC, rheological properties and granule size. **Carbohydrate Polymers**, v. 53, n. 4, p. 447–457, 2003.

YU, L.; CHRISTIE, G. Microstructure and mechanical properties of orientated thermoplastic starches. **Journal of Materials Science**, v. 40, n. 1, p. 111–116, jan. 2005.

ZENG, F. et al. Structural properties and digestibility of pulsed electric field treated waxy rice starch. **Food Chemistry**, v. 194, p. 1313–1319, 2016.

ZHU, F. Composition, structure, physicochemical properties, and modifications of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p. 456–480, 2015.

ZHU, F. Modifications of starch by electric field based techniques. **Trends in Food Science and Technology**, v. 75, n. March, p. 158–169, 2018.

## APÊNDICE

## APÊNDICE A

### Curva de calibração utilizada para determinação do teor de amilose.

A Figura A.1 apresenta a curva de calibração utilizada na determinação do teor de amilose na amostras de amido, bem como a equação da reta.

Figura A.1 Curva de calibração utilizada para a determinação do teor de amilose

