EFEITO DA DUPLA MODIFICAÇÃO FÍSICA (*ANNEALING* SEGUIDO DE *HMT*) NAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS, TÉRMICAS, ESTRUTURAIS E NAS PROPRIEDADES DE PASTA DO AMIDO DE ARROZ VERMELHO (*ORYZA SATIVA* L.)

Bárbara Mikulis Lemes (PIBIQ/UEPG), Egon Schnitzler (Orientador), e-mail: egons@uepg.br.
Universidade Estadual de Ponta Grossa/ Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Ciências Agrárias – Ciência e Tecnologia dos Alimentos.

Palavras-chave: amido, arroz vermelho, modificação física.

Resumo

O amido é o principal carboidrato de reserva das plantas, composto por amilose e a amilopectina. Os amidos nativos não são interessantes para serem utilizados na indústria por possuírem restrições. Atualmente existe a busca por novas fontes de amidos, para atender os consumidores e as indústrias, então são utilizadas modificações físicas, como é o caso do *annealing* (anelamento) e do HMT (tratamento com calor e umidade). O amido de arroz vermelho, adquirido no comércio de Ponta Grossa-PG, foi extraído em solução aquosa e modificado duplamente através de anelamento seguido de HMT. As amostras modificadas e a nativa foram caracterizadas térmica, reológica e estruturalmente através de técnicas instrumentais.

Introdução

O amido é um dos mais importantes carboidratos disponíveis na natureza. Composto por uma mistura de dois polissacarídeos, a amilose que é uma macromolécula essencialmente linear, e pela amilopectina que é altamente ramificada. São amplamente utilizadas modificações estruturais por meios físicos ou químicos a fim de se obter as propriedades desejáveis de utilização destes amidos (PARKER et al, 2009).

O anelamento (*annealing*) é o tratamento físico dos grânulos de amido na presença de calor e água, melhorando a mobilidade molecular sem gelatinização, que resulta em uma reorganização física dos grânulos de amido. Ocorrem alterações nas propriedades físico-químicas dos grânulos e geralmente envolve uma diminuição na solubilidade, um estreitamento do intervalo de transição térmica (com aumento das temperaturas de gelatinização e variação da entalpia), um aumento da estabilidade da pasta e a susceptibilidade enzimática (ASHOGBON e AKINTAYO, 2014; SIMSEK et al, 2012).

No tratamento calor-umidade (HMT),são utilizadas baixas umidades (<35% w/w) e temperaturas elevadas, ou seja, temperaturas de gelatinização do amido (90-120ºC), por um período pré-determinado de tempo.(LI, WARD e GAO, 2011; ANDRADE *et al*, 2013). Em busca do constante melhoramento das propriedades dos amidos nativos, além da busca por tecnologias que não utilizem produtos químicos, o objetivo deste estudo foi modificar duplamente o amido de arroz vermelho através de dois tratamentos físicos e avaliar os efeitos destas modificações no amido.

Materiais e Métodos

A extração do amido de arroz vermelho foi realizada de maneira aquosa. Onde o arroz foi moído e adicionado de água na proporção 1:2, homogeneizado durante 10

minutos e peneirado (150 e 325 mesh). O conteúdo ficou decantando e em seguida foi centrifugado. O anelamento foi realizado com as condições da Tabela 1.

Tabela 1: Condições para a realização da modificação física por anelamento.

Temperatura (°C)	50	50
Hidratação (m/v)	1:5	1:5
Tempo (horas)	24	48

As amostras modificadas através de anelamento foram modificadas por HMT, de acordo com Zavarese et al. (2010), onde as umidades dos amidos foram determinadas utilizando o equipamento TGA-50 (Shimadzu). A partir do valor da umidade obtida foi calculada estequiometricamente a quantidade de água que deveria ser adicionada no amido para obter-se uma umidade final de 15 e 20%. Os amidos foram então levados para autoclave durante 1 hora a 121°C.
A caracterização dos amidos foi feitas da seguinte maneira:
Técnicas termoanalíticas*:* realizadas de acordo com Colman, Demiate e Schnitzler (2014). Para a análise de *Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG-DTG), a*s curvas foram obtidas utilizando-se o equipamento TA-50 (Shimadzu, Japão) nas condições: atmosfera de ar sintético a uma vazão de 150 mL min^{-1}; razão de aquecimento de 10 °C min^{-1}, temperatura de 30 °C a 650 °C.
Para a *Calorimetria exploratória diferencial (DSC)* os amidos foram adicionados de água (amido:água de 1:4 (m/v)) e deixados em repouso por 1 hora para intumescimento dos grânulos. A análise de DSC foi realizada em um equipamento DSC-Q200 (TA Instruments, EUA), nas condições: massa de amido de 2,5 a 3 mg, razão de aquecimento 10 °C min^{-1}, atmosfera de ar sintético a uma vazão de 50 mL min^{-1}, variação de temperatura de 30 °C a 100 °C.
***Análise morfológica*:** O diâmetro e a forma dos grânulos do amido foi verificada utilizando um microscópio eletrônico de emissão de campo (FEG-SEM) MIRA 3 (Tescan, República Tcheca). A amostra foi pulverizada sobre uma fita de carbono, foi necessária a metalização (120 s; 40 mA) com ouro e paládio.
Análise viscoamilográfica (propriedades de pasta)*:* foi feita uma suspensão de 8% de amido (base seca) em 28g de massa total, preparada no recipiente metálico do equipamento e submetida a um aquecimento controlado e ciclo de arrefecimento sob agitação constante no equipamento *Rapid Visco Analyser Series 4* - RVA-4 (Newport Scientific, EUA). Com as seguintes condições: aquecimento até 50 °C (2 min), aquecimento até 95 °C (5 min), resfriamento até 50 °C (2 min).

Resultados e Discussão

O amido extraído vermelho apresentou-se com coloração tendendo ao alaranjado.

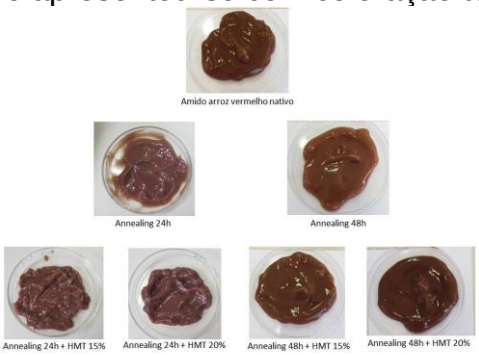


Figura 1: Imagens dos géis dos amidos nativos e modificados de arroz vermelho

Termogravimeria e Termogravimetria Derivada (TG-DTG): Para todas as amostras ocorreram três perdas de massa. A primeira corresponde à desidratação, a segunda à decomposição e a terceira perda à oxidação das amostras.

Tabela 1: Resultados de Termogravimetria e Termogravimetria Derivada para as amostras de amido nativa e modificadas.

	Primeira Perda			***Est.***	***Segunda Perda***			***Terceira Perda***		
	Δm/%	*ΔT*/ºC	*Tp*/°C	*ΔT*/ºC	*Δm*/%	*ΔT*/ºC	*Tp*/°C	*Δm*/%	*ΔT*/ºC	*Tp*/°C
a	*8,55*	30-171	85,13	171-267	61,14	267-409	323,28	29,08	409-644	535,5
b	7,13	30-133	96,88	133-276	66,56	276-365	343,61	*25,3*	24,45	365-610
c	7,34	30-127	88,55	127-277	62,72	277-357	338,84	27,89	357-609	578,70
d	8,71	30-130	94,49	130-279	59,57	279-356	338,65	28,89	356-613	583,08
e	8,97	30-174	101,84	174-288	57,6	288-415	334,2	31,2	415-630	570,17
f	7.41	30-166	99.93	166-286	59.58	286-430	328.14	31.95	430-644	568.63
g	8.91	30-165	88.88	165-287	59.67	287-431	326.64	29.97	431-637	570.81

*Δ*m: perda de massa (%),*Δ*T: variação de temperatura, Tp: temperatura de pico. (a) amido de arroz vermelho nativo, (b) amido de arroz vermelho+annealing 24h , (c) amido de arroz vermelho+annealing 24h e HMT 15%, (d) amido de arroz vermelho+annealing 24h e HMT 20%, (e) amido de arroz vermelho+annealing 48h, (f) amido de arroz vermelho+annealing 48h e HMT 15%, (g) amido de arroz vermelho+annealing 48h e HMT 20%.

Observa-se que os amidos modificados fisicamente apresentaram uma estabilidade térmica maior quando comparados ao amido nativo. Com relação à 2ª perda de massa, despolimerização das cadeias, nota-se que as amostras modificadas por anelamento 48 h + HMT apresentaram uma maior perda de massa nesta etapa, se comparada ao nativo.

Calorimetria exploratória Diferencial (DSC):

Tabela 2: Resultados de Calorimetria Exploratória Diferencial para as amostras de amido nativo e modificados.

Amostras	*To*/ºC	*Tp*/ºC	*Tc*/ºC	ΔH_{gel}/J.g^{-1}
(a)	70,95±0,11	75,27±0,49	81,25±0,28	6,23±0,12
(b)	70,40±0,50	74,50±0,23	82,08±0,46	9,25±0,85
(c)	69,30±0,31	74,41±0,18	81,61±0,10	8,68±0,30
(d)	71,57±0,37	75,57±0,12	82,40±0,20	6,81±0,10
(e)	70,30±0,16	75,24±0,22	83,31±0,16	9,22±0,11
(f)	68,30±0,18	75,07±0,14	83,68±0,26	7,76±0,94
(g)	72,37±0,12	77,58±0,31	85,95±0,23	6,4±0,18

To ‘‘onset’’ temperature inicial, Tp temperature de pico, Tc ‘‘endset’’ temperature final, ΔHgel entalpia de gelatinização.

As amostras modificadas apenas pelo anelamento apresentaram entalpias de gelatinização maiores, em relação ao nativo. E, quando foi realizada a segunda modificação (HMT) seguida ao anelamento, as entalpias diminuíram conforme aumentou-se a umidade envolvida no processo.

Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG-SEM): As microimagens mostraram que as modificações físicas não provocaram alterações morfológicas nos grânulos. O formato inicial permaneceu o mesmo, poliédrico. Assim como o tamanho médio de 5.69µm.

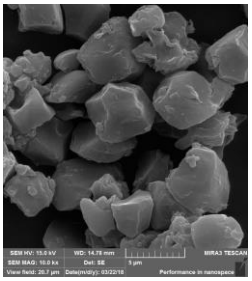


Figura 2: microimagem do amido de arroz vermelho nativo.

Propriedades de pasta (RVA): Os picos de viscosidade dos amidos modificados são superiores ao amido nativo, e a dupla modificação física fez com que estes picos tendessem a diminuir com o aumento do tempo de anelamento e da umidade utilizada no HMT.

Tabela 3: Resultados das propriedades de pasta dos amidos nativo e modificados.

Amostra	Pico de viscosidade (RVU)	Quebra	Viscosidade final (RVU)	*Setback*	Tempo de pasta (m)	Temperatura de pasta (°C)
A	440	112	956	628	9,8	92,85
B	1055	198	2250	1393	10,2	89,25
C	940	125	2315	1500	9,87	88,35
D	947	98	2105	1256	10,2	88,5
E	1005	148	1458	601	10,13	90,45
F	794	224	1224	654	9,47	90,05
G	741	177	1063	499	9,53	90,85

Quando as amostras foram submetidas apenas ao anelamento, os valores de quebra e viscosidade final foram aumentados em relação ao nativo. Já quando estas amostras passaram pela segunda modificação física, estes valores diminuíram, seguindo uma ordem lógica.

Conclusões

Conclui-se com os resultados obtidos que os tratamentos foram suficientes para modificar os amidos, sendo estas modificações observadas através da caracterização térmica e de propriedades de pasta.

Agradecimentos

Ao C-LABMU pela análise de MEV, CNPq pelo auxílio financeiro.

Referências

ASHOGBON, A. O.; AKINTAYO, E. T. Recent trend in the physical and chemical modification of starches from different botanical sources: A review. **Starch/Starke**, v.66, p.41-57, 2014.

COLMAN, T.A.D.; DEMIATE, I.M.; SCHNITZLER, E. The effect of microwave radiation on some thermal, rheological and structural properties of cassava starch. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, p. 2245-2252, 2014.

LI, S.; WARD, R.; GAO, Q. Effect of heat-moisture treatment on the formation and physicochemical properties of resistant starch from mung bean (Phaseolus radiates) starch. **Food Hydrocolloids**, v.25, p. 1702-1709, 2011.