

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO" Câmpus de São José do Ro Peto

Augusto Pumacahua Ramos

Extração e caracterização de amido de quinoa, cañihua e Mirabilis jalapa

São José do Rio Preto 2014 Augusto Pumacahua Ramos

Extração e caracterização de amido de quinoa, cañihua e *Mirabilis jalapa*

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Alimentos, junto ao Pós-Graduação Programa de em Engenharia e Ciência de Alimentos - Área de concentração: Engenharia de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Campus de São José do Rio Preto.

Orientador: Prof. Dr. José Francisco Lopes Filho

Co-orientador: Prof. Dr. Javier Telis Romero

São José do Rio Preto 2014 Pumacahua Ramos, Augusto

Extração e caracterização de amido de quinoa, cañihua e Mirabilis jalapa / Augusto Pumacahua Ramos. -- São José do Rio Preto, 2014. 126 f. : il., tabs.

Orientador: José Francisco Lopes Filho Coorientador: Javier Telis Romero Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Engenharia química. 2. Massa - Transferência. 3. Físicoquímica. 4. Termodinâmica. 5. Amidos - Indústria. 6. Amidos -Propriedades térmicas I. Lopes Filho, José Francisco. II. Telis-Romero, Javier. III. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. IV. Título.

CDU - 66.08

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto Augusto Pumacahua Ramos

Extração e caracterização de amido de quinoa, cañihua e

Mirabilis jalapa

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia de alimentos, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Campus de São José do Rio Preto.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. José Francisco Lopes Filho UNESP – São José do Rio Preto Orientador

Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate UEPG – Ponta Grossa

Prof. Dr. Egon Schnitzler UEPG – Ponta Grossa

Prof. Dr. José Antonio Gomes Vieira UNESP – São José do Rio Preto

Prof^a. Dr^a. Vânia Regina Nicoleti Telis UNESP – São José do Rio Preto

> São José do Rio Preto 09 de dezembro de 2014

DEDICO

À minha amada esposa Silvia Inês, meus preciosos filhos Cesar Augusto e Estevan pelo apoio constante e incondicional ao longo destes anos.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, porque sem Ele nada poderia ser feito, pois por Ele vivo, nEle me sustento e a Ele espero. Porque Ele fez provisão de muitos anjos que me deram esperança de prosseguir. Senti que em algum momento me diz as palavras ditas ao profeta Jeremias "se você me chamar, eu responderei e lhe contarei coisas misteriosas e maravilhosas que você não conhece." (Jeremias 33:3)

A minha querida esposa, minha guerreira, por ter assumido muitas de minhas funções enquanto me dedicava na pesquisa.

Ao meu lindo cantor, meu filho Cesar Augusto, suas músicas são uma inspiração, alem do seu apoio e palavras de encorajamento.

Ao meu Estevinho, menino de muita fé em Deus. Em muitas oportunidades orava e pedia que orassem por mim e por suas belas palavras de sempre "Te amo muito pai, estou com muitas saudades de você".

Aos meus queridos pais Eulogio e Isabel, aos meus irmãos e irmãs Lourdes, Victoria, Daniel, Angélica, Ruth, José Luis, Ronald e Ruth II que sempre me apoiaram e torcem por mim.

Aos meus sogros, José e Noêmia, minhas cunhadas Sueli, Sônia e minha tia Abigail pelo apoio em diversos momentos.

Aos meus queridos amigos Benedito e Sueli por nos acolherem no na nossa chegada em São Jose do Rio Preto.

Aos queridos irmãos da igreja adventista da nova redentora, pois são nossa família, nossos irmãos e nossos amigos.

Aos líderes da Associação Paulista Oeste e Colégio Adventista de São Jose do Rio Preto pelo apoio nos estudos dos meus filhos.

Ao professor José Francisco, meu orientador, por sua amizade, seu apoio até em questões fora da área acadêmica e porque não colocou limites a minha busca de conhecimento, me dando liberdade de me aprofundar no desconhecido.

Ao professor Javier, meu co-orientador, por seu valioso apoio, pois a cada novidade ele dizia: "Guto, vamos fazer que vai dar certo."

Ao professor Jose Antonio por sua abertura e valiosa contribuição no estudo das isotermas de sorção dos grãos logo no início da minha chegada.

Aos técnicos Ginaldo e João Jesuino por sua amizade e apoio em diversos momentos.

Ao professor Ivo pela amizade e companheirismo, por ter incentivado a incursionar na caracterização dos amidos.

Ao professor Egon pela amizade e orientação no estudo das propriedades térmicas dos amidos.

Ao técnico Milton do laboratório de microscopia do departamento de Engenharia de Materiais pelas primeiras imagens do interior do grão da quinoa e me entusiasmar no estudo desses minúsculos grânulos.

Ao técnico Douglas pelas análises de densidade real dos amidos no picnómetro de gases.

Aos professores e técnicos do Departamento de Engenharia de Alimentos da UEPG, Alessandro, Ana Cláudia, Ivo, Praxedes, Deise, Marina, Renata, Guilherme, Nelci, Mareci, Eliane Godoy, Daniel, Camila, Vitor, Denise, Rita, Emerson e Eliane.

Aos todos os professores e técnicos do Laboratório multiusuário da UEPG pelas diversas análises na caracterização dos amidos e outros componentes dos grãos.

Agradeço a três fatos ocorridos na minha infância: 1 - Uma sopa de quinoa preparada por minha querida mãe Isabel que não quis comer, um motivo inconsciente para escolher estudar este grão. Hoje sei quão valioso foi àquela sopa. 2 - A ter me alimentado varias vezes de farinha de cañihua "kañihuaccu" com leite ou simplesmente com água quente, pois se dizia que essa farinha era "bom para a saúde" e, 2 - À curiosidade de descobrir o que tinha dentro de uma semente preta no jardim da igreja adventista de Quillabamba. Nessa ocasião abri uma semente e descobri que ela escondia uma substância branquinha. Essa semente era a *Mirabilis jalapa*.

À Universidade Peruana Unión filial Juliaca, pelo apoio econômico e ao Concytec – Peru, por que foi mediante um projeto de pesquisa com os grãos de quinoa que me motivei a fazer o doutorado.

Em fim a todas as pessoas e circunstâncias providenciadas por Deus que influíram positivamente na minha formação.

Foram muitas as pessoas e circunstâncias que poderiam aumentar esta lista. Se me esqueci de alguém, também para ele ou ela meu agradecimento. Se eu tivesse o dom de falar em qualquer idioma que há na terra e até no céu, mais não tivesse amor, as minhas palavras seriam como o sino que ressoa ou como o prato que retine.

Poderia ter o dom de anunciar as mensagens de Deus, ter todo o conhecimento e ter todos os segredos e ter tanta fé, a ponto de tirar as montanhas de seus lugares, mas, se não tivesse amor, nada serei. Se eu desse aos pobres todo que tenho e até mesmo entregasse o meu corpo para ser imolado, mais não tivesse amor, isso não adiantaria nada. Quem ama é muito paciente e bondoso. Quem ama não é ciumento, nem orgulhoso nem vaidoso. Quem ama não é grosseiro nem egoísta. Não fica irritado nem guarda magoa. Quem ama não fica alegre quando alguém faz uma coisa errada, mais se alegra quando alguém faz o que é certo.

Quem ama nunca desiste porém suporta tudo com fé, esperança e paciência.

O amor é eterno. Existem mensagens espirituais, mais durarão pouco. Existe o dom de falar em línguas estranhas, mais acabará logo. Existe o conhecimento, mais terminará também.

Pois os nossos dons de conhecimentos e as nossas mensagens espirituais existem somente em parte. Mas, quando vier o que é perfeito, então o que é em parte desaparecerá.

Quando eu era menino, a minha maneira de falar e de pensar era de menino. Agora que já sou homem não tenho mais essas coisas de menino. O que agora vemos é uma imagem imperfeita, um espelho embaçado. Mais chegará o dia quando o veremos integralmente, face a face.

Tudo quanto sei agora é obscuro e confuso, mais depois verei tudo com clareza. Tão claramente como Deus esta vendo neste momento o interior de meu coração.

Agora, por tanto, permanecem três coisas: A fé, a esperança e o amor. Porem, a maior delas é o amor.

(Paulo de Tarso)

RESUMO

O objetivo principal deste trabalho foi extrair e caracterizar amidos de grãos de quinoa (Chenopodium quinoa Willd.), cañihua (Chenopodium pallidicaule Aellen) e maravilha (*Mirabilis jalapa*). Foram determinadas as isotermas de adsorção de grãos e amido de quinoa em diferentes temperaturas e umidades relativas e ajustadas aos modelos matemáticos de GAB, Peleg, Caurie, Ferro-Foltan, Smith e Halsey. Foram também determinadas as energias de ativação e os calores isostéricos de adsorção. Estudou-se o fenômeno de transferência de massa na hidratação dos grãos de quinoa em diferentes tempos e temperaturas pelo modelo da segunda lei de Fick, determinando as difusividades efetivas. A dependência da difusividade efetiva com relação à temperatura foi descrita pela relação do tipo Arrhenius. A extração dos amidos da guinoa e cañihua foi realizada por meio da moagem úmida e o amido da maravilha por separação mecânica. Os amidos foram caracterizados quanto a composição de amilose, tamanho e forma dos grânulos, rugosidade, cristalinidade relativa, resistência à temperatura, entalpias de gelatinização, propriedades de pasta e outras. Técnicas instrumentais como a microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica, difração de raios X, espectroscopia de infravermelho, espectrofotometria, termogravimetria, calorimetria diferencial exploratória, viscosimetria. analisador de tamanho partículas foram usadas de nas caracterizações dos amidos. Os resultados confirmaram estudos semelhantes e foram obtidas outras informações inéditas que podem ser usadas para uma melhor utilização dos grãos e amidos.

Palavras-chave: Cinética de hidratação. Isotermas de adsorção. Extração de amido. Propriedades térmicas. Propriedades físicas e químicas.

ABSTRACT

The main objective of this research was to extract and characterize starch grain of quinoa (Chenopodium quinoa Willd.), cañihua (Chenopodium pallidicaule Aellen) and marvel (Mirabilis jalapa). The moisture sorption isotherm data of grains and starch of guinoa were investigated at different temperatures and relative umidity and adjusted to mathematical models of GAB, Peleg, Caurie, Ferro-Foltan, Smith and Halsey. The activation energies and isosteric heats of adsorption were determined. It was investigated the phenomenon of mass transfer in quinoa grain hydration at different times and temperatures by Fick's second law model, and the effective diffusivity was calculated. Temperature dependence of the effective diffusivity was described by Arrhenius-type relationship. The extraction of starches from quinoa and cañihua was performed by wet milling and starch marvel by mechanical separation. The starches were characterized according to amylose composition, size and shape of the granules, roughness, relative crystallinity, heat resistance, gelatinization enthalpy, paste properties and others. Instrumental techniques such as scanning electron microscopy, atomic force microscopy, X-ray diffraction, spectroscopy infrared, spectrophotometry, thermogravimetry, differential scanning calorimetry, rapid viscoamylographic analysis, particle size analyzer were used in the characterization of starches. The results confirmed similar studies and other unpublished information were obtained that can be used to make better use of grains and starches.

Keywords: Quinoa, cañihua, marvel. Starch extraction. Hydration kinetics. Adsorption isotherms. Thermal properties. Physical and chemical properties.

LISTA DE FIGURAS

CAPITULO 1

Figura 1. 1: (Grãos de quinoa inteiros aumentadas mediante lupa e obtidas
m	ediante câmara fotográfica Sony2
Figura 1. 2: Im	nagens da flor e corte transversal da semente da <i>M. jalapa</i> obtida
co	om câmara digital e microscópio eletrônico de varredura (MEV)4

CAPITULO 2

Figura 2.1	: Microfotografias da superfície de um grão de quinoa inteiro realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aumento de 30x	.15
Figura 2.2:	Microfotografias de uma parte da superfície de um grão de quinoa tipo semente realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aumento de 270x	.15
Figura 2.3:	Ajustes dos dados de umidade de equilíbrio e atividade de água ao modelo de GAB para às variedades Blanca de Juli (A) e Pasankalla (B).	.17
Figura 2.4:	Calor isostérico de sorção experimental, modelos e calor latente de vaporização da água dos grãos de quinoa Blanca de Juli e Pasankalla.	.20

CAPITULO 3

Figura	3.1: Curvas de hidratação de grãos de quinoa experimentais e calculados das variedades (A.) Salcedo Inia e (B.) Blanca de Juli nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C	35
Figura	3.2: Coeficientes de difusão de água em grãos de quinoa das variedades Salcedo Inia e Blanca de Juli nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C.	36
Figura	3.3: Relação tipo Arhenius entre o D _{ef} e o inverso da temperatura absoluta	38

Figura 4.1: Isotermas do amido de quinoa variedade Blanca de Juli nas cinco temperaturas.	49
Figura 4.2: Isotermas do amido de quinoa variedade Blanca de Juli e curvas de ajuste pelo modelo Peleg.	53

Figura 4.3: Calor isostérico de adsorção da água no amido de quinoa, ajustes dos modelos e calor latente de vaporização da água pura.......54

CAPITULO 5

Figura 5.1:	Processo básico utilizado na separação de amido de quinoa63
Figura 5.2	: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos grânulos de amido de quinoa, no endosperma do grão e após extração
Figura 5.3:	Imagens mediante NC-AFM dos grânulos de amido (área de leitura 5 x 5 μ m), altura de pico de 994 nm para a SI (A), 1100 nm para a KA (B), 598 nm para a BJ (C) e 702.1 nm para a PA (C)69
Figura 5.4:	Distribuição de tamanho de partícula dos amidos de quinoa das variedades Salcedo Inia, Kancolla, Blanca de Juli e Pasankalla extraídos mediante moagem úmida70
Figura 5.5:	Difratogramas de raios X dos amidos de quinoa das variedades Salcedo Inia, Kancolla, Blanca de Juli e Pasankalla71
Figura 5.6:	Curvas de absorbância FTIR dos amidos de quinoa das variedades Salcedo Inia, Kancolla, Blanca de Juli e Pasankalla na faixa de 1250 e 850 cm ⁻¹ mostrando as regiões amorfas e cristalinas
Figura 5.7:	Curvas TG dos amidos de quinoa das variedades Salcedo Inia, Kancolla, Blanca de Juli e Pasankalla73
Figura 5.8:	Curvas DSC dos amidos de quinoa das variedades Salcedo Inia, Kancolla, Blanca de Juli e Pasankalla extraídos mediante moagem úmida
Figura 5.9:	Perfis de viscosidade mediante RVA dos amidos de quinoa das variedades Salcedo Inia, Kancolla, Blanca de Juli e Pasankalla extraídos mediante moagem úmida
Figura 5.10	: Projeção comparativa das propriedades determinadas dos amidos de quinoa das variedades Salcedo Inia, Kancolla, Blanca de Juli e Pasankalla77

Figura 6.1:	Escaneamento mediante microscópio eletrônico de varredura (MEV) do grão de cañihua (<i>C. pallidicaulle</i>) (A) e dos grânulos de amido no endosperma (B, C e D) com aumentos de 30x, 1kx, 3kx e 10kx	.91
Figura 6.2:	Micro imagem de grânulos de amido de cañihua (<i>C. pallidicaulle</i>) mediante microscopia de força atômica (NC-AFM) (Áreas de 2 μ m × 2 μ m e altura de 880,77 nm).	.92
Figura 6.3:	Micro imagem de grânulos de amido de cañihua (<i>C. pallidicaulle</i>) mediante microscopia de força atômica (NC-AFM) (Áreas de 5 μ m × 5 μ m e altura de 1,89 μ m).	.92

Figura 6.4: Distribuição de tamanho de partículas de amido de cañihua (<i>C. pallidicaulle</i>)	93
Figura 6.5: Difratograma de raios-X do amido de cañihua (C. pallidicaulle)	94
Figura 6.6: Absorbância (FTIR) dos amidos de cañihua (<i>C. pallidicaulle</i>) na faixa de 1300 e 800 cm ⁻¹ para determinar proporções de regiões amorfas e cristalinas.	95
Figura 6.7: Curvas de decomposição térmica do amido de cañihua (<i>C. pallidicaulle</i>)	96
Figura 6.8: Curvas DSC do amido de cañihua (C. pallidicaulle)	96
Figura 6.9: Perfis de viscosidade mediante RVA do amido de cañihua (<i>C. pallidicaulle</i>)	98

Figura 7. 1: (A) Flor da <i>M. jalapa</i> , (B) microfotografia (MEV a 20x) de um corte transversal da semente, (C) microfotografia (MEV a 5kx) do endosperma da semente e (D) microfotografia (MEV a 18kx) dos grânulos do amido isolado
Figura 7. 2: Micro imagens 3D obtido por NC-AFM da superfície dos grânulos de amido
Figura 7. 3: Distribuição de tamanho de partículas de amido <i>M. jalapa</i> analisados por difração a laser114
Figura 7. 4: Difratograma do amido de <i>M. jalapa</i> com os picos respectivos no ângulo de 2 theta116
Figura 7. 5: Perfis de TG/DTG do amido de <i>M. jalapa</i>
Figura 7. 6: Perfis de DSC do amido de <i>M. jalapa</i>
Figura 7. 7: Perfil da viscosidade em função da temperatura e tempo do amido de <i>M. jalapa</i> 119

LISTA DE TABELAS

CAPITULO 2

Tabela 2.1:	Modelos de isotermas usados nos ajustes dos dados de umidades de equilíbrio dos grãos de duas variedades de quinoa	12
Tabela 2.2	Umidades de equilíbrio (% base seca) dos grãos de quinoa das variedades Blanca de Juli e Pasankalla nas temperaturas de 40 a 70 °C.	16
Tabela 2.3:	Parâmetros e constantes dos modelos de isotermas para os grãos de quinoa Blanca de Juli e Pasankalla	18
Tabela 2.4:	Calores e entalpias relacionadas às constantes do modelo de GAB	19
Tabela 2.5:	Constantes dos modelos das Equações (2.14), (2.15) e (2.16) para o cálculo dos calores isostericos de sorção.	21

CAPITULO 3

Tabela 3.1: Propriedades físicas e químicas dos grãos de quinoa.	34
Tabela 3.2: Coeficientes efetivos de difusão da água na hidratação de duas variedades de quinoa.	35
Tabela 3.3: Números de Fourier mássico (Fo _M) e número de termos para utilização da Equação 3.2 de transferência de massa com mínimo	
de erro, para as variedades Salcedo Inia e Blanca de Juli	37

CAPITULO 4

Tabela 4.1: Valores de atividades de água das diferentes soluções saturadas de sais	46
Tabela 4.2: Modelos matemáticos de ajuste às isotermas de adsorção do amido de quinoa	47
Tabela 4.3: Constantes dos modelos de ajuste	.51
Tabela 4.4: Calores característicos de adsorção pelo modelo GAB para o amido de quinoa e outros amidos.	52

CAPITULO 5

Tabela	5.1:	Leituras	de	absorbância,	teor	de	amilose	е	densidade	real	dos	
amidos de quinoa de quatro variedades									.67			

Tabela 5.2: Diâmetros médios e rugosidades dos amidos das quatrovariedades mediante NC-AFM em três diferentes áreas de analise.70

Tabela 5.3:	Cristalinidade relativa e picos do difratograma de raios X dos
a	amidos de quinoa extraídos pela MUQ71
Tabela 5.4: T	FG/DTG de amidos dos amidos de quinoa das variedades Salcedo
Ir	nia, Kancolla, Blanca de Juli e Pasankalla extraídos mediante
n	noagem úmida
Tabela 5.5: F	Parâmetros de gelatinização dos amidos de quinoa das variedades
S	Salcedo Inia, Kancolla, Blanca de Juli e Pasankalla extraídos
n	nediante moagem úmida75
Tabela 5.6: F	Propriedades de pasta de amidos de quatro variedades extraídos nediante moagem úmida76

CAPITULO 6

Tabela 6.1: Diâmetros médios e rugosidades do amido de cañihua (C.pallidicaulle) em áreas diferentes de varredura mediantemicroscopia de força atômica (AFM)	.93
Tabela 6.2: Cristalinidade relativa, razão de números de onda e picos do difratograma de raios X do amido de cañihua (<i>C. pallidicaulle</i>)	.94
Tabela 6.3: Propriedades térmicas (TG, DTG e DSC) do amido de cañihua (<i>C. pallidicaulle</i>)	.97
Tabela 6.4: Propriedades de pasta do amido cañihua (C. pallidicaulle)	.98

Tabela 7. 1: Frações das sementes e composição centesimal da M. jalapa	112
Tabela 7. 2: Diâmetros médios e rugosidades dos grânulos de amido da /	И.
<i>jalapa</i> avaliadas por NC-AFM	113
Tabela 7. 3: Resultados de TG-DTG e DSC do amido de M. jalapa	116
Tabela 7. 4: Propriedades de pasta do amido de <i>M. jalapa</i>	119

SUMARIO

CAPÍT	ULO 1	1
ASPEC	CTOS GERAIS	1
1.1	INTRODUÇÃO	1
1.2	OBJETIVOS	5
1.2.1	Objetivo geral	5
1.2.2	Objetivos específicos	5
1.3	ORGANIZAÇÃO DA PESQUISA	5
1.4	REFERÊNCIAS	6
CAPÍT	ULO 2	8
ISOTE	RMAS E CALOR ISOSTÉRICO DE SORÇÃO EM GRÃOS DE QUINOA	8
RESU	МО	8
ABSTR	RACT	9
2.1	INTRODUÇÃO	9
2.2	MATERIAIS E MÉTODOS	.11
2.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	.14
2.4	CONCLUSÕES	22
2.5	REFERÊNCIAS	22
CAPÍT	ULO 3	27
TRANS	SFERÊNCIA DE MASSA NA HIDRATAÇÃO DE GRÃOS DE QUINOA NO PROCESSO DE MOAGEM ÚMIDA	.27
RESU	МО	27
ABSTR	RACT	28
3.1	INTRODUÇÃO	28
3.2	MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
3.4	CONCLUSÕES	39
3.5	REFERÊNCIAS	39
CAPÍT	ULO 4	42
ISOTE	RMAS E CALOR ISOSTÉRICO DE ADSORÇÃO DO AMIDO DE QUINOA	.42
RESU	ИО	.42

ABSTR	ACT	.43
4.1	INTRODUÇÃO	.43
4.2	MATERIAIS E MÉTODOS	.45
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	.48
4.4	CONCLUSÕES	. 55
4.5	REFERÊNCIAS	.56
CAPÍT	ULO 5	.59
PROPF	RIEDADES MORFOLÓGICAS, TÉRMICAS E QUÍMICAS DE AMIDOS DE QUATRO VARIEDADES DE QUINOA	.59
RESUM	ЛО	.59
ABSTR	ACT	.60
5.1	INTRODUÇÃO	.60
5.2	MATERIAIS E MÉTODOS	.62
5.2.1	Matéria prima	.62
5.2.2	Métodos	.63
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	.66
5.4	CONCLUSÕES	.78
5.5	REFERÊNCIAS	.79
CAPÍT	ULO 6	.84
PROPF	RIEDADES TÉRMICAS DE AMIDO DE CAÑIHUA (<i>Chenopodium pallidicaule</i> Aellen)	.84
RESUM	ЛО	. 84
ABSTR	ACT	.85
6.1	INTRODUÇÃO	.85
6.2	MATERIAIS E MÉTODOS	. 87
6.2.1	Materiais	.87
6.2.2	Extração do amido	.87
6.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	.90
6.4	CONCLUSÕES	. 98
6.5	REFERÊNCIAS	.99
CAPÍT	ULO 7	103
CARAC	CTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS, TÉRMICAS E QUÍMICAS DO AMIDO DA <i>Mirabilis jalapa</i>	103

RESUMO	
ABSTRACT	
7.1 INTRODUÇÃO	
7.2 MATERIAIS E MÉTODOS	
7.2.1. Materiais	
7.2.2. Extração do amido	
7.2.3. Análises químicas	
7.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia o atômica (MFA)	le força 107
7.2.5. Distribuição de tamanho de partícula	
7.2.6. Difração de raios X (XRD)	
7.2.7. Espectroscopia FTIR	
7.2.8. Termogravimetria e Termogravimetria derivada (TG/DTG)	
7.2.9. Calorimetria diferencial exploratória (DSC)	
7.2.10. Propriedades de pasta	110
7.2.11. Análise estatística	110
7.3 RESULTADOS E DISCUSÃO	110
7.3.1. Composição centesimal do amido	111
7.3.2. Morfologia dos grânulos de amido	112
7.3.3. Padrão de cristalinidade	115
7.3.4. Propriedades térmicas	116
7.3.5. Comportamento de pasta	118
7.4 CONCLUSÃO	
7.5 REFERÊNCIAS	
CAPÍTULO 8	125
CONSIDERAÇÕES FINAIS	
8.1 CONCLUSÕES FINAIS	
8.2 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	

CAPÍTULO 1

ASPECTOS GERAIS

1.1 INTRODUÇÃO

A globalização e a agricultura maciça têm feito que alimentos tradicionais seja a principal fonte de nutrientes no mundo. Grãos alimentícios do grupo dos cereais como o milho, trigo, arroz, aveia, sorgo constituem a fonte principal da alimentação mundial. Porém, pesquisadores tem feito esforços para a descoberta ou redescoberta de alimentos não tradicionais, pois os alimentos tradicionais não serão suficientes para atender a demanda mundial com qualidade nutricional necessária aos seres humanos.

No contexto da América do sul e do continente americano, várias raízes, tubérculos, grãos e sementes formam hoje parte dos alimentos não tradicionais, mas que tempos atrás foram os principais fornecedores de nutrientes a vastos impérios. Especificamente nas regiões andinas e amazônicas, vários alimentos ainda servem como fonte de nutrientes a muitos povos. Dentre esses se encontram os grãos de amaranto (*Amaranthus caudatus*), quinoa (*Chenopodium quinoa* Willdenow), cañihua (*Chenopodium pallidicaule* Aellen), as raízes da mauka (*Mirabilis expansa*) (SEMINARIO, 2004), as sementes de Sacha Inchi (*Plukenetia volubilis*), (GUTIÉRREZ et al., 2011) e as folhas, talos e frutos da maravilha (*Mirabilis jalapa*) (CÁCERES et al., 1987; BOLOGNESI et al., 2002).

1.1.1 Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willdenow) e cañihua (*Chenopodium pallidicaule* Aellen)

A quinoa (*C. quinoa* Willdenow) e a cañihua (*Chenopodium pallidicaule* Aellen) são grãos originários de regiões andinas, ricos em carboidratos na forma de amido. Estes foram cultivados, comercializados e consumidos no vasto império inca.

O cronista Guaman Poma de Ayala e o historiador Inca Garcilazo de la Vega, mencionam que estas plantas (grãos e folhas) estavam presentes no cotidiano dos habitantes do Império Inca, principalmente como alimento e matéria prima para elaboração de bebidas. Os grãos secos eram uma moeda de troca com outros alimentos, pois o cultivo destes estava restrito a regiões específicas. Sendo muito consumido, estes grãos juntos ocupavam o segundo lugar dos produtos cultivados perdendo somente para o cultivo do milho (LA VEGA, DE, 1609; POMA DE AYALA, 1615). Ambas as plantas são da mesma família e seus grãos têm formato similar, porém são diferentes em tamanho. Os grãos da quinoa possuem entre 1,8 a 3,0 mm de diâmetro maior, enquanto que os da cañihua aproximadamente 1 mm (Figura 1.1). Ambos são ricos em nutrientes: proteínas, carboidratos e gorduras.

Figura 1. 1: Grãos de quinoa inteiros aumentadas mediante lupa e obtidas mediante câmara fotográfica Sony.



Depois da conquista pelos espanhóis e por razões culturais, desconhecimento das propriedades alimentícias e/ou preconceituosas estes grãos foram substituídos pelo arroz, trigo, aveia e centeio na culinária das cidades, porém continuava sendo consumido nas zonas rurais e comunidades andinas. Em 1889 a escritora peruana Glorinda Matto de Turner publica uma novela titulada "Aves sin Nido", na qual se percebe o preconceito ao tipo de alimentação dos antigos incas, aliado ao conceito de que a alimentação cárnea era a melhor. Ela menciona:

"Hay algo más, hija -dijo don Fernando-; está probado que el sistema de la alimentación ha degenerado las funciones cerebrales de los indios. Como habrás notado ya, estos desheredados rarísima vez comen carne, y los adelantados de la ciencia moderna nos prueban que la actividad cerebral está en relación de su fuerza nutritiva. Condenado el indio a una alimentación vegetal de las más extravagantes, viviendo de hojas de nabo, habas hervidas y **hojas de quinua**, sin los albuminoides ni sales orgánicas, su cerebro no tiene dónde tomar los fosfatos y la lecitina sin ningún esfuerzo psíquico; sólo va al engorde cerebral, que lo sume en la noche del pensamiento, haciéndole vivir en idéntico nivel que sus animales de labranza". (Matto, 1889).

É evidente o desconhecimento que se tinha das propriedades nutritivas destes grãos, entretanto hoje são considerados de excelentes qualidades. Ambos os grãos também são ricos em amido que podem ser extraídos mediante moagens sucessivas e serem caracterizados e utilizados na alimentação assim como aplicados em outras indústrias.

1.1.2 Maravilha (*Mirabilis jalapa*)

A *Mirabilis Jalapa*, conhecida no Brasil pelo nome comum de "maravilha" é originaria da America latina. Atualmente é encontrada em quase todos os continentes e utilizada como planta ornamental. Podem ser encontradas nas cores vermelha, branca, amarela, sendo que cada flor produz uma semente de cor preta, de forma esférica (Figura 1.2).

Figura 1. 2: Imagens da flor e corte transversal da semente da *M. jalapa* obtida com câmara digital e microscópio eletrônico de varredura (MEV).



A esta planta lhe é atribuída propriedades curativas desde tempos remotos, pois muitas delas eram e são utilizadas como remédios para a cura de ferimentos e outras enfermidades. Na Guatemala foi feita uma identificação de 200 plantas curativas e dentre elas a *M. jalapa* foi identificada por suas propriedades antimicóticas e antibacterianas (CÁCERES et al., 1987). Estudos mais específicos para conhecer os princípios ativos desta planta mostraram suas propriedades curativas que são atribuídas a duas pequenas proteínas com forte atividade antimicrobiana (CAMMUE et al., 1992; BOLLE, M. F. DE et al., 1995). Estas proteínas foram caracterizadas (BOLOGNESI et al., 2002) e testadas em vários tipos de bactérias (KUSAMBA et al., 1991) e fungos do arroz (PRASAD, B. D. et al., 2008), comprovando suas propriedades antibacterianas o que a torna desejável com grande potencial de cultivo a nível industrial.

Por outro lado o endosperma da semente desta planta possui abundantes carboidratos na forma de amido. Foi feita a caracterização de algumas propriedades físico-químicas e a viscosidade aparente de amido de *M. jalapa* proveniente de Taiwan (SHUH-MING et al., 1983). Atualmente com ferramentas mais sofisticadas e precisas o amido desta semente apresenta inúmeras qualidades para seu uso direto ou em formulações de outros produtos.

Havendo a necessidade de resgatar e reinserir estes alimentos não tradicionais, esta pesquisa é uma forma de mostrar à comunidade científica e industrial alternativas viáveis de estudos e exploração destes produtos. Pretendemse abrir novas fontes de matérias primas para estudos mais profundos direcionados às diversas áreas de conhecimento, além de contribuir com novas alternativas de produtos para alimentação humana, principalmente em regiões de maior carência nutricional.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo principal desta pesquisa foi extrair e caracterizar amidos de grãos de quinoa, cañihua e maravilha.

1.2.2 Objetivos específicos

- Determinar as isotermas de adsorção e o calor isostérico de grãos de quinoa das variedades Blanca de Juli e Pasankalla e do amido de quinoa da variedade Blanca de Juli.
- Determinar a cinética de hidratação de grãos de quinoa das variedades Blanca de Juli e Salcedo Inia.
- Caracterizar amidos extraídos de grãos de quinoa, cañihua e maravilha quanto as suas propriedades físicas, químicas e térmicas.

1.3 ORGANIZAÇÃO DA PESQUISA

Os resultados da pesquisa foram descritos no formato de publicação das revistas especializadas. Assim, nos capítulos 2 a 7, são apresentados na ordem em que as pesquisas foram acontecendo e os processos de extração do amido foram sendo ajustados. O primeiro tema desenvolvido no capítulo 2 refere-se às isotermas de adsorção de duas variedades dos grãos de quinoa, uma branca e a outra de cor marrom. No capítulo 3 se fez um estudo relacionado ao fenômeno de transferência de massa dos grãos das variedades Blanca de Juli e Salcedo Inia quando hidratados em diferentes tempos e temperaturas. A hidratação é importante, pois define o tempo adequado para os grãos serem macerados antes do processo de moagem e

separação do amido, germe e fibra. No capítulo 4 novamente são apresentados os resultados das isotermas e calor de adsorção do amido de quinoa da variedade Blanca de Juli. Nos capítulos 5, 6 e 7 são apresentados os resultados da caracterização térmica, física e química dos amidos de quinoa, cañihua e *M. jalapa*. Finalmente o capitulo 8 apresenta as conclusões gerais e recomendações da pesquisa.

1.4 REFERÊNCIAS

- BOLLE, M. F. DE; EGGERMONT, K.; DUNCAN, R. E.; et al. Cloning and characterization of two cDNA clones encoding seed-specific antimicrobial peptides from *Mirabilis jalapa* L . **Plant Molecular Biology**, v. 28, n. 4, p. 713–721, 1995.
- BOLOGNESI, A.; POLITO, L.; LUBELLI, C.; et al. Ribosome-inactivating and Adenine Polynucleotide Glycosylase Activities in *Mirabilis jalapa* L. Tissues.
 TheJournal of Biological Chemistry, v. 277, n. 19, p. 13709–13716, 2002.
- CÁCERES, A.; GORÓN, L. M.; ALVARADO, S. R.; TORRES, M. F. Screening of antimicrobial activity of plants popularly used in Guatemala for the treatment of dermatomucosal diseases. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 20, p. 223–237, 1987.
- CAMMUE, B. P. .; BOLLE, M. F. . DE; TERRAS, F. R. .; et al. Isolation and characterization of a novel class of plant antimicrobial peptides from *Mirabilis jalapa* L. seeds. **The Journal of Biological Chemistry**, v. 267, n. 2228-2233, 1992.
- GUTIÉRREZ, B. L.; ROSADA, L.; JIMÉNEZ, Á. Chemical composition of Sacha Inchi (Plukenetia volubilis L.) seeds and characteristics of their lipid fraction. **Grasas y Aceites**, v. 62, n. 1, p. 76–83, 2011.

- KUSAMBA, C.; BYAMANA, K.; MBUYI, W. M. Antibacterial activity of *Mirabilis jalapa* seed powder. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 35, p. 197–199, 1991.
- LA VEGA, G. DE. Comentarios reales. **De la Maiz y lo que llaman arroz y otras semillas**, 1609. España. Disponível em: ">http://www.scribd.com/doc/14659195/Inca-Garcilaso-de-La-Vega-Coment?rios-Reales-Obra-Completa>">http://www.scribd.com/doc/14659195/Inca-Garcilaso-de-La-Vega-Coment?rios-Reales-Obra-Completa>">http://www.scribd.com/doc/14659195/Inca-Garcilaso-de-La-Vega-Coment?rios-Reales-Obra-Completa>">http://www.scribd.com/doc/14659195/Inca-Garcilaso-de-La-Vega-Coment?rios-Reales-Obra-Completa>">http://www.scribd.com/doc/14659195/Inca-Garcilaso-de-La-Vega-Coment?rios-Reales-Obra-Completa>">http://www.scribd.com/doc/14659195/Inca-Garcilaso-de-La-Vega-Coment?rios-Reales-Obra-Completa>">http://www.scribd.com/doc/14659195/Inca-Garcilaso-de-La-Vega-Coment?rios-Reales-Obra-Completa>">http://www.scribd.com/doc/14659195/Inca-Garcilaso-de-La-Vega-Coment?rios-Reales-Obra-Completa>">http://www.scribd.com/doc/14659195/Inca-Garcilaso-de-La-Vega-Coment?rios-Reales-Obra-Completa>">http://www.scribd.com/doc/14659195/Inca-Garcilaso-de-La-Vega-Coment?rios-Reales-Obra-Completa>">http://www.scribd.com/doc/14659195/Inca-Garcilaso-de-La-Vega-Coment?rios-Reales-Obra-Completa>">http://www.scribd.com/doc/14659195/Inca-Garcilaso-de-La-Vega-Coment?rios-Reales-Obra-Completa>">http://www.scribd.com/doc/14659195/Inca-Garcilaso-de-La-Vega-Coment?rios-Reales-Obra-Completa>">http://www.scribd.com/doc/Na Coment?rios-Reales-Obra-Completa>">http://www.scribd.com/doc/Na Coment?rios-Reales-Obra-Completa>">http://www.scribd.com/doc/Na Coment?rios-Reales-Obra-Completa>">http://www.scribd.com/doc/Na Coment?rios-Reales-Obra-Completa>">http://www.scribd.com/doc/Na Coment?rios-Reales-Obra-Completa>">http://www.scribd.com/doc/Na Coment?rios-Reales-Obra-Completa>">http://www.scribd.com/doc/Na Coment?rios-Reales-Obra-Coment?rios-Reales-Obra-Coment?rios-Reales-Obra-Coment?rios-Reales-Na Coment?rios-Reales-Na Coment?rios-Reales-Na Coment?rios-Reales-N
- MATTO, DE T. G. Aves sin nido. Cusco: Fundación Biblioteca Ayacucho, 1889.
- POMA DE AYALA, G. NUEVA CORÓNICA Y BUEN GOBIERNO. Bolivia: Tomo I, 1615.
- PRASAD, B. D.; JHA, S.; CHATTOO, B. B. Plant Science Transgenic indica rice expressing *Mirabilis jalapa* antimicrobial protein (Mj-AMP2) shows enhanced resistance to the rice blast fungus Magnaporthe oryzae. **Plant** Science, v. 175, p. 364–371, 2008.
- SEMINARIO, J. Raíces Andinas: Contribuciones al conocimiento y a la capacitación. Serie: Conservación y uso de la biodiversidad de raíces y tubérculos andinos: Una década de investigación para el desarrollo (1993-2003) No. 6. Universidad Nacional de Cajamarca, Centro Internacional de la Papa, Agencia Suiza para el Desarrollo y la Cooperación. Lima, Perú., 2004.
- SHUH-MING, C.; SHUW-LING, T.; CHENG-YI, L. Isolation and Characterization of the Starch from Four-O'Clock Flower (*Mirabilis jalapa* L.) Seed. Journal of Food Science, v. 48, p. 1238 – 1241, 1983.

CAPÍTULO 2

ISOTERMAS E CALOR ISOSTÉRICO DE SORÇÃO EM GRÃOS DE QUINOA

RESUMO

Isotermas de sorção de grãos de quinoa (Chenopodium quinoa Willdenow) de duas variedades foram determinados pelo método estático gravimétrico em guatro temperaturas (40, 50, 60 e 70°C) e em ambientes de umidades relativas fornecidas por seis soluções saturadas de sais. Seis equações matemáticas foram utilizadas para modelar os dados experimentais, estas foram, GAB, Oswin, Henderson, Peleg, Smith e Halsey. Mediante os parâmetros do modelo GAB foi determinado o calor isostérico de sorção. Todas as equações se mostraram adequadas pelos coeficientes de determinação (R²) e a média aritmética do erro (MA%E). Observouse influência da temperatura, pois a adsorção de água pelos grãos foi menor a maior temperatura. Umidades de equilíbrio de segurança para armazenamento por longos períodos de tempo a atividades de água inferiores a 0,65 foram de 12 a 13%. O efeito da temperatura nos parâmetros do modelo GAB foi analisado pela equação exponencial tipo Arrhenius. Os calores isostéricos de sorção foram determinados pela aplicação da equação de Clausius- Clapeyron em função da atividade da água. O calor isostérico a 5% de umidade para os grãos da variedade Blanca de Juli foi de 3663 kJ/kg e para a Pasankalla de 3393 kJ/kg. Os dados experimentais do calor isostérico em função da umidade foram satisfatoriamente modeladas por três equações matemáticas.

Palavras-chave: Grãos de quinoa; Umidade de segurança; Isotermas de sorção; Calor isostérico de sorção; Modelos matemáticos.

ABSTRACT

The isosteric heats of sorption of two varieties of guinoa (Chenopodium guinoa Willdenow) grain were determined by the static gravimetric method at four temperatures (40, 50, 60 and 70 °C) and in relative humidity environments provided by six saturated salt solutions. Six mathematical equations were used to model the experimental data: GAB, Oswin, Henderson, Peleg, Smith and Halsey. The isosteric heat of sorption was determined using the parameters of the GAB model. All the equations were shown to be appropriate by the coefficients of determination (R^2) and the mean absolute error (MA%E). The influence of temperature was observed because the adsorption of water by the grains was lower at higher temperatures. The equilibrium moisture contents for security of storage, for long periods of time at water activity lower than 0.65, were 12 - 13%. The effect of temperature on the parameters of the GAB model was analysed using the exponential Arrhenius equation. The isosteric heats of sorption were determined by applying the Clausius-Clapeyron equation as a function of humidity. The isosteric heat at 5% moisture for grains of the Blanca de Juli variety was 3663 kJ/kg and for the Pasankalla variety it was 3393 kJ/kg. The experimental data for isosteric heat as a function of humidity were satisfactorily modelled using three mathematical equations.

Keywords: Quinoa grains; moisture security; sorption isotherms; isosteric heat of sorption; mathematical models.

2.1 INTRODUÇÃO

A quinoa (*C. quinoa* Willdenow) é considerada um dos alimentos mais completos do mundo, pois é rico em nutrientes, com padrão único de aminoácidos e alto conteúdo de ácidos graxos poli-insaturados e minerais (BOJANIC, 2011). Por este motivo a Organização das Nações Unidas (ONU) por meio da Food and Agriculture Organization (FAO) declarou o ano de 2013 como o "Ano internacional da

Quinoa". O Peru é um dos principais produtores e exportadores da quinoa a nível mundial. Em 2013, a exportação atingiu 70,4 milhões de dólares a um valor médio de U\$ 4,20/kg de quinoa, sendo os USA o principal destino (63% do total) seguido por Holanda, Alemanha e Austrália (AGRODATA, 2014).

No Peru, 80% da quinoa é cultivada na região do altiplano situado entre 2500 a 4000 m de altitude. O ar nessas altitudes apresenta pressões de saturação, densidades, umidades relativas e temperaturas baixas em comparação com regiões amazônicas e litorâneas. Isto faz com que os grãos atinjam naturalmente entre 9 e 10% de umidade na época da colheita. Entretanto as regiões aonde a quinoa é exportada estão situadas a menos de 1500 m de altitude. Nestas condições os grãos de quinoa sem condições adequadas de armazenamento, podem absorver água até níveis não permitidos pela legislação, ocasionando deterioração microbiana e outras reações indesejáveis.

O conhecimento do ganho ou perda de água dos alimentos em função da umidade relativa é de vital importância em diversos estágios da cadeia do consumo. Esta característica é própria de cada tipo de alimento e pode ser verificado em forma experimental. A atividade de água (*a*_w) dum alimento é uma característica dependente da temperatura, pois acima de certos limites acontecem reações químicas, enzimáticas e microbiológicas capazes de deteriorá-lo. A principal causa de deterioro desde a produção, transporte, comércio e consumo é o deterioro por excesso de água absorvida do ambiente. As isotermas de sorção determinadas experimentalmente são ajustadas a modelos matemáticos que facilitam determinar condições de armazenamento e tipo de embalagem. Varias pesquisas foram realizadas para determinar isotermas de sorção de alimentos secos e ajustar os dados aos modelos matemáticos (Basunia & Abe, 2005; Iguaz & Vírseda, 2007; Moreira, Chenlo, Torres, & Vallejo, 2008; Öztekin & Soysal, 2000; Pagano & Mascheroni, 2005; Resende, Corrêa, Luis, Goneli, & Ribeiro, 2006).

Todo fenômeno de adsorção ou desorção de água envolve energia. Segundo Aguerre & Viollaz, (1989) este fenômeno acontece na interface sólido gás do alimento, portanto são as propriedades termodinâmicas da água que regulam tal fenômeno. O calor isostérico de sorção é uma medida da energia requerida na evaporação ou condensação da água dos alimentos. Esta energia é variável nos alimentos devido às ligações químicas que as moléculas de água formam com os componentes como gorduras, proteínas, carboidratos, etc. Uma forma de conhecer este calor é por meio do estudo das isotermas de sorção. Existem diversas pesquisas sobre isotermas e calores isostéricos de sorção em grãos, como nos grãos de quinoa, milho, arroz, feijão e soja (AVIARA et al., 2004; TOLABA et al., 2004; RESENDE et al., 2006; IGUAZ; VÍRSEDA, 2007; SAMAPUNDO et al., 2007; MIRANDA et al., 2011).

Considerando a importância do conhecimento das isotermas e energias envolvidas no processo de sorção da água, os objetivos deste trabalho foram obter as curvas isotermas de duas variedades de quinoa, determinar os modelos que melhor representem os dados experimentais e verificar o calor de sorção envolvido no processo.

2.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os testes experimentais foram realizados no laboratório de processos do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista – SP e no laboratório de microscopia de materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa - PR. Os grãos de quinoa da variedade Blanca de Juli e Pasankalla do tipo semente, correspondentes à safra 2009/10, foram obtidas do Instituto Nacional de Investigación Agrária (INIA) - Puno, Peru. Os grãos foram selecionados e colocados em saco plástico, identificados e armazenados em câmara fria a 5 °C. Foram determinadas as umidades iniciais pelo método padrão de estufa (105 °C/24 h) e as propriedades físicas (diâmetro médio geométrico, densidade real, densidade aparente, massa unitária, porosidade e esfericidade) segundo metodologia de Vilche, Gely, & Santalla, (2003). A superfície dos grãos foi observada em microscópio eletrônico de varredura (MEV) prévia banho com ouro.

Soluções saturadas de seis sais (MgCl₂, K₂CO₃, NaBr, NaNO₂, NaCl e KCl) foram utilizadas para determinar as isotermas de sorção, segundo metodologia utilizada por (LOPES FILHO et al., 2002). As soluções saturadas proporcionaram atividades de água (*a_w*) entre 0,278 a 0,823 para as temperaturas de 40, 50, 60 e 70 °C. Aproximadamente dois gramas de quinoa foram colocados em cada recipiente e colocados em câmara incubadora tipo B.O.D. da modelo SP-500 (Splabor, P.P., SP Brasil). A massa constante foi alcançada entre 20 e 25 dias e quantificado pelo

método padrão de estufa (105 °C /24 h). Os testes foram feitos em triplicata para ambas as variedades.

Seis modelos matemáticos (Tabela 2.1) foram utilizados para ajustar os dados experimentais e verificar qual deles ajusta melhor os dados experimentais.

Tabela	 Modelos de isotermas usados nos ajustes dos dados de umidades de
	equilíbrio dos grãos de duas variedades de quinoa.
Modelo	Equação

Modelo	Equaçao	
GAB (Guggenheim	$X_m C k A_w$	
Anderson de Boer)	$A_e = \frac{1}{(1 - k A_w)(1 - k A_w + C k A_w)}$	(2.1)
Umidade da monocamada	$X_{\perp} = X_{0} exp\left(\frac{\Delta H}{\Delta H}\right)$	
	$m_m = m_0 \exp(RT)$	(2.2)
Constante da	$C = C_0 exp \left(\frac{H_m - H_n}{R_m}\right)$	
monocamada		(2.3)
Constante da multicamada	$k = k_0 exp\left(\frac{\lambda - H_n}{DT}\right)$	(2,4)
Polog	(RI)	(2.4)
releg	$X_e = \kappa_1 u_w^- + \kappa_2 u_w^-$	(2.5)
Oswin	$(a_{u})^{B}$	(2.0)
	$X_e = A \left(\frac{1}{1 - a_w} \right)$	(2.6)
Henderson	$(-ln(1-a))^{1/B}$	()
	$X_e = \left(\frac{-m(1-u_w)}{A}\right)$	(2.7)
Halsov		
Tabley	$X_e = \left(\frac{-A}{\ln a}\right)^{T}$	(2.8)
Smith	$(\ln u_W)$ $Y = A + Bln(1 - a_V)$	(2:0)
Sman	$\Lambda_e = A + Dun(1 - u_w)$	(2 0)
		(2.3)

Nas equações da Tabela 2.1, X_e é a umidade de equilíbrio em % base seca. No modelo GAB as constantes X_m , $C \in K$ são dependentes da temperatura sendo X_m a umidade da monocamada molecular na superfície interna (BLAHOVEC, 2004), C a constante relacionada ao calor de sorção da monocamada e K ao calor de sorção da multicamada comparado ao da água pura (MOREIRA, R. et al., 2008). Nas equações (2), (3) e (4) as constantes X_o , $C_o \in K_o$ (kJ/kg) são parâmetros de caráter entrópico e ΔH , H_o , H_m e H_L (kJ/kg) são respectivamente os calores de sorção da água na X_e , na monocamada, na multicamada e da água pura, (TELIS, V. R. N. et al., 2000; LOPES FILHO et al., 2002; BLAHOVEC, 2004; MOREIRA, R. et al., 2008; GABAS, ANA LÚCIA et al., 2009; MARTÍN-SANTOS et al., 2012). No modelo de Peleg, K_1 , K_2 , $n_1 e n_2$ são constantes e tem a restrição de que $n_1 < 1 e n_2 > 1$. Nos modelos de Oswin, Henderson, Halsey e Smith, *A*, *B*, *C* são constantes e T é a temperatura absoluta. Os ajustes aos modelos foram realizados pela ferramenta SOLVER do programa Excel[©] do Windows[©] 2010.

O calor isostérico de sorção, Q_S , (Equação 2.10) ou entalpia de sorção é a energia requerida para remover água de uma matriz sólida. Isto corresponde à entalpia de vaporização da água do alimento que sempre é maior ao da água pura. Em sementes como os grãos de quinoa moléculas de água são distribuídas nos espaços inter e extracelulares de tal forma que estão ligadas com moléculas de amido, gordura, proteínas e outros componentes. O Q_S que representa a soma do calor isostérico líquido, q_S , e a entalpia de vaporização da água pura, H_L .

$$Q_S = q_S + H_L \tag{2.10}$$

A entalpia de vaporização ou condensação da água pura pode ser calculada com a Equação 2.12:

$$H_L = 2501 - 2,361 T \ (R^2 = 0,998) \tag{2.11}$$

O $q_{\rm S}$ pode ser calculado pelo método gráfico da equação Clausius-Clapeyron (Equação 2.12) a uma determinada $X_{\rm e}$ (MULET; GARC, 2002; LOPES FILHO et al., 2002; THYS et al., 2010; MIRANDA et al., 2011; MARTÍN-SANTOS et al., 2012) ou pelo método integrado da Equação 2.13 (CHEN, C., 2006; THYS et al., 2010):

$$(lna_w)_{X_e} = -\frac{q_s}{RT} + \frac{S_d}{R}$$
(2.12)

$$q_s = R\left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1}\right) ln\left(\frac{a_{w2}}{a_{w1}}\right)$$
(2.13)

Onde *R* é a constante geral dos gases (0,462 kJ/kg K), S_d é a entropia (kJ/kg K) e *T* é a temperatura absoluta graus Kelvin. Graficando o ln a_w vs 1/*T* (Equação 2.12) para diferentes umidades de equilíbrio e ajustando a uma reta obtém se a pendente (q_s/R). Na Equação 2.13 as atividades de água correspondem às

temperaturas de 40 (T₁) e 70 °C (T₂). Neste trabalho ambos os métodos não apresentam diferenças significativas nos valores calculados, assim como verificado por Mulet (MULET et al., 1999; MULET; GARC, 2002), pelo que foi utilizada a Equação (2.13). As a_w para todos os X_e foram determinadas pelas constantes do modelo GAB, X_m , *C* e *K* segundo metodologia utilizada por Villa-Vélez et al., (2012).

A fim de obter as expressões para prever o Q_S dos grãos de quinoa em função das umidades de equilíbrio, as seguintes equações foram utilizadas (TSAMI, 1991; MULET et al., 1999; CHEN, C., 2006):

$$Q_s = q_0 \exp\left(-\frac{X_e}{X_0}\right) + H_L \tag{2.14}$$

$$Q_s = q_0 exp[(-K_1 X_e) + H_L$$
(2.15)

$$Q_s = q_0 exp (E - K_1 X_e) X_e^{K_2} + H_L$$
(2.16)

Onde q_o é a entalpia de sorção da monocamada, X_e e X_0 a umidade inicial do produto; K_1 , K_2 e K_3 são constantes.

As umidades de equilíbrio e os calores de sorção calculados pelos modelos em relação aos valores experimentais foram avaliados pelo coeficiente de determinação, R², e pela Media Absoluta do Erro (MA%E) (TOLABA et al., 2004; CHEN, C., 2006; SILVA et al., 2010; MIRANDA et al., 2011) definido como:

$$MA\%E = \frac{100}{N} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{|X_e - X_c|}{X_e}$$
(2.17)

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As umidades (% base seca), diâmetro médio geométrico (mm), massa unitária (mg), densidade real (kg/m³), densidade aparente (kg/m³), porosidade (%) e esfericidade (%) dos grãos no inicio dos testes foram de 11, 81 ±0.07 e 11,16% ±0,06; 1,66 ±0,04 e 1,73 ±0.15 mm; 2,92 ±0,05 e 3,55 mg ±0,15; 1213,1 ±36,8 e 1277,6 kg/m³ ±22,9; 661,7 ±2,9 e 681,6 kg/m³ ±2,6; 45,45 e 46,64%; 85 ±7 e 86% ±6 para a quinoa Blanca de Juli e Pasankalla, respectivamente. Diâmetros e

densidades semelhantes foram determinados para quinoas cultivadas na Argentina e Equatoriana (VILCHE et al., 2003; ALVARADO, J. DE D., 2012).

Figura 2.1: Microfotografias da superfície de um grão de quinoa inteiro realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aumento de 30x.



Figura 2.2: Microfotografias de uma parte da superfície de um grão de quinoa tipo semente realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aumento de 270x.



A Figura 2.1 mostra um grão de quinoa com aumento de 30x e a Figura 2.2 com aumento de 270x. O grão é tipo semente, sem tratamento de retirada da

saponina, característico de grãos comerciais. Verifica-se que esta superfície apresenta rugosidade bem organizada que contribuem para o aumento da área superficial de absorção ou desorção. Segundo Sukhorukov & Zhang (2013) esta é uma característica típica de sementes da família Quenopodiácea.

Os dados de atividades de água e umidades de equilíbrio nas quatro temperaturas estão apresentados na Tabela 2.2.

°C.								
	Blanca de Juli							
Sais	40 °C		50 °C		60 °C		70 °C	
	a _w	X _{eq}						
MgCl ₂	0,316	8,95	0,3054	7,27	0,2926	5,49	0,278	4,73
K_2CO_3	0,4	10,10	0,381	9,14	0,362	6,87	0,343	6,41
NaBr	0,5317	12,19	0,5093	10,20	0,4966	8,55	0,497	8,26
NaNO ₂	0,615	12,85	0,599	10,79	0,59	9,73	0,587	8,95
NaCl	0,7468	14,66	0,7443	14,08	0,745	12,66	0,751	11,85
KCI	0,8232	17,03	0,812	15,74	0,8025	13,70	0,795	12,36
	Pasankalla							
MgCl ₂	0,316	7,13	0,3054	6,35	0,2926	5,44	0,278	5,06
K_2CO_3	0,4	8,38	0,381	7,33	0,362	6,68	0,343	6,19
NaBr	0,5317	9,88	0,5093	9,25	0,4966	8,32	0,497	8,04
NaNO ₂	0,615	11,46	0,599	10,13	0,59	9,19	0,587	9,07
NaCl	0,7468	15,69	0,7443	14,46	0,745	12,88	0,751	12,62
KCI	0,8232	18,51	0,812	17,24	0,8025	14,42	0,795	13,73

Tabela 2.2: Umidades de equilíbrio (% base seca) dos grãos de quinoa das variedades Blanca de Juli e Pasankalla nas temperaturas de 40 a 70 °C.

Na Figura 2.3 observa-se o efeito da temperatura nas isotermas para ambas as variedades de quinoa. Observa-se uma relação inversa da X_e com a temperatura. Alimentos com atividades de água inferiores a 0,65 podem ser armazenados por longos períodos sem perigo de crescimento de fungos (ABDULLAH et al., 2000). Assim, os grãos de quinoa na atividade de água de 0,615 alcançaram umidades de 12,85 e 11,46% na temperatura de 40 °C para Blanca de Juli e Pasankalla respectivamente. Comportamentos semelhantes foram determinados em grãos de quinoa de diversas variedades (TOLABA et al., 2004; MIRANDA et al., 2011;

ALVARADO, J. DE D., 2012) e grãos de feijão (RESENDE et al., 2006). As máximas umidades de equilíbrio experimentais com atividades de água entre 0,80 a 0,82 nas três temperaturas estiveram entre 17,03 a 12,36% e 18,51 a 13,73% para a variedade Blanca de Juli e Pasankalla respectivamente. A variedade Pasankalla absorveu mais água que a variedade Blanca de Juli em atividades de água maiores a 0,8 nas três temperaturas.

Figura 2.3: Ajustes dos dados de umidade de equilíbrio e atividade de água ao modelo de GAB para às variedades Blanca de Juli (A) e Pasankalla (B).


A Tabela 2.3 apresenta valores dos parâmetros de regressão para os ajustes dos dados de X_e versus a_w aos modelos matemáticos para as duas variedades de quinoa.

	•	Blanca de	e Juli			Pasanka	alla		
Modelo	Constante	40°C	50°C	60°C	70°C	40°C	50°C	60°C	70°C
	Xm	8,77	7,30	6,09	5,62	6,43	5,73	5,08	4,71
	С	15,39	14,45	13,60	12,50	13,68	12,83	11,55	10,65
GAB	k	0,63	0,69	0,74	0,75	0,80	0,83	0,84	0,84
	R²	0,99	0,98	0,99	0,98	0,996	0,996	0,995	0,995
	MA%E	2,83	2,93	3,31	5,79	2,3	2,7	3,8	6,8
	A	11,26	10,09	8,50	8,03	9,81	9,07	8,34	8,01
OSWIN	В	0,27	0,30	0,37	0,35	0,41	0,44	0,39	0,40
00000	R²	0,98	0,98	0,99	0,98	0,995	0,996	0,996	0,998
	MA%E	1,66	3,24	2,91	5,19	2,0	1,3	2,5	2,0
	k	0,002	0,007	0,007	0,010	0,018	0,019	0,012	0,011
	Ν	2,35	1,97	2,16	2,02	1,58	1,60	1,86	1,90
HENDERSON	R²	0,988	0,977	0,998	0,988	0,984	0,982	0,990	0,994
	MA%E	1,71	2,82	5,18	4,38	3,7	3,8	6,5	7,5
	<i>k</i> ₁	14,48	13,52	9,81	10,97	10,17	13,11	11,41	10,31
	n ₁	3,84	4,33	1,90	2,68	3,87	5,64	3,68	3,55
	k ₂	7,81	8,83	7,71	4,96	19,08	18,44	10,42	10,33
FELEG	n ₂	0,42	0,51	0,59	0,54	0,34	0,61	0,49	0,52
	R²	0,980	0,982	0,996	0,988	0,998	0,997	0,995	0,998
	MA%E	1,66	2,89	1,46	4,24	1,2	1,1	2,4	1,8
	A	7,20	5,48	4,04	4,12	3,87	3,23	2,35	3,45
	В	5,67	6,14	6,31	5,46	8,45	8,23	7,70	6,49
SIVILLE	R²	0,982	0,981	0,986	0,968	0,995	0,994	0,995	0,997
	MA%E	2,37	3,65	3,41	5,65	2,12	2,20	5,37	2,37
	А	874,08	359,36	235,63	323,15	64,41	61,74	46,67	43,80
	В	2,97	2,70	2,68	2,65	2,00	2,00	2,00	2,00
	R²	0,981	0,981	0,983	0,965	0,996	0,997	0,992	0,993
	MA%E	2,41	3,77	8,12	8,48	2,43	5,75	3,68	3,85

Tabela 2.3: Parâmetros e constantes dos modelos de isotermas para os grãos de guinoa Blanca de Juli e Pasankalla.

Todos os modelos tiveram bons ajustes com R² superiores a 0,977 e MA%E inferiores a 8,48%. As médias do MA%E para as quatro temperaturas foram

inferiores a 5,7%. As constantes do modelo GAB (X_m , $C \in K$) variam com a temperatura confirmando comportamento encontrado por BLAHOVEC, (2004). Segundo Blahovec (2004) a constante C diminui e K aumenta com a elevação da temperatura. Essa observação foi confirmada no presente estudo. Por outro lado, a constante C foi maior que 2 e a constante K menor que 1, assim as isotermas são classificadas como do tipo II (BRUNAUER et al., 1940). Este comportamento também foi observado para grãos de diversas variedades de quinoa e milho amarelo (TOLABA et al., 2004; SAMAPUNDO et al., 2007; MIRANDA et al., 2011; ALVARADO, J. DE D., 2012).

O modelo de GAB é frequentemente utilizado para determinar energias relacionadas aos sítios de absorção na monocamada e multicamada e as propriedades termodinâmicas da água nos alimentos (TELIS, V. R. N. et al., 2000; MULET; GARC, 2002; TOLABA et al., 2004; MOREIRA, R. et al., 2008; GABAS, ANA LÚCIA et al., 2009; MIRANDA et al., 2011; VILLA-VÉLEZ et al., 2012; MARTÍN-SANTOS et al., 2012). Na Figura 2.3 estão representados os ajustes do modelo de GAB para os pontos experimentais de umidades de equilíbrio e *a*_w das duas variedades de quinoa nas quatro temperaturas. Na Tabela 2.4 se mostram os calores relacionados às constantes do modelo GAB.

	ΔH	R ²	$H_{o-}H_m$	R ²	$H_{L} H_m$	R ²	Ho	H_m	H_L
Variedade	kJ/kg	-	kJ/kg	-	kJ/kg	-	kJ/kg		
Blanca de Juli	943,25	0,981	338,78	0,989	297,17	0,932	2413	2074	2371
Pasankalla	523,38	0,995	423,84	0,989	89,66	0,905	2705	2282	2371

Tabela 2.4: Calores e entalpias relacionadas às constantes do modelo de GAB.

A energia de ativação, ΔH , obtida para a umidade da monocamada, X_m , representa a energia necessária para romper ou ligar moléculas de água ao sistema água sólido nesta posição (MARTÍN-SANTOS et al., 2012). Esta energia foi de 943,25 e 523,38 kJ/kg para os grãos Blanca de Juli e Pasankalla respectivamente. Significa que os grãos Pasankalla adsorvem mais facilmente água que os grãos da Blanca de Juli. Os calores de sorção da monocamada e multicamada da quinoa Blanca de Juli (2413 e 2074 kJ/kg, respectivamente) foram menores que os calores da quinoa Pasankalla (2705 e 2282 kJ/kg respectivamente). Comparados com

calores de sorção de monocamada de duas variedades de quinoa equatoriana que se encontram na faixa de 2667 e 2946 kJ/kg e da multicamada na faixa de 2483 a 2544 kJ/kg nas temperaturas de 20, 25 e 30 °C (ALVARADO, J. DE D., 2012), observa-se que o valor da energia da monocamada na quinoa equatoriana é superior, em razão de a água estar mais fortemente ligada ao substrato em temperaturas inferiores.

A dependência do Q_S com a X_e para os dois grãos de quinoa são mostrados na Figura (2.4).





O grafico da Figura 2.4 mostra que os grãos da quinoa Pasankalla tiveram menores calores de sorção que os grãos da Blanca de Juli na faixa de 5 até 17 % de umidade. Isto significa que os grãos da Pasankalla absorvem e/ou perdem mais agua que os grãos da Blanca de Juli. Acima de 20% de umidade os calores de sorção são similares para ambas as variedades com tendencia de se igualarem à entalpia de vaporização da agua (H_L) pura de 2371 kJ/kg na temperatura média de 55 °C. Desta forma confirma-se que o Q_S aumenta com a diminuição da umidade dos grãos. Resultados semelhantes foram observados em isotermas de dessorção obtidas pela Equação 2.15 (TOLABA et al., 2004; MIRANDA et al., 2011).

Para umidade de 5%, a quinoa Blanca de Juli tem um calor de sorção de 3663 kJ/kg e a Pasankalla de 3393 kJ/kg, confirmando que os grãos da Pasankalla absorbem mais água que os grãos de Blanca de Juli. Grãos de quinoa da variedade Real procedente da Bolivia necessitam entre 4000 a 5000 kJ/kg de energia para teores de umidades entre 2 a 5%, nas temperaturas de 20, 30 e 40°C (TOLABA et al., 2004). Grãos de quinoa procedentes do Chile apresentam valores entre 3400 a 3880 kJ/kg para umidades abaixo de 4% nas temperaturas de 20, 40 e 60°C (MIRANDA et al., 2011). Quinoa equatoriana de duas variedades tiveram valores entre 3600 a 3900 kJ/kg nas umidades de 6% e temperaturas de 20, 25 e 30 °C (ALVARADO, J. DE D., 2012).

Na Tabela 2.5 se encontram as constantes dos modelos de ajuste aos dados experimentais de calor isosterico de sorção. As três equações representaram muito bem os dados experimentais. Entretanto a Equação 2.16 com tres parâmetros apresentou melhor R² (0,997 e 0,991) e MA%E (0,338 e 1,115%) para a quinoa Blanca de Juli e Pasankalla respectivamente.

Modelo	Constantes	Blanca de Juli	Pasankalla	
	q _o (kJ/kg)	4192,200	2000,647	
Teomi	Xo (%bs)	5,555	6,558	
(Equação 2.14)	$H_{\rm L}$	2371	2371	
(Equação 2.14)	R ²	0,959	0,977	
MA%E <i>K</i> 1 (kJ/kg)	MA%E	1,396	1,054	
	K ₁ (kJ/kg)	4167,860	2001,887	
Teomi	<i>K</i> ₂	0,180	0,153	
(Equação 2.15)	$H_{\rm L}$	2371	2371	
(Equação 2.15)	R ²	0,959	0,977	
	MA%E	1,399	1,055	
	<i>K</i> ₁ (kJ/kg)	761,066	1310,405	
	<i>K</i> ₂	0,309	0,220	
Mulet	<i>K</i> ₃	1,326	0,495	
(Equação 2.16)	$H_{\rm L}$	2371	2371	
	R ²	0,997	0,991	
	MA%E	0,338	1,115	

Tabela 2.5: Constantes dos modelos das Equações (2.14), (2.15) e (2.16) para o cálculo dos calores isostéricos de sorção.

2.4 CONCLUSÕES

Foram determinadas as curvas de sorção para os grãos de quinoa de duas variedades nas temperaturas de 40 a 70 °C e atividades de água de 0,28 a 0,82. As umidades de segurança para longos períodos de armazenamento estão entre 12 e 13% aproximadamente, para ambas as variedades. Em altas umidades relativas (aw > 0,74) a variedade Pasankalla apresenta maior umidade de equilíbrio que a Blanca de Juli. Dos seis modelos matemáticos testados, cinco modelos se adequaram com MA%E menores que 3,9%, sendo o melhor o modelo de Peleg. As isotermas de forma sigmóides podem ser classificadas como do tipo II. As umidades de armazenamento seguro pela constante, X_m , do modelo GAB foram de 8,77 a 5,62% e 6,43 a 4,71% para a Blanca de Juli e Pasankalla, respectivamente, no intervalo de temperaturas estudado. A energia requerida para a absorção de água (energia de ativação), os calores de sorção da monocamada, multicamada e o calor isostérico foram menores para a variedade Blanca de Juli comparada a variedade Pasankalla. A variedade Blanca de Juli tende a ganhar água mais facilmente que os grãos da variedade Pasankalla. Para determinar o calor isostérico em função da umidade dos grãos, os três modelos apresentados podem ser utilizados.

2.5 REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, N.; NAWAWI, A.; OTHMAN, I. Fungal spoilage of starch-based foods in relation to its water activity (aw). Journal of Stored Products Research, v. 36, p. 47–54, 2000.
- AGRODATA. Exportaciones de quinua peruana. Disponível em: http://www.agrodataperu.com/category/quinua-exportacion. Acesso em: 28/4/2014.
- AGUERRE, R. J.; VIOLLAZ, P. E. Swelling and Pore Structure in Starchy Materials. Journal of Food Engineering, v. 9, p. 71–80, 1989.

- ALVARADO, J. DE D. Propiedades termodinámicas relacionadas con el agua constitutiva de alimentos. 1st ed. Ambato, Ecuador, 2012.
- AVIARA, N. A.; AJIBOLA, O. O.; ONI, S. A. Sorption Equilibrium and Thermodynamic Characteristics of Soya Bean. Biosystems Engineering, v. 87, p. 179–190, 2004.
- BASUNIA, M. A.; ABE, T. Adsorption isotherms of barley at low and high temperatures. **Journal of Food Engineering**, v. 66, p. 129–136, 2005.
- BLAHOVEC, J. Sorption isotherms in materials of biological origin mathematical and physical approach. Journal of Food Engineering, v. 65, n. 4, p. 489–495, 2004.
- BOJANIC, A. La quinua : Cultivo milenario para contribuir a la seguridad alimentaria mundial. Disponível em: <http://www.fao.org/fileadmin/templates/aiq2013/res/es/cultivo_quinua_es.pd f>. .
- BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. Journal of the American Chemical Society, v. 62, p. 1723–1732, 1940.
- CHEN, C. Obtaining the isosteric sorption heat directly by sorption isotherm equations. **Journal of Food Engineering**, v. 74, n. 2, p. 178–185, 2006.
- GABAS, A. L.; TELIS-ROMERO, J.; GIRALDO-GÓMEZ, G. I.; TELIS, N. R. V. Propiedades termodinámicas de sorción de agua de la pulpa de lulo en polvo con encapsulantes. Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 29, n. 4, p. 911– 918, 2009.
- GÁLVEZ, A. V.; ARAVENA, E. L.; MONDACA, R. L. Isotermas de adsorción en harina de maíz (Zea mays L.). Ciênc. Tecnol. Aliment., v. 26, n. 4, p. 821– 827, 2006.

- IGUAZ, A.; VÍRSEDA, P. Moisture desorption isotherms of rough rice at high temperatures. **Journal of Food Engineering**, v. 79, p. 794–802, 2007.
- LOPES FILHO, J. F.; ROMANELLI, P. F.; BARBOZA, S. H. R.; GABAS, A. L.; TELIS-ROMERO, J. Sorption isotherms of alligator's meat (Caiman crocodilus yacare). **Journal of Food Engineering**, v. 52, n. 2, p. 201–206, 2002.
- MARTÍN-SANTOS, J.; VIOQUE, M.; GÓMEZ, R. Thermodynamic properties of moisture adsorption of whole wheat flour. Calculation of net isosteric heat. International Journal of Food Science & Technology, v. 47, n. 7, p. 1487– 1495, 2012.
- MIRANDA, M.; VEGA-GÁLVEZ, A.; SANDERS, M.; et al. Modelling the Water Sorption Isotherms of Quinoa Seeds (Chenopodium quinoa Willd.) and Determination of Sorption Heats. Food and Bioprocess Technology, v. 5, n. 5, p. 1686–1693, 2011.
- MOREIRA, R.; CHENLO, F.; TORRES, M. D.; VALLEJO, N. Thermodynamic analysis of experimental sorption isotherms of loquat and quince fruits. Journal of Food Engineering, v. 88, n. 4, p. 514–521, 2008.
- MULET, A.; GARC, P. Equilibrium isotherms and isosteric heats of morel (Morchella esculenta). **Journal of Food Engineering**, v. 53, p. 75–81, 2002.
- MULET, A.; SANJUÁN, R.; BON, J. Sorption Isosteric Heat Determination by Thermal Analysis and Sorption Isotherms. **Journal of Food Science**, v. 64, n. 1, p. 64–68, 1999.
- OZTEKIN, S.; SOYSAL, Y. Comparison of adsorption and desorption isosteric heats for some grains. **Agricultural Engineering International**, v. II, p. 1–17, 2000.
- PAGANO, A. M.; MASCHERONI, R. H. Sorption isotherms for amaranth grains. Journal of Food Engineering, v. 67, p. 441–450, 2005.

- RESENDE, O.; CORRÊA, P. C.; GONELI, L. A. D.; RIBEIRO, D. M. Isotermas e Calor Isostérico de Sorção do Feijão. Ciênc. Tecnol. Aliment., v. 26, n. 3, p. 626–631, 2006.
- SAMAPUNDO, S.; DEVLIEGHERE, F.; MEULENAER, B. DE; et al. Sorption isotherms and isosteric heats of sorption of whole yellow dent corn. **Journal of Food Engineering**, v. 79, p. 168–175, 2007.
- SILVA, S. A.; ALMEIDA, C. F. DE; ALVES, N. M. C.; MELO, D. S. C.; GOMES, J. P. Hygroscopic and thermodynamic features of dehydrated coriander. Ciência Agronômica, v. 41, n. 2, p. 237–244, 2010.
- SUKHORUKOV, A. P.; ZHANG, M. Fruit and seed anatomy of Chenopodium and related genera (Chenopodioideae , Chenopodiaceae / Amaranthaceae): Implications for evolution and taxonomy. **Plos One**, v. 8, n. 4, p. 1–18, 2013. Disponível em: <www.plosone.org>. .
- TELIS, V. R. N.; GABAS, A. L.; MENEGALLI, F. C.; TELIS-ROMERO, J. Water sorption thermodynamic properties applied to persimmon skin and pulp. Thermochimica Acta, v. 343, p. 49 – 56, 2000.
- THYS, R. C. S.; NOREÑA, C. P. Z.; MARCZAK, L. D. F.; AIRES, A. G.; CLADERA-OLIVERA, F. Adsorption isotherms of pinhão (Araucaria angustifolia seeds) starch and thermodynamic analysis. Journal of Food Engineering, v. 100, n. 3, p. 468–473, 2010. Elsevier Ltd.
- TOLABA, M. P.; PELTZER, M.; ENRIQUEZ, N.; LUCÍA POLLIO, M. Grain sorption equilibria of quinoa grains. **Journal of Food Engineering**, v. 61, n. 3, p. 365–371, 2004.
- TSAMI, E. Heat of sorption of water in dried fruits. International Journal of Food Science and Technology, v. 25, n. 3, p. 350–359, 1991.
- VILCHE, C.; GELY, M.; SANTALLA, E. Physical properties of quinoa seeds. Biosystems Engineering, v. 86, n. 1, p. 59–65, 2003.

VILLA-VÉLEZ, H.; VÁQUIRO, H.; BON, J.; TELIS-ROMERO, J. Modelling Thermodynamic Properties of Banana Waste by Analytical Derivation of Desorption Isotherms. International Journal of Food Engineering, v. 8, n. 1, p. 1–19, 2012.

CAPÍTULO 3

TRANSFERÊNCIA DE MASSA NA HIDRATAÇÃO DE GRÃOS DE QUINOA NO PROCESSO DE MOAGEM ÚMIDA

RESUMO

O objetivo do presente estudo foi avaliar o fenômeno de transferência de massa na hidratação de duas variedades de grãos de quinoa (*Chenopodium quinoa* WILID.) em função do tempo e temperatura. Grãos das variedades Blanca de Juli e Salcedo Inia foram colocados em água destilada durante 6 h nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C. Os teores de umidade obtidos em função do tempo e temperatura foram ajustados ao modelo matemático da segunda lei de Fick. Algumas propriedades físicas, o coeficiente efetivo de difusão e a energia de ativação foram determinados. Os teores de umidade determinados pelos modelos foram validados pelo coeficiente de determinação (R²) e a Média Absoluta Percentual do Erro (MA%E). Os coeficientes efetivos de difusão variaram entre 1,85 a 11,13 x 10⁻¹² m²/s e a energia de ativação foi de 2626 e 3006 kJ/kg para as variedades Salcedo Inia e Blanca de Juli, respectivamente. O modelo ajustado aos dados experimentais apresentou R² entre 0,982-0,998 e MA%E entre 4,88–8,56%. A variedade Salcedo Inia mostrou maior capacidade de absorção de água.

Palavras-chave: Difusividade efetiva, segunda lei de Fick, energia de ativação, hidratação

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the phenomenon of mass transfer during hydration of two varieties of quinoa grains (*Chenopodium quinoa* WILDENOW) as a function of time and temperature. Grains of quinoa from Blanca de Juli and Salcedo Inia varieties were soaked in distilled water for 6 h at temperatures of 30, 40 and 50 °C. The moisture values obtained during hydration of the grains were adjusted to mathematical model of the Fick's second law. Some physical properties, the constants of the models, and the activation energy, were determined. The results were validated by the coefficient of determination (R²) and Mean Absolute Percentage Error (MA%E). The effective diffusion coefficients range between 1.856 at 11.13 x 10⁻¹¹ m²/s and the activation energy was 2626 and 3006 kJ/kg for Salcedo Inia and Blanca of Juli, respectively. The model tested had adjustment to the experimental data with R² between 0.982 to 0.998 and MA%E between 4.88–8.56%. A variety Salcedo Inia had higher water absorption capacity.

Keywords: Effective diffusivity, Fick's second law, activation energy, hydration

3.1 INTRODUÇÃO

A quinoa (*Chenopodium quinoa* Willdenow) é um grão andino que tem apresentado grande interesse mundial pelas suas propriedades nutritivas. Os países produtores como o Peru e a Bolívia cultivam diversas variedades de quinoa que estão classificadas em três grupos: brancas, coloridas e pretas. As variedades brancas são as mais produzidas, comercializadas e consumidas (INDECOPI, 2009; TAPIA, 2012). Estudos sobre a sua composição revelaram que possui 12,61±1,1% de proteínas, 5,66±0,9% de gordura, 2,66±0,3% de cinzas e 67,3±3,7% de carboidratos (REPO-CARRASCO-VALENCIA et al., 2010).

O amido da quinoa apresenta propriedades físicas químicas muito interessantes. Foi extraído amido de quinoa após hidratação, com o objetivo de determinar suas propriedades e possíveis aplicações, sem considerar os outros componentes do grão (ARAUJO-FARRO et al., 2010; OSAKO et al., 2010). Sendo a

hidratação um meio único de separar o amido na forma mais pura possível, esta pode ser separada por meio do processo de moagem úmida, similar à moagem realizada para o milho (MANZONI et al., 2002). Neste processo, a etapa da hidratação é a primeira e mais importante, pois nela os grãos absorvem abundante água.

O processamento da quinoa pela via úmida pode ser uma alternativa para a obtenção de amido, germe, proteína e fibra a nível industrial gerando novos produtos alimentícios e incentivar o cultivo. Porém é necessário conhecer o fenômeno de absorção de água e avaliar a cinética de absorção das diversas variedades de quinoa. A absorção de água é um fenômeno de transferência de massa que pode ser explicado por meio de modelos matemáticos permitindo a predição de umidades em função do tempo e temperatura de hidratação (CREMASCO, 1998).

O modelo difusivo em regime transitório ou segunda lei de Fick tem sido utilizado no estudo da absorção de água em grãos. Este modelo requer de uma propriedade dos materiais denominado coeficiente efetivo da difusão ou difusividade efetiva (D_{ef}). Se esta propriedade aumenta com o incremento da temperatura pode ser determinada e energia de ativação do processo. A energia de ativação é uma medida da energia necessária para o transporte de massa numa matriz sólida. Este parâmetro pode ser um indicador da facilidade ou dificuldade de absorção de água por grãos de quinoa de diferentes variedades. Entre diversos estudos relacionados a estas propriedades encontram-se referências para grãos de amaranto (RESIO et al., 2003), grãos de arroz (BELLO et al., 2004), grão de bico (PRASAD, K. et al., 2010), grãos de feijão (RESENDE; CORRÊA, C., 2007) e sésamo (KHAZAEI; MOHAMMADI, 2009).

Sendo que o modelo difusivo é uma ferramenta útil no estudo da transferência de massa na hidratação dos grãos de quinoa, esta poderá auxiliar no processo de moagem úmida e consequentemente na separação de seus componentes. Desta maneira, o objetivo deste trabalho foi avaliar o fenômeno de transferência de massa durante a hidratação de grãos de quinoa das variedades Salcedo Inia e Blanca de Juli pelo modelo da segunda lei de Fick.

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados grãos de quinoa (*C. quinoa* WILDENOW) das variedades Salcedo Inia e Blanca de Juli tipo semente, adquiridos do Instituto Nacional de Investigação Agrária da cidade de Puno, Peru (INIA-Puno). Os grãos foram limpos, peneirados e selecionados retirando-se grãos marrons e grãos menores que 1 mm de diâmetro.

Foram determinadas as proteínas pelo método Kjeldhal com fator de conversão de 6.25, as gorduras pelo método de Bligh-Dyer, as cinzas por incineração em mufla a 550 °C/12 h e os carboidratos por diferença. A hidratação para cada variedade, foi realizada colocando-se 25 g de quinoa e 70 mL de água destilada em frascos de vidro de 100 mL. Os frascos foram imersos em banho Maria e mantidos sob agitação a 60 rpm nas temperaturas de 30, 40 e 50°C durante 6 h. A determinação dos teores de umidade foi feita em intervalos de 1 hora com resfriamento prévio em água corrente, drenagem da água e retirada da umidade superficial com papel toalha. O teor de umidade expresso em base seca (kg/kg_{MS}⁻¹) foi determinado em estufa a 103 °C/72 h (AACC, 2000) utilizando 10 g de quinoa. A densidade real foi obtida pelo método de deslocamento de líquido utilizando tolueno em proveta de 10 mL. Pelo valor do volume deslocado, este foi dividido pelo número de grãos e calculou-se o valor do raio pela equação do volume da esfera. O raio médio dos grãos nos sete tempos de tratamento e três temperaturas foi utilizado no modelo difusivo. A densidade aparente pela massa de 10 g e volume aparente em proveta de 50 mL. A massa de 1 grama dividida pelo número de grãos forneceu a massa unitária. As determinações experimentais foram feitas em triplicata.

Considerou-se que na hidratação dos grãos, a difusão interna é o mecanismo principal. Para a modelagem matemática das curvas de absorção utilizou-se o a equação diferencial de transferência de massa para o modelo de uma esfera com efeitos espaciais em regime transitório, sem geração de massa nem reação química, unidimensional, volume constante e difusividade efetiva constante, obtendo a equação diferencial parcial Crank, (1975):

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D_{ef} \left(\frac{\partial^2 M}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial M}{\partial r} \right)$$
(3.1)

em que:

M – teor de umidade (kg/kg_{MS}⁻¹) D_{ef} – difusividade efetiva (m²/s) r – coordenada radial (m) t – tempo (s)

Segundo Cremasco, (1998) a solução para a Equação 3.1 pelo método de separação de variáveis fornece é uma solução em série:

$$\frac{M_{t} - M_{\infty}}{M_{0} - M_{\infty}} = \frac{6}{\pi^{2}} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-n^{2} \pi^{2} \frac{D_{ef} t}{r^{2}}\right)$$
(3.2)

a Equação 3.2 com um termo da série (n = 1) e na forma adimensional torna-se:

$$MR = \frac{6}{\pi^2} \exp(-\pi^2 Fo_M)$$
(3.3)

onde:

$$MR = \frac{M_t - M_\infty}{M_0 - M_\infty}$$
(3.4)

$$Fo_{M} = \frac{D_{ef}t}{r^{2}}$$
(3.5)

em que:

Fo_M – número de Fourier mássico

MR - adimensional de umidade

n – número de termos da série

A Equação 3.1 tem uma condição, que o Fo_M (Equação 3.3) seja maior a 0,2. Isto geralmente acontece a tempos longos de hidratação. Para determinar o D_{ef} pela Equação 3.2 na forma linear, se gráfica o ln MR versus t. Os pontos experimentais são ajustados à equação da reta obtendo a pendente K e se determinou o D_{ef} :

$$K = \frac{\pi^2 D_{ef}}{r^2}$$
(3.6)

Acontece que o D_{ef} da Equação 3.6 permite obter teores de umidade próximos dos experimentais a tempos longos de hidratação. À necessidade de saber a partir de quanto tempo pode se considerar "tempo longo" e consequentemente a utilização da Equação 3.3. Para responder esta questão, se calculou teores de umidade mediante a Equação 3.2 com o maior número de termos até que o erro dos valores calculados e experimentais seja mínimo. Isto foi realizado utilizando a ferramenta Solver do programa Excel[®] do sistema operativo Windows[®] na minimização do erro pela correção do D_{ef} . O novo D_{ef} calculado permite obter os valores do Fo_M para cada tempo experimental e saber o tempo que pode ser utilizada na condição de 1 termo (Fo_M > 0,2).

A relação do coeficiente efetivo de difusão com a temperatura de hidratação foi descrita usando a equação tipo Arhenius o que permitiu determinar a energia de ativação:

$$D_{ef} = D_0 \exp\left[\frac{-E_a}{R}\left(\frac{1}{T+273,15}\right)\right]$$
 (3.7)

em que:

D₀- constante do modelo ou fator pré exponencial (m²/s)

E_a - Energia de ativação (kJ/kg)

R - constante universal dos gases (0,462 kJ/kg K)

T - temperatura (°C)

As umidades calculadas para cada temperatura pelo modelo difusivo foi avaliada pelo coeficiente de correlação (R²) e pela Média Absoluta Percentual do Erro (MA%E) definida como:

$$MA\%E = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^{N} \frac{|M_e - M_c|}{M_e}$$
(3.8)

sendo N o número de determinações, M_e a umidade experimental e M_c a umidade calculada pelo modelo.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As propriedades físicas e químicas das duas variedades de quinoa são apresentadas na Tabela 3.1. A composição centesimal mostra que os ambos os grãos são semelhantes e são ricos em proteínas e gorduras. Como os grãos absorvem água, a densidade real diminui ao longo da hidratação, a massa e o volume aumentam. A porosidade foi determinado pela relação de densidades (VILCHE et al., 2003). Considerou-se a umidade de equilíbrio a maior umidade alcançada a 50 °C. Nem todas estas propriedades físicas foram utilizadas no estudo da transferência de massa, mais poderão ser úteis em processos de fluidização de sistemas particulados, nas operações de secagem e transporte fluidizado. Observase que as propriedades físicas e químicas de ambos os grãos são semelhantes.

Grão seco	Unidades	Salcedo Inia	Blanca de Juli
Umidade	kg/kg _{MS}	0,102±0,001	0,110±0,000
Carboidratos	%	78,39	78,46
Proteínas	%	13,02±0,18	13,44±0,17
Gorduras	%	6,22±0,09	5,95±0,01
Cinzas	%	2,37±0,03	2,15±0,10
Volume	mm ³	2,33 ±0,34	2,41 ±0,17
Área frontal	mm ²	2,12 ±0,21	2,17 ±0,10
Massa unitária	mg	2,97 ±0,04	2,92 ±0,05
Densidade real	kg/m ³	1226,4 ±42,2	1213,1 ±36,8
Densidade aparente	kg/m ³	687,2 ±3,8	661,7 ±2,9
Porosidade	%	43,96	45,45
Grão úmido	Unidades	Salcedo Inia	Blanca de Juli
Umidade de equilíbrio	kg/kg _{MS}	1,419±0,022	1,571±0,006
Raio médio	mm	0,97±0,001	0,99±0,022
Densidade real média	kg/ m ³	1145±15	1124±13
Massa unitária média	mg	4,8±06	5,1±09

Tabela 3.1: Propriedades físicas e químicas dos grãos de quinoa.

Os teores de umidade em função do tempo e temperatura experimentais e calculados pelo modelo difusivo das duas variedades são mostrados na Figura 3.1. A absorção da água para as duas variedades apresentaram curvas típicas de hidratação de grãos secos e são diretamente proporcionais ao tempo e temperatura. Observa-se uma grande absorção de água durante a primeira hora de maceração, o que é explicado pelo maior gradiente de concentração e dos sítios livres no interior do grão. Na primeira hora os grãos absorveram água mais de quatro vezes, alcançando teores de umidade maiores que 0,49 kg/kg_{MS}⁻¹. Na influência da temperaturas, observa-se que à 50 °C houve uma absorção maior que a 30 e 40 °C, confirmando que uma maior temperatura favorece a difusão. Resultados semelhantes foram observados nas hidratações de diversos grãos (MASKAN, 2002; RESIO et al., 2003; LOPES FILHO et al., 2006; KHAZAEI; MOHAMMADI, 2009).

Figura 3.1: Curvas de hidratação de grãos de quinoa experimentais e calculados das variedades (A.) Salcedo Inia e (B.) Blanca de Juli nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C.



Os coeficientes efetivos de difusão determinados (Tabela 3.2) tem coeficientes de determinação (R^2) $\geq 0,982$ e MA%E \leq a 8,56% caracterizando um bom ajuste.

 Tabela 3.2: Coeficientes efetivos de difusão da água na hidratação de duas variedades de quinoa.

Salcedo Inia	30 °C	40 °C	50 °C	
D _{ef} (m²/s)	3,46x10 ⁻¹²	4,52 x10 ⁻¹²	11,13 x10 ⁻¹²	
R ²	0,996	0,988	0,997	
MA%E	4,88	6,35	5,22	
Blanca de Juli				
D _{ef} (m²/s)	1,85 x10 ⁻¹²	3,16 x10 ⁻¹²	7,03 x10 ⁻¹²	
R ²	0,996	0,998	0,982	
MA%E	4,95	4,66	8,56	

O coeficiente D_{ef} da ordem de 10^{-12} m²/s é típico de produtos vegetais. Este coeficiente é maior para a variedade Salcedo Inia, pois estes grãos hidratam mais rápido que os grãos da variedade Blanca de Juli (Figura 3.2). Reportam-se valores do D_{ef} de 3,84x10⁻¹² m²/s (a 40 °C) e de 4,16 a 6,12 x 10⁻¹¹ m²/s (a 27, 40 e 50 °C) em grãos de sésamo e amaranto, respectivamente (RESIO et al., 2003; KHAZAEI; MOHAMMADI, 2009). Para grãos de arroz com casca, descascado e polido os

coeficientes variaram entre 1,56 até 47x10⁻¹¹ m²/s nas temperaturas de 25 até 65 °C (BELLO et al., 2004).



Figura 3.2: Coeficientes de difusão de água em grãos de quinoa das variedades Salcedo Inia e Blanca de Juli nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C.

O número de termos para ajuste dos dados calculados pelo modelo difusivo são apresentados na Tabela 3.3. À maior temperatura de hidratação podem ser utilizados menos termos da série em ambas as variedades. Na variedade Salcedo Inia um termo da série é suficiente a partir de duas horas de hidratação a 50 °C. Na variedade Blanca de Juli somente a partir de quatro horas de hidratação. Observa-se também que para calcular teores de umidades a tempos curtos o número de termos pode chegar a 30. Em relação ao Fo_M, nem sempre a restrição de que um valor maior a 0,2 permite utilizar um termo, pois em vários tempos aonde foi suficiente um termo este número foi menor a 0,2.

	Salcedo Inia							
	30 °C		40 °C		50 °C			
Min	Fo _M	n	Fo _M	n	Fo _M	n		
0	0,00	30	0	30	0	30		
60	0,01	2	0,02	2	0,04	2		
120	0,03	2	0,03	2	0,09	1		
180	0,04	2	0,05	2	0,13	1		
240	0,05	2	0,07	1	0,17	1		
300	0,07	2	0,09	1	0,21	1		
360	0,08	1	0,10	1	0,26	1		
	Blanca de J	Juli						
0	0,00	30	0,00	30	0,00	30		
60	0,01	5	0,01	5	0,03	4		
120	0,01	3	0,02	3	0,05	3		
180	0,02	3	0,04	3	0,08	2		
240	0,03	3	0,05	3	0,10	1		
300	0,03	3	0,06	2	0,13	1		
360	0,04	3	0,07	2	0,16	1		

Tabela 3.3: Números de Fourier mássico (Fo_M) e número de termos para utilização da Equação 3.2 de transferência de massa com mínimo de erro, para as variedades Salcedo Inia e Blanca de Juli.

A energia de ativação foi determinada linearizando a Equação 3.7 e graficando o ln D_{ef} versus 1/(T+273,15) (Figura 3.3). A pendente da reta (E_a/R) mais a constante (D_o) mostra a relação linear do D_{ef} com a temperatura. Multiplicando a constante geral dos gases (R = 0,462 kJ/kg) à pendente foi terminada a energia de ativação.



Figura 3.3: Relação tipo Arhenius entre o D_{ef} e o inverso da temperatura absoluta.

A equação tipo Arhenius para a variedade Salcedo Inia (Equação 3.9) e a variedade Blanca de Juli (Equação 3.10) podem ser utilizadas na determinação de D_{ef} em temperaturas intermédias de 30 a 50 °C:

$$D_{\rm ef} = 4,32 \times 10^{-4} \exp\left[\frac{-2626}{0,462} \left(\frac{1}{(T+273,15)}\right)\right]$$
(3.9)

$$D_{\rm ef} = 3,72 \times 10^{-3} \exp\left[\frac{-3006}{0,462} \left(\frac{1}{(T+273,15)}\right)\right]$$
(3.10)

A energia de ativação da variedade Blanca de Juli é maior que da variedade Salcedo Inia, indicando que esta variedade tem maior dificuldade de absorver água que os grãos da variedade Salcedo Inia. Energias de ativação utilizando a constante D_{ef} foram calculadas na hidratação de sementes de amaranto apresentando o valor de 1783 kJ/kg (RESIO et al., 2003), para sementes de *Sesamum indicum* L., de 409 kJ/kg (KHAZAEI; MOHAMMADI, 2009), para grãos de milho amarelo de 1878 kJ/kg (LOPES FILHO et al., 2006), sementes de feijão de 375 kJ/kg (RESENDE; CORRÊA, C., 2007) e grão de bico de 1139 kJ/kg (PRASAD, K. et al., 2010).

3.4 CONCLUSÕES

Antes de um processo de moagem, os grãos de quinoa deverão ser hidratados pelo menos durante 3 horas a 50 °C, pois nesta situação atingem teores de umidade maiores a 50 % em base úmida.

Os coeficientes de difusão foram da ordem de 10⁻¹² m²/s e estes aumentam com o incremento da temperatura.

O modelo matemático da segunda lei de Fick pode ser utilizado para calcular tempos de hidratação entre as temperaturas de 30 a 50 °C com 1 a 2 termos a tempos superiores a 60 min para a variedade Salcedo Inia e 3 a 1 termo para a variedade Blanca de Juli.

Pelos valores da energia de ativação, a variedade Salcedo Inia tem maior capacidade de absorver água que a variedade Blanca de Juli, qualidade que deve ser observada em processos de separação de componentes via moagem úmida.

3.5 REFERÊNCIAS

- AACC-AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTRY. **Aproved methods.** Saint Paul, MN: American Association of Cereal Chemistry, 2000.
- ARAUJO-FARRO, P. C.; PODADERA, G.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C. Development of films based on quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willdenow) starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 4, p. 839–848, 2010. Elsevier Ltd.
- BELLO, M.; TOLABA, M. P.; SUAREZ, C. Factors affecting water uptake of rice grain during soaking. LWT - Food Science and Technology, v. 37, n. 8, p. 811– 816, 2004.

CRANK, J. Mathematic of Diffusion. Oxford, USA. 2nd ed. ed. London, 1975.

- CREMASCO, M. A. **Fundamentos de transferência de massa**. Campinas SP, Brasil: Editora da Universidade Estadual de Campinas, 1998.
- INDECOPI. Norma tecnica Peruana. QUINUA (*Chenopodium quinoa* WILLD): Requisitos. ,2009. Puno - Peru, Lima.
- KHAZAEI, J.; MOHAMMADI, N. Effect of temperature on hydration kinetics of sesame seeds (Sesamum indicum L.). Journal of Food Engineering, v. 91, n. 4, p. 542–552, 2009.
- LOPES FILHO, J. F.; RAMOS, A. P.; TELIS-ROMERO, J. Water, sulfur dioxide and lactic acid difusivities in corn grains during steeping for wet milling. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 9, n. 4, p. 257–263, 2006.
- MANZONI, M. S. J.; KRONKA, S. N.; LOPES FILHO, J. F. Effect of steeping conditions (sulfur dioxide, lactic acid, and temperature) on starch yield, starch quality and germ quality from the intermittent milling and dynamic steeping process (IMDS) for a brazilian corn hybrid. **Cereal Chemistry**, v. 79, n. 1, p. 120–124, 2002.
- MASKAN, M. Effect of processing on hydration kinetics of three wheat products of the same variety. **Journal of Food Engineering**, v. 52, n. 4, p. 337–341, 2002.
- OSAKO, S.; NAGASIMA, N.; ISHIDA, H.; OKADA, S. Characterization of Quinoa Starch and Its Pasting Properties. Journal for the Integrated Study of Dietary Habits, v. 20, n. 4, p. 294–299, 2010.
- PRASAD, K.; VAIRAGAR, P. R.; BERA, M. B. Temperature dependent hydration kinetics of Cicer arietinum splits. Food Research International, v. 43, p. 483 – 488, 2010.
- REPO-CARRASCO-VALENCIA, R. A.; ENCINA, C. R.; BINAGHI, M. J.; GRECO, C.
 B.; RONAYNE DE FERRER, P. A. Effects of roasting and boiling of quinoa, kiwicha and kañiwa on composition and availability of minerals in vitro.
 Journal of the Science of Food and Agriculture, v. 90, n. 12, p. 2068–

2073, 2010. JOHN WILEY & SONS LTD. Disponível em: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20582934>.

- RESENDE, O.; CORRÊA, C. Modelagem matemática do processo de hidratação de sementes de feijão. Acta Sci. Agron., v. 29, n. 3, p. 373–378, 2007.
- RESIO, C. N.; AGUERRE, R. J.; SUÁREZ, C. Study of some factors affecting water absorption by amaranth grain during soaking. Journal of Food Engineering, v. 60, n. 4, p. 391–396, 2003.
- TAPIA, M. La Quinua: Historia, distribución geográfica, actual producción y usos.
 Ambienta, v. 99, 2012. Disponível em: http://www.revistaambienta.es/WebAmbienta/marm/Dinamicas/pdfs/version pdf/quinua.pdf>. .
- VILCHE, C.; GELY, M.; SANTALLA, E. Physical properties of quinoa seeds. Biosystems Engineering, v. 86, n. 1, p. 59–65, 2003.

CAPÍTULO 4

ISOTERMAS E CALOR ISOSTÉRICO DE ADSORÇÃO DO AMIDO DE QUINOA

RESUMO

Foram determinadas as isotermas de adsorção da água no amido de quinoa em cinco temperaturas (20, 30, 40, 50 e 60 °C) e dez atividades de água (0,0362 a 0,907). Os pontos experimentais foram ajustados aos modelos matemáticos GAB, Oswin, Henderson, Peleg, Caurie, Ferro-Foltan, Smith e Halsey. Foram determinadas as energias de ativação da adsorção da água pelas constantes do modelo GAB e o calor isostérico pelo modelo de Peleg. As isotermas de adsorção mostraram ser do tipo II na classificação de Brunauer. Os teores de água da monocamada pelo modelo GAB foram de 10,38 a 7,90% nas temperaturas de 20 a 60°C. A energia de ativação para atingir o teor de água de equilíbrio foi de 300,3 kJ/kg o calor da monocamada de 2560,9 kJ/kg e da multicamada de 2400,7 kJ/kg. O calor isostérico de adsorção foi de 3731,7 kJ/kg a 0,5% de X_e e diminuiu com o incremento da mesma até próximo do calor latente de vaporização da água pura a 36% b.s.

Palavras-chave: *Chenopodium quinoa* Willdenow, modelos matemáticos, isotermas de adsorção, calor isostérico de adsorção

ABSTRACT

Adsorption isotherms and isosteric heats of quinoa's starch were determined at five temperatures (20, 30, 40, 50 and 60 ° C) and ten water activities (0.0362 to 0.907). The experimental values were fitted to mathematical models of GAB, Oswin, Henderson, Peleg, Caurie, Ferro-Foltan, Smith and Halsey. Activation energies for water adsorption were determined by the constants of GAB model and the isosteric heat by Peleg model. The isotherms exhibited type II in the classification of Brunauer. Moisture contents (X_m) of the monolayer by GAB model ranged from 10.38 to 7.90% in dry basis at temperatures from 20 to 60 ° C, respectively. Activation energies determined using GAB model constants (X_m , C e K) were 300; 2,561 and 2,401 kJ/kg, respectively. The isosteric heat of adsorption was 3,732 kJ/kg at 0.5% of equilibrium moisture content, dry basis. The value decreased next to latent heat of vaporization of pure water as moisture increased up to 36%, dry basis. The results obtained are characteristics of starches with high amylopectin content.

Keywords: *Chenopodium quinoa* Wildenow, Quinoa starch, Isoterms soption, soption isosteric heat.

4.1 INTRODUÇÃO

A quinoa (*Chenopodium quinoa* Willdenow) é um grão andino abundante em amido (Aproximadamente 60%). O Peru é um dos principais produtores e exportadores da quinoa a nível mundial. No ano 2013, Peru exportou grãos de quinoa por um valor de U\$70,4 milhões a países como USA, Holanda, Alemanha e Austrália (AGRODATA, 2014). Não existem dados sobre a exportação de derivados deste grão como amido e germe de quinoa, sendo a principal forma de exportação em grãos inteiros. Existe a necessidade de que os países produtores exportem não somente grãos inteiros, mais sim co produtos como o amido, germe e fibra.

O amido e o constituinte mais abundante na composição do grão de quinoa. Em trabalho não publicado, foi realizada a extração deste amido via moagem úmida, conseguindo extrair mais de 60% referente ao grão inteiro. Estudos da caracterização do amido de quinoa mostraram que apresenta diâmetro do grânulo em torno de 1 µm, que é 20 vezes menor que do amido de mandioca e 10 vezes menor que do amido de milho. Também tem baixo conteúdo de amilose (< a 12 %) e alto de amilopectina, uma molécula cristalina que pode ser de interesse para as indústrias papeleira, alimentícia, têxtil, etc., (Tang, Watanabe, & Mitsunaga, 2002).

A determinação das atividades de água em função X_e do amido é de muita importância para sua conservação. Estas propriedades podem ser estudadas determinando experimentalmente as isotermas de adsorção ou de desorção. Na conservação de alimentos secos quatro fatores são importantes: a atividade de água (a_w) o teor de água de equilíbrio (X_e), a umidade relativa e a temperatura do ambiente. A a_w é uma característica principal, pois dependendo deste valor no alimento se determinará a vida de prateleira. Sabe-se que em alimentos com a_w por cima de 0,67 os fungos se multiplicarão levando ao alimento ao deterioro. Os estudos das isotermas de sorção determinam a dependência da a_w com a X_e que podem ser representadas mediante diversos modelos matemáticos. Vários estudos desta dependência foram realizados para alimentos em pó como amidos, farinhas e frutas em pó (THYS et al., 2010; AYALA-PONTE, 2011; MARTÍN-SANTOS et al., 2012; DOPORTO et al., 2012; MOREIRA, T. B. et al., 2013; OLIVEIRA, G. S. et al., 2014).

Segundo Quirijns et al., (2005) existem três tipos de água nos alimentos com seus respectivos calores de sorção que estão relacionados às a_w. A água absorvida, a água da monocamada e a água da multicamada. Se esta água se relaciona com a temperatura pode ser determinada a energia de ativação (E_a) correspondente, sendo que a E_a da absorção deve ser considerado um parâmetro independente ao processo de difusão-sorção. Todos estes calores podem ser determinados pelas constantes do modelo GAB.

Do ponto de vista termodinâmico o fenômeno de sorção pode ser explicado por uma equação de estado denominada calor isostérico de sorção. Esta propriedade termodinâmica pode ser determinada em função das atividades de água dos alimentos em pelo menos três temperaturas. Este calor representa a energia necessária para romper a ligação da água com o substrato do alimento. Atualmente duas equações termodinâmicas são utilizadas para determinar o isostérico de adsorção (Q_s) (CHEN, C., 2006). Trabalhos na determinação desta propriedade foram realizados para diversos alimentos secos, em pó ou particulados (PEDRO et al., 2010; SILVA et al., 2010; THYS et al., 2010; AYALA-PONTE, 2011; CLADERA-OLIVERA et al., 2011; VILLA-VÉLEZ et al., 2012; MARTÍN-SANTOS et al., 2012).

Existem estudos das isotermas de sorção e calor isostérico para os grãos de quinoa, porém não foram encontrados estudos para o amido de quinoa. Dada a importância do amido de quinoa na industrialização dos grãos e sua conservação, os objetivos desta pesquisa foram; obter e avaliar as isotermas de adsorção da água no amido de quinoa extraído mediante moagem úmida, determinar os modelos que melhor representem os dados experimentais e verificar o calor isostérico de adsorção do processo.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Grãos de quinoa da variedade Blanca de Juli foram hidratadas em solução de 0,55% de ácido láctico e 0,2% de SO₂ durante 4 h. Logo após os grãos passaram por processos de trituração, retirada do germe, moagem fina, peneiramento, decantação e secagem do amido. O amido recuperado foi moído, passado em peneira de Mesh 80 (0,177 mm) e colocado em sacola plástica sob refrigeração. As proteínas foram determinadas pelo método de Kjeldahl com fator de correção de 6,25, as gorduras pelo método Bligh-Dyer e a porcentagem de amilose mediante método descrito por (MAHMOOD et al., 2007).

Na construção das isotermas se utilizou o método estático gravimétrico (LOPES FILHO et al., 2002; PEDRO et al., 2010; VILLA-VÉLEZ et al., 2012). Foram preparadas soluções saturadas de 10 sais diferentes e colocados em recipientes com tampa de rosca, previstos de suporte para colocação das amostras. As soluções saturadas (Tabela 4.1) proporcionaram a_w entre 0,0361 a 0,907 para as cinco temperaturas (20, 30, 40, 50 e 60 °C). As temperaturas foram equilibradas mediante câmara incubadora tipo BOD (Model TE-391, TECNAL, Brazil). Aproximadamente 1 g de amido foi colocada no recipiente. O X_e correspondeu quando a amostra não apresentou mudança de massa determinando-se o X_e pelo método padrão de estufa (105 °C /24 h).

Soluções de	;	A	tividade de ác	ua (a _w)	
sais saturadas	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
Na OH	0,0891	0,0758	0,0626	0,0494	0,0361
LiCl	0,113	0,112	0,111	0,110	0,109
$KC_2H_3O_2$	0,246	0,223	0,206	0,189	0,175
MgCl ₂	0,331	0,324	0,316	0,305	0,293
K ₂ CO ₃	0,446	0,419	0,400	0,382	0,363
$Mg(NO_3)_2$	0,544	0,514	0,484	0,444	0,408
NaNO ₂	0,660	0,627	0,615	0,599	0,590
NaCl	0,760	0,756	0,744	0,742	0,741
KCI	0,851	0,836	0,823	0,812	0,803
BaCl ₂	0,907	0,900	0,893	0,884	0,876

 Tabela 4.1: Valores de atividades de água das diferentes soluções saturadas de sais.

Na Tabela 4.2 se mostram os modelos matemáticos utilizados no ajuste aos dados experimentais. No modelo GAB, X_m representa o teor de água na monocamada, C a constante de Guggenheim referente à diferença da entalpia de sorção da monocamada e multicamada, K é o fator de correção referente à entalpia de sorção da multicamada com respeito ao da água pura. As constantes ΔX_m , H_o, H_m e H_L (kJ/kg) são a energia de ativação para atingir o X_e, as entalpias de sorção de água da monocamada e multicamada e a entalpia de vaporização da água pura, respectivamente (TELIS, V. R. N. et al., 2000). Nos demais modelos as constantes não tem significado físico.

quinoa.		
Modelo	Equação	
GAB	$X_{e} = \frac{X_{m} C k A_{w}}{(1 - k A_{w})(1 - k A_{w} + C k A_{w})}$	(4.1)
X_e da monocamada	$X_{\rm m} = X_0 \exp\left(\frac{\Delta X_{\rm m}}{\rm RT}\right)$	(4.2)
Constante monocamada	$C = C_0 \exp\left(\frac{H_m - H_n}{RT}\right)$	(4.3)
Constante de	$K = K_{ovn} \left(\lambda - H_n \right)$	(4.4)
multicamada	$K = K_0 \exp\left(\frac{-RT}{RT}\right)$	
Oswin	$X_{e} = A \left(\frac{a_{w}}{1 - a_{w}}\right)^{B}$	(4.5)
Henderson	$X_{e} = \left(\frac{-\ln(1-a_{w})}{A}\right)^{1/B}$	(4.6)
Peleg	$X_e = k_1 a_w^{n_1} + k_2 a_w^{n_2}$	(4.7)
Caurie	$X_{e} = \exp(a_{w}\ln(A) - \frac{B}{4,5})$	(4.8)
Ferro-Foltan	$X_{e} = \left(\frac{A}{\ln(B/a_{w})}\right)^{1/C}$	(4.9)
Smith	$X_{e} = A + Bln(1 - a_{w})$	(4.10)
Halsey	$X_{e} = \left(\frac{-A}{\ln a_{w}}\right)^{1/B}$	(4.11)
Símbolos: Xe: te	or de água de equilíbrio (%b.s.); X _m , C e k: cons	tantes do mode

Tabela 4.2: Modelos	matemáticos	de ajuste	às	isotermas	de	adsorção	do	amido	de
quinoa.									

elo GAB; A, B, C, K₁, K₂, n₁ e n₂ constantes dos demais modelos; T é a temperatura absoluta.

O calor isostérico de sorção, Q_S, (Equação 4.12) é a soma do calor isostérico líquido de sorção, q_{S,} e a entalpia de vaporização da água pura, H_L, na temperatura média aritmética:

$$Q_S = q_S + H_L \tag{4.12}$$

O calor isostérico líquido de sorção, q_S, foi calculado pela Equação 4.13 (CHEN, C., 2006; THYS et al., 2010):

$$q_s = R\left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1}\right) ln\left(\frac{a_{w2}}{a_{w1}}\right)$$
(4.13)

onde R é a constante geral dos gases (0,462 kJ/kg K), T é a temperatura absoluta.

A fim de obter modelos que expressem o calor isostérico de adsorção em função da X_e, as seguintes equações foram testadas (TSAMI, 1991; MULET et al., 1999; CHEN, C., 2006):

$$Q_{s} = q_{0} \exp\left(-\frac{x_{e}}{x_{0}}\right) + H_{L}$$
(4.14)

$$Q_s = q_0 \exp[(-K_1 X_e) + H_L]$$
(4.15)

$$Q_{s} = q_{0} \exp[(-K_{1}X_{e})X_{e}^{K_{2}} + H_{L}$$
(4.16)

$$Q_{s} = q_{0} X_{e}^{-K_{1}} + H_{L}$$
(4.17)

onde q_0 é a calor isostérico de adsorção da monocamada, X_0 o teor de água inicial do amido, K_1 e K_2 são constantes.

Os valores dos X_e e os calores isostéricos determinados pelos modelos matemáticos em relação aos valores experimentais foram avaliados pelo coeficiente de determinação (R²) e pela Média Absoluta do Erro (MA%E) definido como:

$$MA\%E = \frac{100}{N} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{|X_e - X_c|}{X_e}$$
(4.18)

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pelas análises químicas o amido de quinoa contém 3,41 % (±0,40%) proteína, 0,80 % (±0,14%) de gordura e 10,93% (±1,23%) de amilose. Amido de quinoa comercial teve 7,1 e 11,2% de amilose (QIAN; MANFRED, 1999; TANG et al., 2002). Na Figura 4.1 observam-se os X_e em função da a_w nas 5 temperaturas. Verifica-se que em a_w de 0,590 – 0,66 os X_e foram de 20,13 a 14,10% nas quatro temperaturas, que seriam os teores de água de segurança para inibir o ataque microbiano. X_e dos alimentos abaixo de 0,65 de a_w se consideram seguros contra o crescimento de fungos por longos períodos de tempo (ABDULLAH et al., 2000). Nas mesmas condições de 30 °C e 0,6 de a_w, amido de pinhão apresentou 15,9% de X_e (THYS et al., 2010), amido de mandioca 11% (SANDOVAL, et al., 2012), amido de inhame 16% (NUNES, L. D. S. et al., 2009), farinha de mandioca 14,2% (AYALA-PONTE, 2011) e farinha de milho 12,2% a 22°C (GÁLVEZ et al., 2006). Se considerarmos uma temperatura ambiente de 30°C e 0,6 de a_w o amido de quinoa não deverá absorver mais que 17% de X_e para manter-lo seguro, porém X_e por debaixo deste valor são recomendáveis. Por tanto, o amido de quinoa apresenta-se com maior capacidade de absorção de água e maior estabilidade que os demais amidos e farinhas mencionadas.

Figura 4.1: Isotermas do amido de quinoa variedade Blanca de Juli nas cinco temperaturas.



Na Tabela 4.3 estão as constantes de ajuste dos modelos matemáticos, o coeficiente de determinação (R²), a media relativa do erro (MA%E) nas atividades de água de 0,03 até 0,91. Observa-se que o modelo de Peleg descreve melhor os dados experimentais de adsorção do amido de quinoa em toda a gama de atividades de água testadas. Este modelo ajustou melhor que todos com MA%E entre 3,49 a 5,40% e média de 4,07%. Os modelos GAB, Oswin, Henderson, Caurie e Ferro-Foltan ajustaram com médias entre 5,10 a 7,10%, e os modelos Smith e Halsey com

médias de 10,04 e 10,38% respectivamente. Observou-se que os MA%E`s médios dos modelos diminuem quando comparados desde 0,18 de a_w. Estes valores foram menores a 4,65% a exceção do modelo Halsey que teve 5,78%. Assim todos os modelos testados podem ser utilizados satisfatoriamente para determinar X_e ou a_w do amido de quinoa. Os valores do MA%E desta pesquisa foram próximos ou melhores que de outros amidos, como o de batata, ahipa, mandioca e pinhão (AL-MUHTASEB et al., 2004; THYS et al., 2010; DOPORTO et al., 2012).

O modelo GAB fornece dados de calores de adsorção dos alimentos quando suas constantes mostram dependência com a temperatura. As constantes do modelo GAB (X_m, C e k) mostraram essa dependência. A X_m variou desde 10,48% (20 °C) até 7,90% (60 °C). A constante C diminui de 16,17 a 14,00 e a constante K aumenta desde 0,770 até 0,781. Mediante estas constantes, as curvas são sigmóides, típicos de isotermas tipo II de Brunauer, pois 0 < k ≤1 e C ≥ 2 (BLAHOVEC, 2004). Doporto et al., (2012) fez estudos de isotermas de amido de mandioca nas temperaturas de 10, 20 e 30 °C, determinando as constantes X_m (11,6 a 7,2%), C (26,2 a 10,3) e k (0,71 a 0,8).

Modelo	Constante	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
	X _m	10,38	9,70	9,00	8,60	7,90
	С	16,17	15,50	15,00	14,50	14,00
GAB	k	0,777	0,778	0,779	0,780	0,781
	R²	0,999	0,998	0,998	0,997	0,989
	MA%E	3,75	2,59	3,44	5,74	11,90
	A	15,19	14,30	13,44	12,72	11,91
	В	0,36	0,35	0,35	0,34	0,32
03011	R²	0,995	0,995	0,997	0,997	0,991
	MA%E	4,36	5,67	5,11	5,18	5,18
	k	4,70x10 ⁻³	4,6 x10⁻³	4,43 x10⁻³	4,26 x10⁻³	4,13 x10 ⁻³
	Ν	1,79	1,86	1,89	1,94	2,01
HEIDERSON	R²	0,990	0,992	0,991	0,989	0,988
	MA%E	5,80	4,56	4,96	5,39	5,08
	k 1	19,97	19,86	19,76	18,93	17,67
	n ₁	0,48	0,50	0,52	0,53	0,55
	k ₂	22,89	21,44	21,34	21,22	20,26
FELEG	n ₂	4,58	5,30	6,99	7,77	8,22
	R²	0,998	0,997	0,996	0,995	0,995
	MA%E	3,79	4,09	3,49	3,56	5,40
	А	6,60	6,03	5,55	5,74	5,23
	В	12,82	12,68	12,83	12,99	13,22
CAURIE	R²	0,993	0,992	0,991	0,986	0,970
	MA%E	5,39	7,94	2,06	9,24	10,86
	А	60,00	56,00	52,00	50,00	48,00
	В	1,13	1,16	1,16	1,17	1,24
FERRO- FOLTAN	С	1,60	1,57	1,58	1,59	1,58
	R²	1,00	0,994	0,995	0,993	0,984
	MA%E	5,24	7,43	1,34	7,21	8,32
	A	6,59	6,47	6,16	5,83	5,73
OMITH	В	12,13	11,05	9,98	9,41	8,53
	R²	0,991	0,987	0,987	0,983	0,965
	MA%E	7,79	9,26	9,70	10,70	12,74
	A	2856,99	3773,75	4516,35	5271,45	4988,52
	В	2,01803	2	2	2	2
	R²	0,970	0,966	0,971	0,972	0,960
	MA%E	9,18	10,63	10,17	10,19	11,72

Tabela 4.3: Constantes dos modelos de ajuste.

Como as constantes do modelo GAB mostraram dependência com a temperatura, os calores envolvidos no processo de adsorção foram determinadas

(Equação 4.2, 4.3 e 4.4) e apresentadas na Tabela 4.4 juntamente com dados de outros amidos.

Intervalo	Amidos e farinhas	$\Delta X_{\rm m}$	H _C	Η _κ	<i>H</i> _n	<i>H</i> _m		
°C		kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg	Referencia	
20 - 60	Amido de Quinoa	300	160	5,8	2401	2561	Presente	
	R ²	0,992	0,999	0,998				
30 - 60	Amido de Batata	794	1189	30,8	2364	3553	(4)	
	R ²	0,999	0,999	0,81				
30 - 60	Amido alto amilopectina	260	1259	2,1	2428	3687	al., 2004)	
	R ²	0,726	0,994	0,033				
10 - 30	Amido de mandioca	946	1856	225,7	2228,1	4084,4	(SANDOVAL; BARREIRO,	
	R ²	0,994	0,975	0,807			2012)	
5 - 45	Amido de mandioca	399	157	41	2397	2554	(AYALA-	
	R ²	0,99	0,926	0,997			PONTE, 2011)	
10 - 40	Amido de Pinhão	525	2073	46	2396	4468	(THYS et al.,	
	R ²	0,885	0,838	0,035			2010)	
10 - 30	Farinha de trigo	63	600	27	2427	3026	(MARTÍN-	
	R ²	0,999	0,999	0,949			2012)	
	Farinha de milho R ²	838	927				(GÁLVEZ et al., 2006)	

 Tabela 4.4: Calores característicos de adsorção pelo modelo GAB para o amido de quinoa e outros amidos.

Pelos dados da Tabela 4.4 a energia de ativação pela X_e do amido de quinoa, ΔX_m , foi de 300 kJ/kg, pouco maior que ao do amido com alto conteúdo de amilopectina (260 kJ/kg) e menor que nos amidos de batata, mandioca e pinhão. O calor da monocamada, H_C, de 160 kJ/kg é ligeiramente superior ao do amido de mandioca e inferior aos demais amidos. O calor de multicamada, H_K, de 5,8 kJ/kg é ligeiramente superior ao amido com alto conteúdo de amilopectina e inferior aos dos demais amidos. Como é de se esperar, o calor de adsorção da monocamada é maior que o da multicamada, confirmando que a ligação das moléculas de água são mais fortes na monocamada. A energia de ativação e os calores de mono e multicamada do amido de quinoa são inferiores aos reportados.

Os dados experimentais foram ajustados pelo modelo de Peleg e apresentados na Figura 4.2. Este modelo apresenta um bom ajuste em todas as atividades de água.





A determinação das propriedades termodinâmicas precisa da a_w em função da X_e e de pelo menos três temperaturas. Para isto foi utilizado o modelo de Peleg (Equação 4.7), pois este ajustou melhor os dados experimentais ($R^2 \ge 0,995$ e MA%E = 4,07). Os X_e (0,5 a 37%) foram determinadas mediante iteração com as a_w (0,00045 até 1.0) mediante a ferramenta SOLVER do programa Excel[©] do Windows 7[©]. Com as a_w nas temperaturas de 20 e 60°C mais as Eqs. 4.12 e 4.13 foi determinado o calor isostérico de adsorção experimental (Figura 4.3).
Figura 4.3: Calor isostérico de adsorção da água no amido de quinoa, ajustes dos modelos e calor latente de vaporização da água pura.



Pela Figura 4.3, nos X_e de 0,5; 5; 10; 20 e 30% o calor isostérico de adsorção foi de 3731,7; 3050; 2867,1; 2646,6 e 2515,3 kJ/kg respectivamente. Este calor diminui até próximo do calor latente de vaporização da água pura com o incremento da X_e. Observa-se um incremento notável quando o X_e é próximo de 0%. Segundo Tsami (1990) a água nos alimentos com X_e entre 2 a 8% se encontra fortemente ligada nos sítios ativos da camada monomolecular, a X_e maiores a 10% com menos sítios ativos e menor força na camada multimolecular e a maiores a 25% como água livre. Observa-se na Figura 4.3 que a os X_e menores a 10% o calor isostérico aumenta exponencialmente.

Outras pesquisas apresentaram resultados distintos ao do amido de quinoa. Amido de pinhão a 10% teve 3222 kJ/kg de Q_S (THYS et al., 2010). O Q_S da farinha de mandioca a 5% de X_e foi de 6611 kJ/kg e a 35% de 2500 kJ/kg (AYALA-PONTE, 2011). O Q_S da farinha de Ahipa a 10% teve 5000 kJ/kg (DOPORTO et al., 2012). O amido de quinoa da variedade Blanca de Juli apresenta menor calor isostérico de adsorção que outros amidos.

Todos os modelos empíricos que relacionam o calor isostérico com X_e ajustaram muito bem com $R^2 > 0,952$ e MS%E < 1%, sendo o melhor o modelo Halsey da Equação (4.17). As seguintes equações, obtidas com as constantes das Equações 4.14 a 4.17, permitem determinar o calor isostérico de adsorção em função do X_e do amido:

$$Q_s = 1074 \exp\left(-\frac{X_e}{13,1}\right) + 2407$$
 $R^2 = 0,952; MA\%E = 1,0\%$ (4.19)

$$Q_s = 1074 \exp(-0.076X_e) + 2407 R^2 = 0.952; MA\%E = 1.0\%$$
 (4.20)

$$Q_s = 1190 \exp(-0.053X_e)X_e^{0.194} + 2407 R^2 = 0.996; MA\%E = 0.6\%$$
 (4.21)

$$Q_s = 3622 X_e^{-0.106} + 2407 R^2 = 0.988; MA\%E = 0.8\%$$
 (4.22)

4.4 CONCLUSÕES

As isotermas de amido de quinoa extraído pela moagem úmida mostraram ser de forma sigmoidal e do tipo II, característicos de grãos e farinhas ricos em amido. O amido de quinoa mostrou estabilidade ao crescimento microbiano em a_w de 0,6 com X_e entre 13,7 a 17,9% nas temperaturas de 60 a 20°C respectivamente.

Os oito modelos matemáticos ajustaram muito bem aos dados experimentais, mais os modelos GAB, Oswin, Henderson e Peleg tiveram melhores ajustes na determinação dos X_e em função da a_w . Os coeficientes de correlação são maiores a 0.97 e o erro quadrático médio foram inferiores a 7.3%. Os ajustes mostraram-se melhores nas temperaturas 20, 30 y 40°C que nas temperaturas 50 e 60°C.

As constantes do modelo GAB tiveram correlação com a temperatura e determinaram-se os X_e de monocamada, a energia de ativação, os calores da monocamada e multicamada. Os calores mostraram ser inferiores a outros amidos e farinhas.

O modelo de Peleg foi utilizado para determinar as atividades de água e os calores isostéricos de adsorção. O calor isostérico foi de 1325,1 a 0.5 de a_w com decréscimo à medida que o X_e aumenta. Quatro modelos ajustaram muito bem os calores isostéricos em função dos X_e.

4.5 REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, N.; NAWAWI, A.; OTHMAN, I. Fungal spoilage of starch-based foods in relation to its water activity (aw). Journal of Stored Products Research, v. 36, p. 47–54, 2000.
- AGRODATA. Exportaciones de quinua peruana. Disponível em: http://www.agrodataperu.com/category/quinua-exportacion. Acesso em: 28/4/2014.
- AL-MUHTASEB, A. H.; MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Water sorption isotherms of starch powders. **Journal of Food Engineering**, v. 61, n. 3, p. 297–307, 2004.
- AYALA-PONTE, A. Estimación de las isotermas de adsorción y del calor isostérico en harina de yuca. **Biotecnología en el sector agropecuário y agroindustrial**, v. 9, n. 1, p. 88–96, 2011.
- BLAHOVEC, J. Sorption isotherms in materials of biological origin mathematical and physical approach. **Journal of Food Engineering**, v. 65, n. 4, p. 489–495, 2004.
- CHEN, C. Obtaining the isosteric sorption heat directly by sorption isotherm equations. **Journal of Food Engineering**, v. 74, n. 2, p. 178–185, 2006.
- CLADERA-OLIVERA, F.; MARCZAK, L. D. F.; NOREÑA, C. P. Z.; PETTERMANN,
 A. C. Modeling Water Adsorption Isotherms of Pinhão (Araucaria Angustifolia Seeds) Flour and Thermodynamic Analysis of the Adsorption Process.
 Journal of Food Process Engineering, v. 34, n. 3, p. 826–843, 2011.
- DOPORTO, M. C.; DINI, C.; MUGRIDGE, A.; VIÑA, S. Z.; GARCÍA, M. A. Physicochemical, thermal and sorption properties of nutritionally differentiated flours and starches. Journal of Food Engineering, v. 113, n. 4, p. 569–576, 2012.

- GÁLVEZ, A. V.; ARAVENA, E. L.; MONDACA, R. L. Isotermas de adsorción en harina de maíz (Zea mays L.). Ciênc. Tecnol. Aliment., v. 26, n. 4, p. 821– 827, 2006.
- LOPES FILHO, J. F.; ROMANELLI, P. F.; BARBOZA, S. H. R.; GABAS, A. L.; TELIS-ROMERO, J. Sorption isotherms of alligator's meat (Caiman crocodilus yacare). **Journal of Food Engineering**, v. 52, n. 2, p. 201–206, 2002.
- MAHMOOD, T.; TURNERA, M. A.; STODDARDB, F. L. Comparison of Methods for Colorimetric Amylose Determination in Cereal Grains. Starch/Stärke, v. 59, p. 357–365, 2007.
- MARTÍN-SANTOS, J.; VIOQUE, M.; GÓMEZ, R. Thermodynamic properties of moisture adsorption of whole wheat flour. Calculation of net isosteric heat. International Journal of Food Science & Technology, v. 47, n. 7, p. 1487– 1495, 2012.
- MOREIRA, T. B.; ROCHA, É. M. F. F.; AFONSO, M. R. A.; COSTA, J. M. C. Comportamento das isotermas de adsorção do pó da polpa de manga liofilizada. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 17, n. 10, p. 1093–1098, 2013.
- MULET, A.; SANJUÁN, R.; BON, J. Sorption Isosteric Heat Determination by Thermal Analysis and Sorption Isotherms. **Journal of Food Science**, v. 64, n. 1, p. 64–68, 1999.
- NUNES, L. D. S.; ELITA, M.; DUARTE, M.; et al. Avaliação do comportamento higroscópico de amido de Inhame. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, v. 11, n. 1, p. 149–158, 2009.
- OLIVEIRA, G. S.; COSTA, J. M. C.; AFONSO, M. R. A. Caracterização e comportamento higroscópico do pó da polpa de cajá liofilizada. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 18, n. 10, p. 1059– 1064, 2014.

- PEDRO, M. M. A.; TELIS-ROMERO, J.; TELIS, N. R. V. Effect of drying method on the adsorption isotherms and isosteric heat of passion fruit pulp powder.
 Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 30, n. 4, p. 993–1000, 2010.
- QIAN, J. Y.; MANFRED, K. Characterization of Amaranthus cruentus and Chenopodium quinoa Starch. Starch/Stärke, v. 114, n. 1997, p. 116–120, 1999.
- SANDOVAL, A. J.; BARREIRO, J. A. Moisture adsorption isotherms of amorphous cassava starch at different temperatures determined by a dynamic vapor sorption technique. **Rev. Fac. Agron.**, v. 29, p. 475–493, 2012.
- SILVA, S. A.; ALMEIDA, C. F. DE; ALVES, N. M. C.; MELO, D. S. C.; GOMES, J. P. Hygroscopic and thermodynamic features of dehydrated coriander. Ciência Agronômica, v. 41, n. 2, p. 237–244, 2010.
- TANG, H.; WATANABE, K.; MITSUNAGA, T. Characterization of storage starches from quinoa , barley and adzuki seeds. Carbohydrate Polymers, v. 49, n. 1, p. 13–22, 2002.
- TELIS, V. R. N.; GABAS, A. L.; MENEGALLI, F. C.; TELIS-ROMERO, J. Water sorption thermodynamic properties applied to persimmon skin and pulp. Thermochimica Acta, v. 343, p. 49 – 56, 2000.
- THYS, R. C. S.; NOREÑA, C. P. Z.; MARCZAK, L. D. F.; AIRES, A. G.; CLADERA-OLIVERA, F. Adsorption isotherms of pinhão (Araucaria angustifolia seeds) starch and thermodynamic analysis. Journal of Food Engineering, v. 100, n. 3, p. 468–473, 2010. Elsevier Ltd.
- TSAMI, E. Heat of sorption of water in dried fruits. International Journal of Food Science and Technology, v. 25, n. 3, p. 350–359, 1991.
- VILLA-VÉLEZ, H.; VÁQUIRO, H.; BON, J.; TELIS-ROMERO, J. Modelling Thermodynamic Properties of Banana Waste by Analytical Derivation of Desorption Isotherms. International Journal of Food Engineering, v. 8, n. 1, p. 1–19, 2011.

CAPÍTULO 5

PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS, TÉRMICAS E QUÍMICAS DE AMIDOS DE QUATRO VARIEDADES DE QUINOA

RESUMO

Estudaram-se as características dos amidos de quinoa de três variedades brancas e uma vermelha cultivada a 3800 m de altitude no altiplano Peruano. Os amidos foram extraídos mediante metodologia denominada Moagem Úmida de Quinoa (MUQ) que permitiu separar o amido, germe e fibra. Os grãos foram hidratados em solução contendo 0,2% de SO₂ e 0,55% de ácido láctico durante 4 horas a 50 °C de temperatura e circulação constante. Utilizou-se espectrofotômetro UV-VIS, ultra picnômetro de gás hélio, Analisador de partículas (ZETA SIZER), microscopias (MEV, NC-AFM), termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), analisador rápido de viscosidade (RVA), difractômetro de Raios-X (XRD) e espectroscopia de infravermelho (FTIR) na caracterização. Os amidos das variedades brancas tiveram conteúdo de amilose em torno de 10% e da variedade vermelha de 7%. Também apresentaram forma poligonal com diâmetros médios próximos de 1 µm e o amido da variedade vermelha com diâmetros menores que as brancas. As propriedades de superfície de amidos apresentam baixos valores de rugosidade. Todos os amidos mostraram ser do tipo A e com alto grau de cristalinidade relativa, coerentes ao alto conteúdo de amilopectina. A temperatura e entalpia de gelatinização das variedades brancas foram distintas ao da variedade vermelha. Mesmo comportamento distinto foi observado no comportamento de pasta.

Palavras-Chave: Amido de Quinoa; propriedades térmicas; cristalinidade; rugosidade; entalpia de gelatinização.

ABSTRACT

The study presents the characteristics of three white and red varieties of quinoa starches grown at 3800 m altitude in the Peruvian highlands. The starches were extracted using the methodology of Wet Milling Quinoa (WMQ) that allowed the separation the starch, germ and fiber from the grain. The grains were hydrated in a solution containing 0.2% SO₂ and 0.55% lactic acid for 4 hours at 50 ° C with constant circulation. It was used UV-VIS spectrophotometer, ultra helium gas particle analyzer (Zeta Sizer), microscopy (SEM, pycnometer. NC-AFM), thermogravimetry/derivate thermogravimetry (TG-DTG), differential scanning calorimetry (DSC), rapid viscosity analyzer (RVA), X-ray diffractometer (XRD) and infrared spectroscopy (FTIR) methods to characterize the starches. The starches from white variety have an amylose content of about 10% and from the red variety about 7%. The granules showed polygonal shape with an average diameter close to 1 micron with Red starch granules presenting a slightly smaller diameters than the white variety.

Keywords: Quinoa starch; thermal properties; crystallinity; roughness; gelatinization enthalpy.

5.1 INTRODUÇÃO

A quinoa (*Chenopodium quinoa* Willdenow), alimento originário dos Andes sul americanos, contém 65.2% de carboidratos, 14,7% de proteínas, 6.2% de gordura crua, 7.2% de fibra crua e 3.35% de cinzas (OGUNGBENLE, 2003). Dos carboidratos, mais de 60% estão na forma de amido. Sendo que os grãos de quinoa são ricos em amido, este grão andino pode ser uma fonte importante de amido para

uso alimentício e industrial. Por outro lado, os países produtores como o Peru e a Bolívia cultivam diversas variedades de quinoa e estão classificadas em três grupos: brancas, coloridas e pretas. Atualmente, as variedades brancas são as mais produzidas e comercializadas. Neste grupo estão às variedades Salcedo Inia, Blanca de Juli, Real, Toledo, Sajama, Pandela e Kancolla. A variedade Pasankalla está no grupo das coloridas e tem a cor marrom (TAPIA, 2012; BOLIVIA, 2013). De acordo com a Norma Técnica Peruana para a quinoa, os grãos estão classificados em três grupos: Brancas, coloridas e escuras. No comércio a quinoa devem estar com máximo 2.5% de grãos de outras variedades, principalmente as de cor e as escuras (INDECOPI, 2009).

A quinoa no Peru é comercializada principalmente em forma de grãos, flocos, farinha e expandidos, existindo a necessidade de diversificar os usos. Com o interesse de diversificar o consumo da quinoa, estudos de separação de seus componentes foram realizados com recursos do governo peruano (PUMACAHUA-RAMOS et al., 2011). Neste estudo foi utilizada a metodologia denominada moagem úmida do milho (MANZONI et al., 2002) com modificações conseguindo separar entre 50 a 60% (b. s.) de amido e frações de germe e fibra (PUMACAHUA-RAMOS et al., 2012). Existe, portanto, a necessidade de caracterizar o amido obtido por essa metodologia. Amidos de quinoa foram separados e caracterizados sem o interesse de separar os outros componentes do grão (ATWELL et al., 1983; WILHELM et al., 1998; QIAN; MANFRED, 1999; TANG et al., 2002; ARAUJO-FARRO et al., 2010). Amidos de arroz e amaranto de diferentes variedades apresentaram diferenças nas suas características físico químicas (KONG et al., 2009; RITIKA et al., 2010; WANI, A. A. et al., 2012). Diferentes variedades de quinoa deveriam ter também diferentes características.

Por outro lado a caracterização do amido destas variedades é importante porque no comércio a mistura de variedades pode afetar a sua qualidade. Pois não é fácil distinguir uma variedade branca quando se encontra misturado com outras brancas. Nem sempre os agricultores têm os cuidados de cultivar as variedades por separado, existindo cultivos com mistura de variedades, inclusive com variedades de cor (negras e marrons principalmente). Há necessidade então de estudar as características do amido destas variedades. O amido é um polímero natural muito utilizado na indústria alimentícia, farmacêutica, papeleira, química, etc. Os grânulos de amido têm diâmetros médios que variam desde 5 a 100 µm, apresentam formas esféricas, ovais ou poliédricas. Quimicamente é formado por duas moléculas denominadas amilose e amilopectina. A amilose é uma molécula tipicamente amorfa e a amilopectina uma molécula cristalina, por isso, dependendo da composição das duas moléculas estas apresentam um grau de cristalinidade. As características físicas e químicas dos amidos permitem usos diversos e específicos, existindo interesse por novas fontes de amidos para esses usos nas diversas indústrias e inclusive a nanotecnologia (CORRE, LE et al., 2010; RAYNER et al., 2012; SHI et al., 2013).

Nos estudos de caracterização de amidos foram estudadas as propriedades físicas e químicas como: morfologia, rugosidade, distribuição de tamanho de partículas, cristalinidade, propriedades térmicas, comportamento de pasta, conteúdo de amilose e amilopectina, entre outras características. Entre os amidos caracterizadas estão os de arroz, mandioquinha salsa, amaranto, quinoa, etc., (QIAN; MANFRED, 1999; TANG et al., 2002; IBAÑEZ et al., 2007; ROCHA, T. S. et al., 2008; KONG et al., 2009; CHAROENKUL et al., 2011; WANI, A. A. et al., 2012).

O objetivo do presente estudo foi determinar as propriedades físico químicas e térmicas de amidos de quinoa de quatro variedades. A caracterização foi na morfologia, densidade, tamanho e distribuição de tamanhos de partículas, cristalinidade, comportamento térmico e comportamento de pasta com as seguintes técnicas instrumentais: MEV, AFM, ZETA SIZER, XRD, FTIR, TG/DTG, DSC e RVA.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.1 Matéria prima

Os amidos foram extraídos mediante metodologia denominada Moagem Úmida de Quinoa (MUQ) (PUMACAHUA-RAMOS et al., 2012) a partir de sementes de quinoa das variedades Kancolla, Salcedo Inia, Blanca de Juli e Pasankalla, adquiridas do Instituto Nacional de Investigación Agrária, sede Puno - Peru. Amostras padrões e de grado analítico de amilose, AM (A9262) e Amilopectina, AP (A8515) (Sigma Chemical Co, St Louis, MO, USA). A extração e determinações das propriedades foram realizados nos laboratórios de moagem e de tecnologia do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas (IBILCE), no laboratório de cereais e análise térmica do departamento de Engenharia de Alimentos e o laboratório multiusuário (LABMU) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG – PR).

5.2.2 Métodos

A extração por MUQ (Figura 5.1) consistiu em maceração durante 4 horas, moagem em moinho de discos para quebra e liberação do germe, separação do germe por flutuação, segunda moagem, peneiramento para separar a fibra, decantado para separar o amido, secagem e acondicionamento. O amido seco foi moído em moinho de disco, passado em peneira de Mesh nº 80 (0,177 mm) e armazenada em saco plástico para as analises.

Figura 5.1: Processo básico utilizado na separação de amido de quinoa.



Na caracterização físico-química, a umidade foi calculada pelo método de estufa a 105°C/12 h, as cinzas mediante incineração em forno mufla a 550°C/12 h, as gorduras pelo método Bligh-dyer, as proteínas pelo método Kjeldhal com fator de

conversão de 6,25. A fibra total foi determinada gravimetricamente depois de hidrólise ácida, com acido sulfúrico 0,128 M e hidrolise básica, com hidróxido de sódio 0.882 M. Todas as analises foram feitas em triplicata.

A porcentagem de amilose (AM) foi determinada usando o método de solubilização em NaOH a quente (MAHMOOD et al., 2007) e leitura em espectrofotômetro UV (Shimadzu UV-1700, Tokyo, Japan) a 620 nm. A metodologia química esta baseada na complexação de moléculas de iodo com as de amilose, podendo ser quantificadas por colorimetria (Mahmooda et al., 2007). Segundo BERNAZZANI et al., (2008) a determinação de amilose também pode ser realizada por técnicas de análise instrumental como termogravimetria (TG) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

A morfologia dos grânulos no endosperma e extraídos mediante a MU foram analisadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo S-3000N SEM (Hitachi Ltd, Tokyo, Japan). Uma fita dupla face foi colada no suporte condutor de elétrons e o amido foi espalhado sobre a fita. Os amidos foram revestidos com ouro durante 60 s a 50 mA usando um íon E 102 por pulverização catódica (Hitachi Ltd., Tokio, Japão). Os grânulos foram então examinados sob as seguintes condições: voltagem de 15,0 kV, corrente de emissão de 100 mA, alto vácuo (10,4 Pa), distancia de trabalho de 18,9–19,9 mm e aumento de 1000 a 15 mil vezes.

A Microscopia de Força Atômica (MFA) é uma técnica que avalia a topografia ou parâmetros de altura (R) de interesse como; a média aritmética das alturas (R_a), a raiz quadrática média das alturas (R_q) e o diâmetro médio das partículas. Os parâmetros de altura são conhecidos mais pelo nome de rugosidade (m) (OLIVEIRA, R. R. L. DE et al., 2012). Para a análise da rugosidade e diâmetros médios, foi preparado uma pastilha de 50 mg de amido mediante pastilhador Shimadzu de pressão. A análise foi feita em microscópio de força atômica (AFM) modelo SPM 9600 (SHIMADZU) pelo modo contato com velocidade de varredura 0,8 Hz em áreas de 25 μ m², 100 μ m² e 400 μ m².

Segundo HOLLER et al., (2009) a analise de distribuição de tamanho de partículas instrumental considera as partículas esféricas, e estas são medidas pela técnica laser de espalhamento de baixo ângulo de radiação laser ou difração laser. Os equipamentos medem diâmetros desde 0,1 µm até 2000 µm. As medidas são feitas expondo a amostra a um feixe de luz e observando-se os padrões angulares

da luz espalhada pelas diferentes partículas. Estas técnicas medem a difusão das partículas movendo-se sob movimento Browniano e converte os tamanhos e a distribuição de tamanhos utilizando a relação de Stokes-Einstein.

A análise de distribuição de tamanho de partículas foi realizada utilizando um analisador de tamanho de partícula por difração a laser Zeta sizer Nano ZS90 (Fonte de luz de He-Ne laser 633 nm, Máx 4 mW). Amostras de 50 mg de amido foram suspensas em 25 mL de água destilada. Para ter uma dispersão completa dos grânulos, a amostra foi colocada em misturador de ultra-som durante 10 minutos a temperatura ambiente (25°C).

A difração de raios X é uma técnica que permite caracterizar os amidos nos tipos A, B e C e o grau de cristalinidade. Os amidos de cereais são do tipo A, os de tubérculos tipo B e amidos de outras fontes de tipo C. A cristalinidade permite relacionar o alto conteúdo de amilopectina, molécula tipicamente cristalina. A porcentagem de cristalinidade foi calculada pela equação (5.1) (TATTIYAKUL et al., 2010):

$$\%C = \left(\frac{A_c}{A_T}\right)100\tag{5.1}$$

onde %*C* é o porcentagem de cristalinidade, A_C e A_T são as áreas cristalinas e total respectivamente.

Utilizou-se difractómetro de raios-X RIGAKU ultima IV na determinação da cristalinidade relativa e o tipo de amido. As amostras foram dispersos em uma célula de vidro retangular contendo um baixo relevo de 20 x 20 mm, espessura de 0,15 cm. Os parâmetros foram: Tensão de aceleração de 40 kV e corrente de 30 mA, digitalização do ângulo de difração (2 theta) de 3 e 60° com velocidade de 2°/min e passo de 0,02°, radiação de CuKa (λ =1,5406 Å).

Segundo Smits et al., SMITS et al., (1998) a espectroscopia infravermelho pode ser utilizada para determinar a cristalinidade do amido a nível molecular. Segundo estes autores o quociente das longitudes de onda 1045 cm⁻¹ da parte cristalina e de 1022 cm⁻¹ da região amorfa maiores a 1,0 relacionaram-se a uma maior proporção de material cristalino. Foi utilizado um espectro infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) marca SHIMADZU IR PRESTIGE 21 (Graseby-

Specac Ltd., UK). Coletaram-se 32 varreduras para cada amostra com uma resolução de 4 cm⁻¹ e 25 °C.

As propriedades térmicas foram determinadas mediante termogravimetria utilizando o equipamento TA Instruments modelo SDT 2960 em atmosfera dinâmica de ar sintético com fluxo de 100 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 600 °C. A massa de amostra foi de aproximadamente 7 mg em cadinho de alumina (Al₂O₃) para a referência e amostra.

Temperaturas de gelatinização dos amidos foram determinadas utilizando um DSC-60 (Shimadzu, Japan). As amostras foram aquecidas de 25 a 90°C, a razão de aquecimento de 10°C/min, escoamento de ar e nitrogênio a 150 mL/min. A calibração do equipamento foi feita com Indium a 99,99% de pureza, temperatura de fusão de 156,6 °C e Δ H de 28,56 J/g.

Na determinação das propriedades de pasta foi utilizado o equipamento Rapid Visco Analyser (séries 4, RVA-4 da Newport Scientific Austrália). Dispersões de amido com 8% (p/V) de concentração (2,25 g em 28 mL água destilada) foram utilizadas. O aquecimento e resfriamento durou 23 minutos, sendo 1 min a 50 °C, aquecimento de 50 a 95 °C a 6 °C/min, mantido a 95 °C por 5 min e resfriamento de 95 a 50 °C a 6 °C/min e finalmente mantido a 50 °C por 2 min.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores determinados do conteúdo de amilose, densidade real, proteína e gordura dos quatro amidos estão apresentados na Tabela 5.1. O amido da variedade Pasankalla apresenta a menor concentração de amilose, menor densidade real e maior conteúdo de proteínas e gorduras que as variedades brancas. A densidade menor é atribuída à maior composição de proteínas e gorduras. Quinoa branca comercial proveniente da Bolívia teve 12,2% de amilose (SINGH, V. et al., 2000) e quinoa Real Peruana teve 7,1% (TANG et al., 2002). Verifica-se que o conteúdo de amilose dos amidos de quinoa são muito inferiores a outros amidos de cereais como cevada (29%), trigo (30%) e algumas variedades de arroz (6 a 31%) (MAHMOOD et al., 2007; ZAVAREZE et al., 2009; CASTILLO et al., 2012). Amidos de amaranto de diversas variedades tiveram entre 4 a 12% de amilose (CALIXTO; ARNAO, 2004; KONG et al., 2009), confirmando que as diversas

variedades podem ter diferentes porcentagens de amilose. Os altos teores de proteína e gordura evidenciam a não utilização de componentes químicos como o NaOH na extração, permitindo ter proteínas e gorduras remanescentes que foram arrastadas junto com o amido na etapa de decantação.

Variedade	Absorbância	Amilose Densidade,		Proteína	Gordura
		%	kg/m ³	%	%
SI	0,393	10,5±0,233	1513,94±0,72	2,67±0,02	1,37±0,44
KA	0,385	10,3±0,078	1504,66±0,71	3,04±0,35	1,17±0,33
BJ	0,389	10,4±0,026	1505,16±0,86	3,29±0,13	0,90±0,27
PA	0,279	6,7±0,078	1493,92±0,91	4,86±0,58	2,08±0,52

 Tabela 5.1: Leituras de absorbância, teor de amilose e densidade real dos amidos de quinoa de quatro variedades.

Na Figura 5.2 observa-se os grânulos de amido no endosperma do grão e os grânulos após extração por moagem úmida. Os grânulos de amido no endosperma do grão se encontram empacotados, formando agregados unidos fortemente mediante estrutura protéica. Devido ao pequeno tamanho do grânulo, alto conteúdos de proteína são necessários para a formação dos agregados. Isto explica o alto conteúdo de proteína no amido extraído. Segundo as imagens os grânulos têm forma poliédrica com diâmetros em torno de 1 µm, característica que o torna candidato a nano cristais de origem biológica de interesse na indústria (CORRE, LE et al., 2010). Resultados semelhantes foram observados em amidos de quinoa de outras variedades e amidos de amaranto (QIAN; MANFRED, 1999; TANG et al., 2002; KONG et al., 2009)



Figura 5.2: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos grânulos de amido de quinoa, no endosperma do grão e após extração.

Pela microscopia de força atômica (AFM) se determinou a rugosidade e o diâmetro médio das quatro variedades de amido (Figura 5.3 e Tabela 5.2). Observase que a maior área da análise, maiores as medidas dos diâmetros e rugosidades. De acordo com (OLIVEIRA, R. R. L. DE et al., 2012) se a leitura do equipamento for numa área menor às medições serão mais exatas. Deste modo, na área de 25 μ m² o diâmetro médio da variedade Pasankalla é 13,5% menor que o da Kancolla, 12,8% menor que Salcedo Inia e 4,1% menor que a Blanca de Juli. Na área de 400 μ m² os amidos da quinoa são 74,6, 77,1, 78,1 e 81,49% menores que o amido de mandioca de 6,54 μ m. Estes amidos são muito menores que os amidos de mandioca (3 – 30 μ m), de milho (3 a 100 μ m), de trigo (~30 μ m), de batata (40 a 100 μ m) (CORRE, LE et al., 2010) e amidos de diversas tuberosas (10 a 60 μ m) (LEONEL, 2007).

A rugosidade, Ra, dos amidos das quatro variedades é semelhante, embora o amido da BJ seja relativamente menor que as demais. A rugosidade do amido de mandioca é de 4 a 6 vezes maiores que os amidos de quinoa. Por tanto, os amidos de quinoa apresentam superfícies mais uniformes e lisas que o amido de mandioca. Esta característica pode ser muito importante quando o amido é utilizado como recobrimento de materiais ou como ingredientes de filmes biodegradáveis. Na fabricação de papel o amido de quinoa pode melhorar a qualidade da superfície, pois o amido é utilizado para cobrir os espaços vazios das fibras de celulose, melhorando as propriedades mecânicas na fabricação e uso.

Figura 5.3: Imagens mediante NC-AFM dos grânulos de amido (área de leitura 5 x 5 μm), altura de pico de 994 nm para a SI (A), 1100 nm para a KA (B), 598 nm para a BJ (C) e 702.1 nm para a PA (C).



VA*	25 µm ²		100 µm ²		400 µm ²		Média	
	<i>D</i> _m , <i>n</i> m	Ra, <i>n</i> m	<i>D</i> _m , <i>n</i> m	Ra, <i>n</i> m	<i>D</i> _m , <i>n</i> m	Ra, <i>n</i> m	D _m , <i>n</i> m	Ra, <i>n</i> m
SI	1141±0,19	70±42	1280±0,17	78±61	1658±0,20	99 ± 63	1360±0,19	82±55
KA	1150±0,30	68±26	1375±0,20	69±59	1500±0,21	84±56	1342±0,23	74±47
BJ	1037±0,17	38±23	1266±0,32	62±43	1433±0,16	60±45	1245±0,21	53±37
PA	995±0,15	75±35	1185±0,14	62 ± 54	1210±0,27	75±44	1130±0,19	71±45
MA	-	-	-	-	6536±2281	304±230	-	-

 Tabela 5.2: Diâmetros médios e rugosidades dos amidos das quatro variedades mediante NC-AFM em três diferentes áreas de analise.

*Variedades; SI = Salcedo Inia, KA = Kancolla, BJ = Blanca de Juli, PA = Pasankalla.

A distribuição de tamanho de partícula dos amidos em suspensão em água destilada (Figura 5.4) mostra variações nas quatro variedades. O amido da variedade Salcedo Inia têm o maior diâmetro médio (1480±35 nm) seguida da variedade Blanca de Juli (1280±30), Kancolla (1240±52) e o menor diâmetro a Pasankalla (1140±82 µm). Esta tendência é observada nos diâmetros pelo AFM para o amido da Salcedo Inia e Pasankalla. Os diâmetros médios pela distribuição de partículas são maiores que pela técnica do AFM pelo fato que os amidos na primeira técnica estão em meio aquoso pela difusão de alguma molécula de água na estrutura interna dos amidos.

Figura 5.4: Distribuição de tamanho de partícula dos amidos de quinoa das variedades Salcedo Inia, Kancolla, Blanca de Juli e Pasankalla extraídos mediante moagem úmida.



Os difratogramas e os ângulos dos picos dos amidos estão mostrados nas Figura 5.5 e Tabela 5.3. A cristalinidade relativa determinada pela Equação (5.1) foi de 33, 33.4, 33.2 e 34.2% para o amido das variedades BJ, KA, SI e PA, respectivamente. Os picos nos ângulos de 15, 17, 18, 22 e 30° são típicos de amidos tipo A, característicos de cereais (CEREDA et al., 2001). Cristalinidades de 34 e 35,4% e classificação Tipo A foram determinados para amidos de quinoa (QIAN; MANFRED, 1999; TANG et al., 2002). A variedade PA apresentou maior cristalinidade coerente com o alto conteúdo de amilopectina.

Figura 5.5: Difratogramas de raios X dos amidos de quinoa das variedades Salcedo Inia, Kancolla, Blanca de Juli e Pasankalla.



 Tabela 5.3: Cristalinidade relativa e picos do difratograma de raios X dos amidos de quinoa extraídos pela MUQ.

 Cristalinidade

	Chista	innuaue						
	rela	ativa						
Amidos	% CR-X	FTIR		Picos °				
SI	33,2	1,24	15,1	17,0	17,9	20,0	22,8	32,4
KA	33,4	1,29	15,1	17,0	17,9	20,1	22,9	32,5
BJ	32,9	1,06	15,1	17,2	18,0	20,0	23,0	32,4
PA	34,2	1,35	15,1	16,9	18,0	20,1	22,9	32,2

Os números de onda das regiões cristalinas e amorfas na analise de infravermelho (FTIR) mostra características típicas dos amidos (Figura 5.6). Mediante esta técnica o quociente dos números de onda 1045 e 1022 cm⁻¹ mostram que os amidos de quinoa têm uma alta proporção de regiões cristalinas (Tabela 5.3). A variedade PA teve o maior valor (4.1) que as demais variedades. Este resultado comprova a alta composição de amilopectina e baixa composição de amilose dos amidos de quinoa e que o amido da variedade PA é mais cristalina que as demais.

Figura 5.6: Curvas de absorbância FTIR dos amidos de quinoa das variedades Salcedo Inia, Kancolla, Blanca de Juli e Pasankalla na faixa de 1250 e 850 cm⁻¹ mostrando as regiões amorfas e cristalinas.



Do resultados das análises TG-DTG (Figura 5.7) na decomposição do amido apresentam tres etapas de perdas de massa e uma de estabilidade. A primeira etapa corresponde principalmente às perdas de água. Na estapa estável as perdas de massa são inferiores a 2%, tendo a menor perda o amido da PA (0.74%). As maiores perdas de massa (62 a 67 %) se deram entre 297 a 321 °C. O amido PA perda de 67 % na faixa de 300 a 333 °C. O amido BJ teve maior perda de 63 °C na faixa de 289 a 322 °C e o amido SI maior perda (63 %) na faixa de 288 a 324 °C. Os picos de temperatura nas fases são semelhantes para as variedades brancas e a variedade PA apresenta algumas diferenças.

Figura 5.7: Curvas TG dos amidos de quinoa das variedades Salcedo Inia, Kancolla, Blanca de Juli e Pasankalla.



Tabela 5.4: TG/DTG de amidos dos amidos de quinoa das variedades Salcedo Inia, Kancolla, Blanca de Juli e Pasankalla extraídos mediante moagem úmida.

Variedades	Resultados TG			Resultados DTG		
	Estágio	∆ <i>m</i> , %	ΔT, °C	T _P , °C		
	1	10,45	26,6 - 140,6	62,8		
SI	Estabilidade	1,9	140,6 - 208,6	-		
	2	62,3	208,6 - 360,2	310,9		
	3	26,35	360,2 - 548,1	465,3		
	1	11,02	27,0 – 135,4	61,3		
KA	Estabilidade	1,63	135,4 – 220,3	-		
	2	67,35	220,3 - 388,8	313,1		
	3	21,48	388,8- 558,1	480,8		
	1	13,55	16,5 – 145,8	62,6		
BJ	Estabilidade	1,89	145,8 – 235,8	-		
	2	65,5	235,8 - 386,7	309,4		
	3	20,8	386,7 – 583,2	456,6		
	1	5,8	26,4 - 120,7	61,4		
PA	Estabilidade	0,74	120,7 - 253,7	-		
	2	66,39	253,7 - 399,2	321,4		
	3	19,01	399,2 - 597,6	484,5		

Os resultados da análise térmica mediante DSC estão apresentados na Figura 5.8 e Tabela 5.5. A faixa de temperaturas de gelatinização dos quatro amidos variou entre 13 e 16 °C. As curvas dos amidos das variedades brancas (SI, KA E PA) são semelhantes, porém a do amido da PA mostra mais resistência à decomposição térmica. O amido da PA mostra baixa temperatura de pasta, porém observa-se um pico de 63 °C que representaria a gelatinização do amido. As entalpias de gelatinização das variedades brancas (7,84; 8,50 e 7,66 J/g) foram menores que da variedade PA (20,96 J/g). Entalpias de gelatinização de amido de quinoa variedade Real proveniente do Peru teve 10,3 J/g (TANG et al., 2002), amido de grãos de guinoa e de flocos de amaranto extraídas após hidratação em solução de NaOH (0,3%) tiveram 1,66 e 2,58 J/g, respectivamente (QIAN; MANFRED, 1999) e amido de farinha de quinoa de 6,9 J/g (OSAKO et al., 2010). Os resultados diferentes das entalpias dos amidos de quinoa poder ser devido ao tipo de extração, variedade, composição, etc. Amido de mandioca teve 13,3 J/g (BENINCA et al., 2013), amido de arroz de diferentes variedades Indianas tiveram de 8 a 11,56 J/g (RITIKA et al., 2010).

Figura 5.8: Curvas DSC dos amidos de quinoa das variedades Salcedo Inia, Kancolla, Blanca de Juli e Pasankalla extraídos mediante moagem úmida.



mediante moagem úmida.						
Variedade	T ₀ (°C)	T _P (°C)	T _C (°C)	∆H (J/g)	_	
SI	56,5±0,2	63,8±0,1	69,7±0,7	7,66±0,6	_	
KA	56,6±0,1	65,2±0,2	71,1±0,1	8,50±0,2		
BJ	55,0±0,1	63,8±0,1	70,6±0,0	7,84±0,2		
PA	44,2±1,0	57,1±0,0	59,3±0,2	20,96±3,8		

Tabela 5.5: Parâmetros de gelatinização dos amidos de quinoa das variedades Salcedo Inia, Kancolla, Blanca de Juli e Pasankalla extraídos mediante moagem úmida.

O comportamento e as propriedades de pasta dos amidos de quinoa determinadas pelo RVA estão apresentados na Figura 5.9 e Tabela 5.6. A absorção de água no interior dos grânulos inicia-se entre 3 a 4 minutos devido ao incremento da viscosidade. Observa-se um aumento constante entre 4 a 6 minutos e iniciando imediatamente um aumento exponencial até aos 13 minutos e 95 °C, a exceção do amido PA que tem um período maior antes do incremento exponencial (Figura 5.9). Segundo Cereda et al., (2001) as regiões aonde se concentra a amilopectina são mais compactas, dificultando a entrada de moléculas de água e consequentemente aumentando o tempo de formação de pasta. O amido da BJ teve a viscosidade máxima (1881 cP), os amidos da SI e KA tiveram resultados semelhantes e da PA teve o menor desempenho. Observa-se uma queda de viscosidade durante o resfriamento da pasta e formação de gel das variedades brancas e um aumento na variedade PA. A temperatura de pasta foi entre 58 a 65 °C para os quatro amidos, sendo estes valores coerentes com as temperaturas de gelatinização mediante DSC. Comportamentos similares de resistência ao cisalhamento foram observados para amidos de quinoa (WILHELM et al., 1998; QIAN; MANFRED, 1999; OSAKO et al., 2010).

Amidos de quinoa apresentam resultados interessantes para aplicações na indústria de alimentos. Alta temperatura de pasta indica boa estabilidade térmica da pasta. O fato de manter a viscosidade mesmo a altas temperaturas pode ser útil na elaboração de alimentos de baixa gordura ou análogos de carne. Enquanto a cocção de alimentos com amidos de quinoa precisarão de maior tempo de cozimento. Estas características fazem dos amidos de quinoa candidatos para aplicações alimentícias aonde o alimento deve suportar altas temperaturas e altos tempos sem perda de viscosidade (LEITE et al., 2002; MONT et al., 2002).

Figura 5.9: Perfis de viscosidade mediante RVA dos amidos de quinoa das variedades Salcedo Inia, Kancolla, Blanca de Juli e Pasankalla extraídos mediante moagem úmida.



 Tabela 5.6: Propriedades de pasta de amidos de quatro variedades extraídos mediante moagem úmida.

Variedades	Etapa	t, min	µ, kg/m.s	T, °C
	Inicio	2,4	1±33	58,3
	Pico	13,7	1734±53	93,9
SI	Quebra	15,7	1650±47	81,9
	Final	23,0	1391±46	50,0
	Inicio	3,47	2±32	64,7
	Pico	13,47	1797±27	95,0
KA	quebra	16,00	1687±27	79,9
	final	23,00	1363±33	50,0
	Inicio	2,4	34±25	58,3
	Pico	13,6	1897±23	94,9
BJ	quebra	16,3	1769±14	78,0
	final	23,0	1502±29	50,0
	Inicio	2,4	9±8	58,3
	Pico	13,6	1652±53	94,9
PA	quebra	16,1	1530±58	79,6
	final	23,0	2297±118	49,9

Correlações estatísticas baseadas no coeficiente de Pearson (dados paramétricos) foram calculadas para verificar a existência e intensidade de associação entre as variáveis de resposta. P-valores abaixo de 0,05 foram adotados para rejeitar a hipótese de nulidade (GRANATO et al., 2014). Todas as análises foram realizadas utilizando o pacote estatístico Statistica v.7 (Statsoft, Tulsa, Estados Unidos).

A Análise por Componentes Principais (ACP) visa reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados original, preservando a maior quantidade de informação (variância) possível. Nesse trabalho, a ACP foi usada para mostrar similaridades entre as quatro variedades de quinoa estudadas. A análise se baseou em correlações lineares e as variâncias foram computadas como soma dos quadrados/(n-1). Autovalores acima de 1,0 foram usados para explicar a projeção dos indivíduos no fator-plano (PC1 x PC2) e fatores acima de 0.60 foram usados para projeção das variáveis (ZIELINSKI et al., 2014).

Figura 5.10: Projeção comparativa das propriedades determinadas dos amidos de quinoa das variedades Salcedo Inia, Kancolla, Blanca de Juli e Pasankalla.



Através da projeção dos primeiros dois componentes principais foi possível observar uma grande similaridade entre as variedades brancas (Blanca de Juli,

Kancolla, Salcedo Inia), principalmente entre as duas últimas (Figura 5.10). Entre as amostras brancas, o que diferencia a variedade Blanca de Juli em relação às demais é o maior pico de viscosidade e menor valor de D_m . A variedade Pasankalla se diferenciou significativamente das variedades brancas por apresentar maiores teores de proteína, gordura, DR-X, FTIR, viscosidade final, estabilidade térmica e entalpia de gelatinização (ΔH_g) e menores valores médios de amilose, densidade, D_m , temperatura de gelatinização (T_0 , T_P , P_C) e viscosidades aparentes (pico, quebra e viscosidade final). A projeção das amostras do fator-plano explicou 94% da variabilidade dos dados experimentais, mostrando que esse tipo de análise estatística é uma maneira adequada para evidenciar diferenças entre distintas variedades de quinoa com base em características físico-químicas e termo analíticas.

5.4 CONCLUSÕES

A análise química indicou baixo teor de amilose e alto teor de amilopectina. Observações microscópicas (MEV) mostraram grânulos pequenos de forma poligonal com diâmetros em torno de 1100 nm para as quatro variedades. A microscopia de força atômica mostrou rugosidades entre 38 e 75 nm e diâmetros médios entre 1000 a 1200 nm, confirmando o pequeno tamanho destes amidos. A difratometria de raios X e espectrometria de infravermelho mostrou alto grau de cristalinidade e amidos do tipo A em relação a outros. Os resultados de termogravimetria mostraram três etapas de decomposição e uma de estabilidade. As propriedades de pasta e gelatinização mostraram que os amidos apresentam resistência ao cisalhamento alta temperatura de gelatinização, acordes com o alto conteúdo de amilopectina. Nos estudos de termogravimetria, RVA e DSC o amido da variedade PA teve comportamento diferente aos amidos das variedades brancas.

A alta composição de proteínas e gorduras nos amidos indica que devem ser necessariamente utilizadas soluções alcalinas ou ácidas para a separação maior que na metodologia testada. Mesmo com estas características, os amidos de quinoa se apresentam como candidatos na utilização de alimentos industrializados.

- ARAUJO-FARRO, P. C.; PODADERA, G.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C. Development of films based on quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willdenow) starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 4, p. 839–848, 2010. Elsevier Ltd.
- ATWELL, W. A.; PATRICK, B. M.; JOHNSON, L. A.; GLASS, R. W. Caracterization of quinoa starch. **Cereal Chemistry**, v. 60, n. 1, p. 9–11, 1983.
- BENINCA, C.; COLMAN, D. T. A.; LACERDA, L. G.; et al. Thermal, rheological, and structural behaviors of natural and modified cassava starch granules, with sodium hypochlorite solutions. J Therm Anal Calorim, v. 111, p. 2217–2222, 2013.
- BERNAZZANI, P.; PEYYAVULA, V. K.; AGARWAL, S.; TATIKONDA, R. K. Evaluation of the phase composition of amylose by FTIR and isothermal immersion heats. **Polymer**, v. 49, p. 4150–4158, 2008.
- BOLIVIA, G. La Quinua. Disponível em: http://www.quinuainternacional.org.bo. Acesso em: 19/5/2014.
- CALIXTO, C. M. DEL R.; ARNAO, S. I. Aislamiento y Caracterización parcial del almidón nativo de Amarantus caudatus Linneo. Sociedad Quimica del Perú, v. 70, n. 1, p. 48–54, 2004.
- CASTILLO, O. F.; RODRÍGUEZ, S. R.; PRIETO, G. F.; ROMÁN, G. D. A. Caracterización Física y Química Proximal de Paja, Grano y Almidón de Cebada de la Variedad Esmeralda. BioTecnología, v. 16, n. 3, p. 9–20, 2012.
- CEREDA, M. P.; LANDI, F. C. M.; DAIUTO, É. R.; et al. **Propriedades gerais do amido**. 1st ed. São Paulo: Book RJ Gráfica e Editora Ltda, 2001.
- CHAROENKUL, N.; UTTAPAP, D.; PATHIPANAWAT, W.; TAKEDA, Y. Physicochemical characteristics of starches and flours from cassava varieties

having different cooked root textures. **LWT Food Science and Technology**, v. 44, n. 8, p. 1774–1781, 2011.

- CORRE, D. LE; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Starch Nanoparticles: A Review. **Biomacromolecules**, v. 11, p. 1139–1153, 2010.
- GRANATO, D.; CALADO, V. M. A.; JARVIS, B. Observations on the use of statistical methods in food science and technology. Food Research International, v. 55, p. 137–149, 2014.
- HOLLER, D. A.; SKOOG, S. R.; CROUCH. **Princípios de Análise Instrumental**. 6th ed. Porto Alegre, 2009.
- IBAÑEZ, A. M.; WOOD, D. F.; YOKOYAMA, W. H.; et al. Viscoelastic properties of waxy and nonwaxy rice flours, their fat and protein-free starch, and the microstructure of their cooked kernels. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 55, n. 16, p. 6761–6771, 2007. American Chemical Society.
- INDECOPI. Norma tecnica Peruana. QUINUA (*Chenopodium quinoa* WILLD): Requisitos. ,2009. Puno - Peru, Lima.
- KONG, X.; BAO, J.; CORKE, H. Physical properties of Amaranthus starch. Food Chemistry, v. 113, n. 2, p. 371–376, 2009. Elsevier Ltd.
- LEITE, R.; ANDRADE, P. DE; FRANCISCO, J.; MARTINS, P. Influência da adição da fécula de batata-doce (Ipomoea batatas I.) sobre a viscosidade do permeado de soro de queijo. Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, v. 22, n. 3, p. 249–253, 2002.
- LEONEL, M. Análise da forma e tamanho de grânulos de amidos de diferentes fontes botânicas. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 27, n. 3, p. 579–588, 2007.
- MAHMOOD, T.; TURNERA, M. A.; STODDARDB, F. L. Comparison of Methods for Colorimetric Amylose Determination in Cereal Grains. Starch/Stärke, v. 59, p. 357–365, 2007.

- MANZONI, M. S. J.; KRONKA, S. N.; LOPES FILHO, J. F. Effect of steeping conditions (sulfur dioxide, lactic acid, and temperature) on starch yield, starch quality and germ quality from the intermittent milling and dynamic steeping process (IMDS) for a brazilian corn hybrid. **Cereal Chemistry**, v. 79, n. 1, p. 120–124, 2002.
- MONT, L.; JUCÁ, A.; FERNANDO, J.; et al. Fécula de mandioca e farinha de aveia como substitutos de gordura na formulação de hambúrguer de carne ovina.
 Ciencia e Tecnologia de Alimentos, Campinas, v. 22, n. 3, p. 244–248, 2002.
- OGUNGBENLE, H. N. Nutritional evaluation and functional properties of quinoa (*Chenopodium quinoa*) flour. International journal of food sciences and nutrition, v. 54, n. 2, p. 153–158, 2003. Disponível em: < http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12701372>.
- OLIVEIRA, R. R. L. DE; ALBUQUERQUE, D. A. C.; CRUZ, T. G. S. Measurement of the Nanoscale Roughness by Atomic Force Microscopy: Basic Principles and Applications. In: V. Bellito (Ed.); Atomic Force Microscopy – Imaging, Measuring and Manipulating Surfaces at the Atomic Scale. p.29, 2012. São Paulo: InTech. Disponível em: <www.intechopen.com>. .
- OSAKO, S.; NAGASIMA, N.; ISHIDA, H.; OKADA, S. Characterization of Quinoa Starch and Its Pasting Properties. Journal for the Integrated Study of Dietary Habits, v. 20, n. 4, p. 294–299, 2010.
- PUMACAHUA-RAMOS, A.; LOPES FILHO, J. F.; BUSTINZA, C. L.; et al. Chemical Characterization of starch, germ and fiber of four varieties quinoa (*Chenopodium quinoa* WILLDENOW) abtained by wet milling. XVI Congresso Mundial de Ciencia e Tecnologia de Alimentos. **Anais...**, 2012. Foz de Iguaçú - PR. Brasil. Disponível em: <www.iufost.org>. .
- PUMACAHUA-RAMOS, A.; LOPES-FILHO, J. F.; BUSTINZA, C. L. S.; et al. Evaluación de cuatro variedades de quinua (*Chenopodium quinoa* Willd). Disponível em:

http://proyectos.concytec.gob.pe/proyectos/subidos/sintesis/. Acesso em: 27/7/2014.

- QIAN, J. Y.; MANFRED, K. Characterization of Amaranthus cruentus and Chenopodium quinoa Starch. Starch/Stärke, v. 114, n. 1997, p. 116–120, 1999.
- RAYNER, M.; TIMGREN, A.; SJÖÖ, M.; DEJMEK, P. Quinoa starch granules: a candidate for stabilising food-grade Pickering emulsions. Journal of the science of food and agriculture, v. 92, n. 9, p. 1841–7, 2012. Disponível em: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22318925>.
- RITIKA, B. Y.; KHATKAR, B. S.; YADAV, B. S. Physicochemical, morphological, thermal and pasting properties of starches isolated from rice cultivars grown in India. International Journal of Food Properties, v. 13, p. 1339–1354, 2010.
- ROCHA, T. S.; DEMIATE, I. M.; FRANCO, C. M. L. Structural and physicochemical characteristics of Peruvian carrot (Arracacia xanthorrhiza) starch. Ciencia E Tecnologia De Alimentos, v. 28, n. 3, p. 620–628, 2008.
- SHI, A.; WANG, L.; LI, D.; ADHIKARI, B. Characterization of starch films containing starch nanoparticles Part 1: Physical and mechanical properties.
 Carbohydrate Polymers, p. 9, 2013.
- SINGH, V.; OKADOME, H.; TOYOSHIMA, H.; ISOBE, S.; OHTSUBO, K. Thermal and physicochemical properties of rice grain, flour and starch. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 48, n. 7, p. 2639–47, 2000.
- SMITS, A. L. M.; RUHNAU, F. C.; VLIEGENTHART, J. F. G.; SOEST, J. J. G. VAN. Ageing of starch based systems as observed with FT-IR and solid state NMR spectroscopy. Starch/Stärke, v. 50, n. 11-12, p. 478–483, 1998.
- TANG, H.; WATANABE, K.; MITSUNAGA, T. Characterization of storage starches from quinoa , barley and adzuki seeds. Carbohydrate Polymers, v. 49, n. 1, p. 13–22, 2002.

- TAPIA, M. La Quinua: Historia, distribución geográfica, actual producción y usos.
 Ambienta, v. 99, 2012. Disponível em: http://www.revistaambienta.es/WebAmbienta/marm/Dinamicas/pdfs/version pdf/quinua.pdf>. .
- TATTIYAKUL, J.; NAKSRIARPORN, T.; PRADIPASENA, P. X-ray Diffraction Pattern Functional Properties of Dioscorea and hispida Dennst Starch Hydrothermally Modified at Different Temperatures. Food and Bioprocess n. 3, р. 964–971, 2010. Technology. ٧. 5. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/s11947-010-0424-3>. Acesso em: 31/8/2013.
- WANI, A. A.; SINGH, P.; SHAH, M. A.; et al. Rice Starch Diversity: Effects on Structural, Morphological, Thermal, and Physicochemical Properties-A Review. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, v. 11, n. 5, p. 417–436, 2012.
- WILHELM, E.; THEMEIER, H. W.; LINDHAUER, M. G.; GERMANY, D.; TEGGE, H.
 G. Feinkornstärken und hydrophile Polymere als Komponenten für neue biologisch abbaubare Zweiphasenwerkstoffe für spezielle Anwendungen Teil 1: Separations- und Aufbereitungstechniken für Feinkornstärken von Quinoa und Amaranth. Starch/Stärke, v. 50, p. 7–13, 1998.
- ZAVAREZE, E. DA R.; HALAL, S. L. M. EL; PEREIRA, J. M.; et al. Caracterização química e rendimento de extração de amido de arroz com diferentes teores de amilose. Braz. J. Food Technol., v. IISSA, 2009.
- ZIELINSKI, A. A. F.; HAMINIUK, C. W. I.; SCHNITZLER, E.; et al. Chemical composition, sensory properties, provenance, and bioactivity of fruit juices as assessed by chemometrics: a critical review and guideline. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 13, n. 3, p. 300–316, 2014.

CAPÍTULO 6

PROPRIEDADES TÉRMICAS DE AMIDO DE CAÑIHUA (Chenopodium pallidicaule Aellen)

RESUMO

Foram determinadas algumas propriedades físicas e térmicas do amido de cañihua (Chenopodium pallidicaule Aellen) da variedade Ramis cultivada a 3800 m de altitude no altiplano Peruano. O amido foi extraído após hidratação das sementes em solução contendo 0,2% de SO₂ e 0,55% de ácido láctico durante 12 horas a 30 °C. Foi utilizado analisador de partículas (ZETA SIZER), microscopia (MEV, NC-AFM), difratômetro de Raio-X (DR-X), espectroscopia de infravermelho (FTIR), termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), viscoamilografia (RVA) na caracterização do amido. Os resultados mostraram que os amidos têm forma poliédrica e 85% destes possuem diâmetros entre 712 a 955 nanômetros. A superfície dos grânulos de amido aglomerados apresenta baixos valores de rugosidade. A curva de difração de raios X mostrou picos característicos dos amidos tipo A, cristalinidade relativa de 28,52 % e relação da transmitância (1047/1022 cm⁻¹) do espectro de infravermelho de 1,33. A análise termogravimétrica mostrou três picos de decomposição e estabilidade térmica de 251 °C. A temperatura e entalpia de gelatinização foram de 62,7 °C e 3,64 J/q, respectivamente. A analise de viscosidade mostrou resistência ao cisalhamento com temperatura de formação de pasta de 60,2 °C, pico de viscosidade a 95 °C, baixa quebra e alta retrogradação no resfriamento. Este amido se torna candidato viável para aplicações nas indústrias química, farmacêutica, cosmética e alimentícia.

Palavras-Chave: *Chenopodium pallidicaule* Aellen; entalpia gelatinização; cristalinidade; rugosidade; nano partículas;

ABSTRACT

Some physical and thermal properties of Cañihua (C. pallidicaulle Aellen) starch of variety Ramis grown at 3,800 m altitude in the Peruvian Altiplano were studied. Starch was extracted after hydration of the grains in a solution containing 0.2 % SO₂ and 0.55 % lactic acid for 12 hours at 30 °C. Particle Analyzer (ZETA SIZER), microscopy (SEM, NC-AFM), X-ray diffractometry (XRD), infrared spectrophotometer (mid-FTIR) analysis, thermogravimetry and derivate thermogravimetry (TG/DTG), differential scanning calorimetry (DSC) and rapid viscosity analyzer (RVA) were used for characterization of the starches. The results showed that the starches have a polyhedral shape and 85 % have diameters in the range 712 - 955 nm. Surface agglomerated starches have low roughness values. The X-ray diffractograms showed the characteristic peaks of the starches type A, relative crystallinity of 28.52 %, and the transmittance (1,045/1,022 cm¹) of 1.33 from the IR spectrum. Thermo gravimetric analysis showed three peaks of decomposition and thermal stability of 251 °C. The temperature and enthalpy of gelatinization were 62.7 °C and 3.64 J/g, respectively. The RVA analysis showed viscosity with shear forming temperature of 60.2 °C, limited peak viscosity at 95 °C, low breakdown and high setback during cooling. This starch becomes viable candidate for applications in pharmaceutical, cosmetic, chemical and food industries.

Keywords: *Chenopodium pallidicaule* Aellen; gelatinization enthalpy; crystallinity; roughness; nanoparticles.

6.1 INTRODUÇÃO

A cañihua (*Chenopodium pallidicaule* Aellen) é um grão minúsculo cultivado pelos camponeses dos Andes peruanos, bolivianos e equatorianos desde a época do Império Inca. Não é muito conhecida como a quinoa (*Chenopodium quinoa* Willdenow) mas tem propriedades nutritivas invejáveis. Os grãos contem 18.8% de

proteínas, 7.6% de gorduras, 6.1% de fibras, 4.1% de cinzas e 63.4% de carboidratos. Das gorduras são 6% de ácido linolênico, 42.6% de acido linoléico, 23.5% de ácido oléico e 17.94% de saturados. Outros micronutrientes como γ e α tocoferois de 788 e 726 ppm respectivamente (REPO-CARRASCO et al., 2003). Também é fonte potencial de antioxidantes e outros compostos bioativos importantes para a saúde humana (PERRAÑIETA et al., 2008). Mesmo com tantas propriedades nutricionais este grão ainda não é comercializado em grande escala pela pouca demanda, nem cultivado em grande escala pelos baixos preços em comparação a outros cultivos.

Sendo que grãos de cañihua são ricos em carboidratos e em amido, podendo ser uma fonte importante deste componente para uso em diversos tipos de indústrias (CORRE, LE et al., 2010; RAYNER et al., 2012; SHI et al., 2013). Para isso é necessária a caracterização das suas propriedades físicas, químicas e térmicas. Os resultados permitirão agregar valor, dispor de novos ingredientes para a indústria e incentivar o cultivo e o consumo.

A extração de amidos de grãos se realiza por via úmida. Em grãos pequenos como os da quinoa e amaranto foram utilizados os métodos de extração alcalina, ácida e neutra. Basicamente consiste na hidratação dos grãos em solução durante varias horas, seguida de moagem, peneiramento, centrifugação, secagem e caracterização (ATWELL et al., 1983; WILHELM et al., 1998; QIAN; MANFRED, 1999; TANG et al., 2002; ARAUJO-FARRO et al., 2010; PUMACAHUA-RAMOS et al., 2012).

A caracterização física e química dos amidos permite direcionar o uso nas diversas indústrias. Os amidos geralmente são caracterizados nas propriedades como: morfologia, rugosidade, distribuição de tamanho de partículas, cristalinidade, termogravimetria, calorimetria, comportamento de pasta, entre outras (QIAN; MANFRED, 1999; TANG et al., 2002; IBAÑEZ et al., 2007; ROCHA, T. S. et al., 2008; KONG et al., 2009; CHAROENKUL et al., 2011; WANI, A. A. et al., 2012).

O objetivo do presente estudo foi determinar algumas propriedades físicas e químicas do amido de cañihua mediante as seguintes técnicas instrumentais: MEV, AFM, XRD, FTIR,TG/DTG, DSC e RVA.

6.2 MATERIAIS E MÉTODOS

6.2.1 Materiais

Os amidos foram extraídos a partir de sementes de cañihua da variedade Ramis, cultivados pelo Instituto Nacional de Investigação Agrária (INIA-Puno), Peru. Estas foram friccionadas para a retirada do perigônio e separadas as partículas estranhas e grãos de outra fonte botânica. Foram utilizados os equipamentos e materiais dos laboratórios de cereais e análise térmica do departamento de Engenharia de Alimentos e do laboratório multiusuário (LABMU) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG – PR).

6.2.2 Extração do amido

Foram colocados 345 g de cañihua para maceração em solução contendo 0,55% acido láctico e 0,2% de SO₂ durante 12 horas a temperatura de 30 °C. Os grãos hidratados foram triturados em liguidificador junto com 1 L de água deionizada por curtos períodos de tempo para não danificar o germe. Na massa moída adicionou-se de 1 L de água destilada e após agitação da mistura retirou-se as cascas e o germe mediante peneira de 1 mm de abertura. As cascas e o germe demoram em decantar por sua baixa densidade. Foi realizada uma segunda moagem em liquidificador durante 90 s para completa separação dos grânulos da sua forma aglutinada. A mistura líquida foi peneirada em peneira nº 80 para separar a fibra e germe remanescentes. A fibra e o germe retirados foram secos em estufa para outras análises. O filtrado foi centrifugado em centrifuga HETTICH a 10000 g durante 10 minutos. Observaram-se três fases após a centrifugação: água, proteína e amido. Descartando a água se retirou a proteína e o precipitado se misturou com espátula para re suspensão da proteína adicionando se outra quantidade de água e nova centrifugação. Este procedimento foi repetido três vezes até quase completa separação da proteína. Finalmente o amido precipitado foi retirado, acondicionado

em bandeja metálica e colocado para secar em estufa a 40 °C/12 h. O amido, proteína de germe-fibra seco foi moído em moinho de disco, passado em peneira de Mesh n° 60 (0,250 mm) e armazenada em saco plástico para as analises.

Na caracterização físico-química, a umidade foi calculada pelo método de estufa a 105°C/12 h, as cinzas mediante incineração em forno mufla a 550°C/12 h, as gorduras pelo método extração hexano, as proteínas pelo método Kjeldhal com fator de conversão de 6,25. Estas determinações seguiram os protocolos do AOAC citados por da Costa (COSTA, FERNANDA JANAINA OLIVEIRA GOMES DA et al., 2013) e feitos em triplicata.

A morfologia dos grânulos foi analisada mediante Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo S-3000N SEM (Hitachi Ltd, Tokyo, Japan). Uma fita dupla face foi colada no suporte condutor de elétrons e o amido foi espalhado sobre a fita. Estes foram revestidos com ouro usando um íon E 102 por pulverização catódica (Hitachi Ltd., Tokio, Japón) durante 60 s a 50 mA. Os grânulos foram então examinados sob as seguintes condições: voltagem de 15,0 kV, corrente de emissão de 100 mA, alto vácuo (10,4 Pa), distancia de trabalho de 18,9 – 19,9 mm e aumento de 1000 a 15 mil vezes.

A Microscopia de Força Atômica (MFA) é uma técnica que avalia a topografia ou parâmetros de altura (R) de interesse como; a média aritmética das alturas (R_a), a raiz quadrática média das alturas (R_q) e o diâmetro médio das partículas. Os parâmetros de altura são conhecidos mais pelo nome de rugosidade (m) (OLIVEIRA, R. R. L. DE et al., 2012). Para a análise da rugosidade e diâmetros médios foi preparada uma suspensão com 1% de amido. Uma gota foi colocada sobre uma lâmina de vidro e colocada para secar a temperatura ambiente. A análise foi feita em microscópio de força atômica (AFM) modelo SPM 9600 (SHIMADZU) pelo modo não contato com velocidade de varredura 0.8 Hz em áreas de 2 x 2 µm e 5 x 5 µm.

A análise de distribuição de tamanho de partículas foi realizada utilizando-se um analisador de tamanho de partícula por difração a laser Zeta sizer Nano ZS90 (Fonte de luz de He-Ne laser 633 nm, Máx 4 mW). Amostras de 100 mg de amido foram suspendidas em 50 mL de água destilada. Para ter uma separação completa dos grânulos da sua forma aglomerada a suspensão foi colocada em banho de ultrasom durante 10 minutos a temperatura ambiente (25°C). A difração de raios X permite caracterizar os amidos nos tipos A, B ou C e o grau de cristalinidade. Os amidos de cereais são do tipo A, os de tubérculos tipo B e amidos de outras fontes de tipo C. A cristalinidade permite relacionar o alto conteúdo de amilopectina, molécula tipicamente cristalina. A porcentagem de cristalinidade foi calculada pela Equação (1) (TATTIYAKUL et al., 2010):

$$\%C = \left(\frac{A_C}{A_T}\right)100\tag{6.1}$$

onde %*C* é a porcentagem de cristalinidade, A_C e A_T são as áreas cristalinas e áreas totais respectivamente.

Utilizou-se difratômetro de raios-X RIGAKU ultima IV na determinação da cristalinidade relativa e o tipo de amido. As amostras foram dispersas em uma célula de vidro retangular contendo um baixo relevo de 20 x 20 mm, espessura de 0,15 cm. Os parâmetros foram: Tensão de aceleração de 40 kV e corrente de 30 mA, digitalização do ângulo de difração (2 theta) de 3 e 80° com velocidade de 2°/min e passo de 0,02°, radiação de CuKa (λ =1,5406 Å).

Segundo Smits, Ruhnau, Vliegenthart, & Soest, (1998) a espectroscopia infravermelho pode ser utilizada para determinar a cristalinidade do amido a nível molecular. Segundo estes autores o quociente dos números de onda 1045 cm⁻¹ da parte cristalina e de 1022 cm⁻¹ da região amorfa maiores a 1,0 relacionaram-se a uma maior proporção de material cristalino. Foi utilizado um espectro infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) marca SHIMADZU IR PRESTIGE 21 (Graseby-Specac Ltd., UK). Coletaram-se 32 varreduras para cada amostra com uma resolução de 4 cm⁻¹ e 25 °C.

As propriedades térmicas na decomposição foram determinadas mediante termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) utilizando o equipamento TA Instruments modelo SDT 2960 com atmosfera dinâmica de ar sintético a fluxo de 100 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 600 °C. A massa de amostra foi de aproximadamente 7 mg em cadinho de alumina (Al₂O₃) para a referência e amostra.

As propriedades de gelatinização do amido foram determinadas utilizando um calorímetro DSC-60 (Shimadzu, Japan). As amostras foram aquecidas de 25 a 90°C, a uma razão de aquecimento de 10°C/min, escoamento de ar e nitrogênio a vazão
de 150 mL/min. A calibração do equipamento foi feita com Indium a 99,99% de pureza, temperatura de fusão de 156,6 °C e ∆H de 28,56 J/g.

Na determinação das propriedades de pasta foi utilizado o Rapid Visco Analyser (séries 4, RVA-4 da Newport Scientific - Austrália). Dispersões de amido com 8% (p/p) de concentração (2,25 g em 28 mL água destilada) foram utilizadas. O aquecimento e resfriamento durou 23 minutos, sendo 1 min a 50 °C, aquecimento de 50 a 95 °C a 6 °C/min, mantido a 95 °C por 5 min e resfriamento de 95 a 50 °C a 6 °C/min e finalmente mantido a 50 °C por 2 min.

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A extração de amido a partir de grãos inteiros com 10% de umidade (b.u.) rendeu 108 g com 10,04% (b.u.) correspondendo a 31,1% da massa inicial. A composição centesimal do amido mostrou que possui 86,65 % carboidratos, 1,05% de proteínas, 3% de gorduras e 0,3% de cinzas. Imagens do grão partido e os amidos da cañihua estimada por microscopia (MEV, AFM) é apresentada nas figuras 6.1, 6.2 e 6.3. A Figura 6.1A mostra o germe, o endosperma e o pericarpo com diâmetro de 1 mm aproximadamente. As Figuras 6.1B e 6.1C mostra o amido no endosperma na forma nativa e a Figura 6.1D o amido após a extração. Os grânulos têm forma poliédrica semelhantes a amidos de quinoa, amaranto e arroz (QIAN; MANFRED, 1999; IBAÑEZ et al., 2007; KONG et al., 2009), típicos de cereais, porém com diâmetros próximos ou inferiores a 1 µm. A análise de distribuição de tamanho de partícula confirma as observações da microscopia, pois mais de 80% dos grânulos têm diâmetros em torno de 700 a 950 nm (média de 830 nm, aproximadamente). Estes grânulos são de 2 a 100 vezes menores comparados a amidos de cereais, raízes e tubérculos relatados na literatura (LEONEL, 2007; CORRE, LE et al., 2010). Tamanhos pequenos de amidos podem ser utilizados como bons agentes emulsificantes, como o caso do amido de quinoa (RAYNER et al., 2012) o amido de cañihua é uma alternativa interessante para futuras investigações.

Figura 6.1: Escaneamento mediante microscópio eletrônico de varredura (MEV) do grão de cañihua (*C. pallidicaulle*) (A) e dos grânulos de amido no endosperma (B, C e D) com aumentos de 30x, 1kx, 3kx e 10kx.



Pelos dados das Figuras 6.6 - 6.2 e 6.6 - 6.3 e a Tabela 6.2 as rugosidades médias de duas áreas de analise (4 e 25 μ m²) mostram que os grânulos podem formar superfícies com menores rugosidades e conferir características físicas melhores que outros amidos de diâmetros maiores. As medidas de diâmetro pelo AFM mostram que são inferiores a 1000 nm, confirmado a análise da distribuição de tamanho de partículas mostrado na Figura 6.4.

Figura 6.2: Micro imagem de grânulos de amido de cañihua (*C. pallidicaulle*) mediante microscopia de força atômica (NC-AFM) (Áreas de 2 μm × 2 μm e altura de 880,77 nm).



Figura 6.3: Micro imagem de grânulos de amido de cañihua (*C. pallidicaulle*) mediante microscopia de força atômica (NC-AFM) (Áreas de 5 μm × 5 μm e altura de 1,89 μm).



	atômica (AFM).		
Característica	Unidades	Áreas de análise	
		4 µm ²	25 µm²
D _m	nm	543±157	968±250
Ra	nm	111	250
Rq	nm	141	316

Tabela 6.1:	Diân	netros r	médios e ru	igos	idades do :	amido de c	añihua (<i>C. pa</i>	allidio	caulle)
	em	áreas	diferentes	de	varredura	mediante	microscopia	de	força
	atôr	nica (A	FM).						

Dm - Diâmetro médio. Ra - Rugosidade média. Rq - Raiz quadrática média da rugosidade





A Figura 6.5 apresenta o difratograma para os amidos de cañihua com os respectivos picos e a Tabela 6.3 os valores dos ângulos dos respectivos picos. Pelos dados o amido é do tipo A, característico de amidos de cereais. O pico no ângulo 20 foi observado em amido de quinoa (TANG et al., 2002) e segundo Zobel (1988) é característico de que existem complexos amilose-lipídeo na estrutura do amido. Realizado o procedimento de dividir a área dos picos cristalinos e a área total de difratograma a porcentagem de cristalinidade foi de 28,52 %. Esta cristalinidade é semelhante aos amidos de milho de 22 a 30 % (AGAMA-ACEVEDO et al., 2005) e menor que os amidos de quinoa de 34 e 35.4% (QIAN; MANFRED, 1999; TANG et al., 2002).



Figura 6.5: Difratograma de raios-X do amido de cañihua (C. pallidicaulle).

 Tabela
 6.2:
 Cristalinidade relativa, razão de números de onda e picos do difratograma de raios X do amido de cañihua (C. pallidicaulle).

Amido	% C R-X	FIIR	Picos `	5					
cañihua	28,52	1,33	15,1	17,1	18,1	20,0	23,2	30,2	

O espectro de infravermelho da Figura 6.6 mostra as absorbâncias na faixa de 1250 a 850 cm¹. A proporção de regiões cristalinas e amorfas determinadas pela divisão da transmitância dos números de onda 1045 e 1022 cm⁻¹, mostra que o amido de cañihua tem maior proporção de material cristalino.

Figura 6.6: Absorbância (FTIR) dos amidos de cañihua (*C. pallidicaulle*) na faixa de 1300 e 800 cm⁻¹ para determinar proporções de regiões amorfas e cristalinas.



As curvas TG/DTG da Figura 6.7 mostram quatro estágios de decomposição do amido semelhante a amidos de outras fontes botânicas. As perdas de massa, os intervalos de perda e os picos de temperatura estão apresentados na Tabela 6.3. Os estágios correspondem à evaporação da água, decomposição das gorduras, dos carboidratos e outros produtos gerados nas reações com o oxigênio. A soma das perdas é maior que 100%, pois na decomposição acontecem reações de oxidação com o ar oxigênio, aumentando a massa total. O amido tem estabilidade térmica até 251 °C, pouco inferior ao amido de mandioca de 274 °C (COLMAN, D. T. A. et al., 2014).

A curva de gelatinização pelo DSC (Figura 6.8) resulta de uma entalpia de gelatinização de 3,64 J/g numa faixa de temperatura de 54 a 69 °C. Amidos de quinoa tiveram entalpias de gelatinização de 1,66, 6,9 e 10,3 J/g (QIAN; MANFRED, 1999; TANG et al., 2002; OSAKO et al., 2010) em intervalos de temperatura semelhantes. Amidos de amaranto tiveram 2,58 e 10,6 J/g (QIAN; MANFRED, 1999; CHOI et al., 2004). Amidos de aveia e arroz tiveram entalpias de 7 a 11 J/g (GALDEANO et al., 2009; RITIKA et al., 2010).



Figura 6.7: Curvas de decomposição térmica do amido de cañihua (C. pallidicaulle).

Figura 6.8: Curvas DSC do amido de cañihua (C. pallidicaulle).



			TG		DTG
		Estágio	Δm , %	ΔT, °C	T _P , °C
		1	11,24	30,3 – 141,5	77,8
Amido	de	2	0,88	141,5 – 250,9	203,6
cañihua		3	75,24	250,9 - 430,2	354,2
		4	12,63	430,2 - 550,4	512,0
				DSC	
		T ₀ (°C)	T _P (°C)	T _C (°C)	$\Delta H_{g} (J g^{-1})$
		54,2±0,3	62,7±0,1	68,7±0,8	3,64±0,23

Tabela 6.3: Propriedades térmicas (TG, DTG e DSC) do amido de cañihua (*C. pallidicaulle*).

As curvas da viscosidade aparente em função da temperatura e tempo, mais as propriedades de pasta estão apresentadas na Figura 6.9 e Tabela 6.4. A curva é típica de comportamento de pasta de amidos, apresentando inicio de formação de pasta, pico, quebra e retrogradação. A temperatura de pasta foi de 60,3 °C com um pico máximo de 2903,7 cP na temperatura de 95.1 °C. Após o inicio de formação de pasta na temperatura de 60.3 °C, a viscosidade aparente aumenta gradualmente até atingir a viscosidade de 2904 cP a 95 °C. Apresenta resistência ao cisalhamento pela quebra de 521,7 cP e um comportamento interessante, a viscosidade aumenta (retrogradação) até 3141,7 cP em 23 min e 50 °C. O tempo longo de formação de pasta, a baixa quebra e a retro gradação indicam boa estabilidade ao calor. Estas características fazem deste amido candidato para aplicações alimentícias aonde o alimento deve suportar altas temperaturas e altos tempos sem perda de viscosidade. Não existem na literatura dados de comportamento de pasta de amido de cañihua para comparação. Grãos semelhantes em tamanho, composição centesimal e tamanho de grânulo como as do Chenopodium albun, Chenopodium quinoa e Amarantus cruentus apresentam comportamentos semelhantes ou distintos (QIAN; MANFRED, 1999; OSAKO et al., 2010; JAN et al., 2013).



Figura 6.9: Perfis de viscosidade mediante RVA do amido de cañihua (C. pallidicaulle).

Tabela 6.4: Propriedades de pasta do amido cañihua (*C. pallidicaulle*).

Evento	Tempo (min)	Viscosidade (cP)	Temperatura (°C)
Inicio pasta	2,7	13,3±11,6	60,3
Pico	10,0	2903,7±30,9	95,1
Quebra	14,1	2382,3±14,4	91,6
Final	23,0	3141,7±42,2	50,0

6.4 CONCLUSÕES

O amido de cañihua tem forma poligonal com diâmetros médios de 830 nm sendo um dos menores comparados a outros amidos de origem botânica e formam superfícies com baixos valores de rugosidade. O amido é do tipo A com grau de cristalinidade de 28,8% e 1,33 pelas analises de DRX e FTIR respectivamente.

Os resultados da análise de decomposição pela temperatura mostraram estabilidade térmica até 206 °C, seguidas de dois estágios de decomposição. Apresenta entalpia de gelatinização de 3,64 J/g no intervalo de temperaturas de 54 a 69 °C.

As propriedades de pasta mostraram temperatura de pasta de 60 °C, resistência ao cisalhamento e ao cozimento, baixa quebra e alto grau de retrogradação.

Estas características fazem do amido de cañihua candidato potencial na utilização nas indústrias alimentícia, química, farmacêutica, entre outras. O ingresso ao mercado pode gerar valor agregado aos grãos, incentivo ao cultivo e co produtos de alto valor nutricional, como o germe, fibra e proteína.

6.5 REFERÊNCIAS

- AGAMA-ACEVEDO, E.; OTTENHOF, M.-A.; FARHAT, I. A.; et al. Aislamiento y caracterización del almidón de maíces pigmentados. **Agrociencia**, v. 39, p. 419–429, 2005.
- ARAUJO-FARRO, P. C.; PODADERA, G.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C.
 Development of films based on quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willdenow) starch. Carbohydrate Polymers, v. 81, n. 4, p. 839–848, 2010. Elsevier Ltd.
- ATWELL, W. A.; PATRICK, B. M.; JOHNSON, L. A.; GLASS, R. W. Caracterization of quinoa starch. **Cereal Chemistry**, v. 60, n. 1, p. 9–11, 1983.
- CHAROENKUL, N.; UTTAPAP, D.; PATHIPANAWAT, W.; TAKEDA, Y. Physicochemical characteristics of starches and flours from cassava varieties having different cooked root textures. **LWT Food Science and Technology**, v. 44, n. 8, p. 1774–1781, 2011.
- CHOI, H.; KIM, W.; SHIN, M. Properties of Korean Amaranth Starch Compared to Waxy Millet and Waxy Sorghum Starches. **Starch/Stärke**, v. 56, p. 469–477, 2004.
- COLMAN, D. T. A.; DEMIATE, I. M.; SCHNITZLER, E. The effect of microwave radiation on some thermal , rheological and structural properties of cassava starch. **J Therm Anal Calorim**, v. 115, p. 2245–2252, 2014.

- CORRE, D. LE; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Starch Nanoparticles : A Review. **Biomacromolecules**, v. 11, p. 1139–1153, 2010.
- GALDEANO, M. C.; VICT, M.; GROSSMANN, E.; BELLO-PEREZ, L. A.
 Propriedades físico-químicas do amido de aveia da variedade brasileira IAC
 7 Physicochemical properties of IAC 7 oat starch from Brazilian cultivars.
 Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 29, n. 4, p. 905–910, 2009.
- IBAÑEZ, A. M.; WOOD, D. F.; YOKOYAMA, W. H.; et al. Viscoelastic properties of waxy and nonwaxy rice flours, their fat and protein-free starch, and the microstructure of their cooked kernels. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 55, n. 16, p. 6761–6771, 2007. American Chemical Society.
- JAN, R.; SAXENA, D. C.; SINGH, S. Pasting and Thermal Properties of Starch Extracted from Chenopodium Album Grain. International Journal of Agriculture and Food Science Technology, v. 4, n. 10, p. 981–988, 2013.
- KONG, X.; BAO, J.; CORKE, H. Physical properties of Amaranthus starch. Food Chemistry, v. 113, n. 2, p. 371–376, 2009. Elsevier Ltd.
- LEONEL, M. Análise da forma e tamanho de grânulos de amidos de diferentes fontes botânicas. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 27, n. 3, p. 579–588, 2007.
- OLIVEIRA, R. R. L. DE; ALBUQUERQUE, D. A. C.; CRUZ, T. G. S. Measurement of the Nanoscale Roughness by Atomic Force Microscopy: Basic Principles and Applications. In: V. Bellito (Ed.); Atomic Force Microscopy – Imaging, Measuring and Manipulating Surfaces at the Atomic Scale. p.29, 2012. São Paulo: InTech. Disponível em: <www.intechopen.com>. .
- OSAKO, S.; NAGASIMA, N.; ISHIDA, H.; OKADA, S. Characterization of Quinoa Starch and Its Pasting Properties. Journal for the Integrated Study of Dietary Habits, v. 20, n. 4, p. 294–299, 2010.
- PERRAÑIETA, J. M.; ALVARADO, J. A.; BJORN, A.; BJORN, B. Total antioxidant capacity and content of flavonoids and other phenolic compounds in canihua

(*Chenopodium pallidicaule*): An Andean pseudocereal. **Mol. Nutr. Food Res.**, v. 52, p. 708–717, 2008.

- PUMACAHUA-RAMOS, A.; LOPES FILHO, J. F.; BUSTINZA, C. L.; et al. Chemical Characterization of starch, germ and fiber of four varieties quinoa (*Chenopodium quinoa* WILLDENOW) abtained by wet milling. XVI Congresso Mundial de Ciencia e Tecnologia de Alimentos. **Anais...**, 2012. Foz de Iguaçú - PR. Brasil. Disponível em: <www.iufost.org>..
- QIAN, J. Y.; MANFRED, K. Characterization of Amaranthus cruentus and Chenopodium quinoa Starch. Starch/Stärke, v. 114, n. 1997, p. 116–120, 1999.
- RAYNER, M.; TIMGREN, A.; SJÖÖ, M.; DEJMEK, P. Quinoa starch granules: a candidate for stabilising food-grade Pickering emulsions. Journal of the science of food and agriculture, v. 92, n. 9, p. 1841–7, 2012. Disponível em: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22318925>.
- REPO-CARRASCO, R.; ESPINOZA, C.; JACOBSEN, S. E. Nutritional value and use of the andean crops quinoa (*Chenopodium quinoa*) and kañiwa (*Chenopodium pallidicaule*). Food Reviews International, v. 19, n. 1-2, p. 179–189, 2003. MARCEL DEKKER INC. Disponível em: http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/FRI-120018884>.
- RITIKA, B. Y.; KHATKAR, B. S.; YADAV, B. S. Physicochemical, morphological, thermal and pasting properties of starches isolated from rice cultivars grown in India. International Journal of Food Properties, v. 13, p. 1339–1354, 2010.
- ROCHA, T. S.; DEMIATE, I. M.; FRANCO, C. M. L. Structural and physicochemical characteristics of Peruvian carrot (Arracacia xanthorrhiza) starch. Ciencia E Tecnologia De Alimentos, v. 28, n. 3, p. 620–628, 2008.

- SHI, A.; WANG, L.; LI, D.; ADHIKARI, B. Characterization of starch films containing starch nanoparticles Part 1: Physical and mechanical properties. Carbohydrate Polymers, p. 9, 2013.
- SMITS, A. L. M.; RUHNAU, F. C.; VLIEGENTHART, J. F. G.; SOEST, J. J. G. VAN. Ageing of starch based systems as observed with FT-IR and solid state NMR spectroscopy. Starch/Stärke, v. 50, n. 11-12, p. 478–483, 1998.
- TANG, H.; WATANABE, K.; MITSUNAGA, T. Characterization of storage starches from quinoa , barley and adzuki seeds. Carbohydrate Polymers, v. 49, n. 1, p. 13–22, 2002.
- TATTIYAKUL, J.; NAKSRIARPORN, T.; PRADIPASENA, P. X-ray Diffraction Pattern and Functional Properties of Dioscorea hispida Dennst Starch Hydrothermally Modified at Different Temperatures. Food and Bioprocess n. 3, 964–971, Disponível Technology, ۷. 5, р. 2010. em: http://link.springer.com/10.1007/s11947-010-0424-3>. Acesso em: 31/8/2013.
- WANI, A. A.; SINGH, P.; SHAH, M. A.; et al. Rice Starch Diversity: Effects on Structural, Morphological, Thermal, and Physicochemical Properties-A Review. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, v. 11, n. 5, p. 417–436, 2012.
- WILHELM, E.; THEMEIER, H. W.; LINDHAUER, M. G.; GERMANY, D.; TEGGE, H.
 G. Feinkornstärken und hydrophile Polymere als Komponenten für neue biologisch abbaubare Zweiphasenwerkstoffe für spezielle Anwendungen Teil 1: Separations- und Aufbereitungstechniken für Feinkornstärken von Quinoa und Amaranth. Starch/Stärke, v. 50, p. 7–13, 1998.
- ZOBEL, H. F.; YOUNG, S. N.; ROCCA, L. A. Starch Gelatinization: An X-ray Diffraction Study. **Cereal Chem**, v. 65, n. 6, p. 443–446, 1988.

CAPÍTULO 7

CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS, TÉRMICAS E QUÍMICAS DO AMIDO DA Mirabilis jalapa

RESUMO

Foram determinadas algumas propriedades físicas e térmicas do amido das sementes de Mirabilis jalapa. O amido foi extraído após separação das cascas, hidratação em solução contendo 0,1% NaOH a 12 h a 30 °C, centrifugado, resuspendido, lavado com água deionizada e seco em estufa a 40 °C/12 h. Os grânulos de amido foram analisados por microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica no modo não contato, difratómetro de raios X e espectroscopia de infravermelho médio. As propriedades térmicas e de pasta se avaliaram mediante termogravimetria, termogravimetria diferencial, calorimetria diferencial exploratória e analisador rápido de viscosidade. Os resultados mostraram que os amidos têm forma esférica e 67,4% destes possuem diâmetros aproximadamente de 890 nm. A superfície de amidos em forma de pastilha apresenta-se com aproximadamente 97 nm de rugosidade. A curva de difração mediante raios X mostrou picos característicos dos amidos tipo A, cristalinidade relativa de 34% e relação da transmitância (1045/1022) do espectro de infravermelho de 1.38. A análise termogravimétrica mostrou estabilidade térmica até 292 °C e três picos de decomposição. A temperatura e entalpia de gelatinização foram de 82,1 °C e 5,67 J/g, respectivamente. A analise de viscosidade mostrou alta resistência ao cisalhamento com temperatura de formação de pasta de 76,4 °C, pico de viscosidade a 95 °C, baixa quebra de viscosidade e alta retrogradação no resfriamento.

Palavras chave: Difração de raios X, espectroscopia de infravermelho, calorimetria diferencial exploratória, propriedades físico-químicas.

ABSTRACT

Selected physical and thermal properties of starch from *Mirabilis jalapa* seeds were evaluated. The starch was extracted after hulling and grinding the seeds and this flour was suspended in 0.1% (m/v) NaOH solution for 12 h at 30 °C; it was then centrifuged, re-suspended, washed with deionised water and dried in a circulating oven at 40 °C/12 h. The starch granules were imaged by using scanning electron and non-contact atomic force microscopy techniques; X-ray diffraction and mid-infrared spectroscopy were both used to evaluate the relative crystallinity of the starch granules. Thermal analyses included TG and DTG, as well as differential scanning calorimetry, and the cooking behavior of aqueous starch was studied by using a Rapid Visco Analyser. The result showed that the starch granules had a spherical shape and 67.4% of them presented diameters smaller than approximately 890 nm. The X-ray diffractogram showed a typical A-type pattern and a relative crystallinity of 34% with a FTIR of 1,047/1,022 cm⁻¹ and a ratio of 1.38. Thermogravimetry showed stability up to 292 °C and three decomposition peaks. The gelatinization temperature and enthalpy, as assessed by DSC analysis, were 82.1 °C and 5.67 J g^{-1} , respectively. RVA analysis showed stability to cooking and pasting temperatures of 76.4 °C, with a low viscosity peak at 95 °C, low breakdown, and high tendency to retrograde during cooling.

Keywords: X-ray diffraction, infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry, physicochemical properties.

7.1 INTRODUÇÃO

A *Mirabilis jalapa*, é conhecida no Brasil pelo nome de Maravilha, sendo uma planta ornamental originaria da America Latina. Na atualidade é cultivada em todo o

mundo como planta ornamental ou bactericida, sendo que alguns países a utilizam na medicina popular como antibacteriano. Alguns estudos reportaram que seus princípios ativos se devem a duas proteínas que apresentam atividade antibacteriana (CAMMUE et al., 1992; BOLLE, M. F. DE et al., 1995). Estas proteínas foram caracterizadas (BOLOGNESI et al., 2002) e testadas contra vários tipos de bactérias (KUSAMBA et al., 1991) e fungos do arroz (PRASAD, B. D. et al., 2008), onde suas propriedades foram confirmadas, fazendo desta espécie um potencial uso industrial. As sementes desta planta também apresentam grande quantidade de amido.

O objetivo desta pesquisa foi extrair e caracterizar o amido das sementes desta planta determinando sua morfologia, tamanho de partícula, estrutura cristalina, propriedades térmicas e de pasta.

7.2 MATERIAIS E MÉTODOS

7.2.1. Materiais

Sementes de *M. jalapa* (flores de cores branca, amarela e vermelha) foram coletadas nas ruas da cidade de São José do Rio Preto, (20° 49' 12" S, 49° 22' 44" W), SP, Brasil. Estas foram secas à temperatura ambiente de 25 °C e armazenada em embalagem impermeável para a posterior extração do amido. As sementes foram quebradas e suas frações observadas à luz de um microscópio. Sementes cortadas ao meio foram observadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura para visualizar a organização e distribuição dos grânulos de amido. Padrões de Amilose, AM (A9262) e Amilopectina, AP (A8515) (Sigma Chemical Co, St Louis, MO, USA) foram utilizados.

7.2.2. Extração do amido

As sementes foram descascadas manualmente descartando o tegumento. A parte interna branca foi triturada utilizando um moinho de facas (IKA Universal Mill M 20, Staufen, Germany). Este material foi peneirado (mesh n°. 80) produzindo uma

farinha fina. A extração do amido foi separado da sua estrutura nativa colocando de molho numa solução de 0,1% de NaOH (m/m) na proporção de 10:1 (solução alcalina:farinha). O precipitado foi recuperado por centrifugação (2200 *g*). Depois de sucessivas precipitações o sedimento foi lavado com água destilada até que o pH atingiu 7,0. O amido foi seco em estufa a 45 °C/24 h e os pedaços secos foram triturados e pulverizados passando-os em peneira de mesh n° 80 (177 µm). Este amido foi colocado em saco plástico e armazenado para a posterior caracterização.

7.2.3. Análises químicas

O conteúdo de água foi calculado pela massa depois que amostras foram colocadas em estufa a 105 °C/12 h. O teor de cinzas foi determinado mediante incineração em forno mufla a 550 °C/6 h. As gorduras mediante extração com hexano no aparelho Soxhlet. O teor de proteína foi estimado pelo conteúdo de nitrogênio, pelo método micro-Kjeldahl usando o fator de conversão de 6,25. Os protocolos foram os recomendados pelo AOAC citados por da Costa ((COSTA, FERNANDA JANAINA OLIVEIRA GOMES DA et al., 2013)As determinações foram feitas em triplicata.

Na determinação do teor de amilose foi utilizado o método colorimétrico do iodo simplificado, baseado na transmissão de luz através de um complexo colorido que a amilose forma ao reagir com o iodo. Foi utilizada a metodologia conhecida como dissolução a quente com NaOH (MAHMOOD et al., 2007), aonde uma amostra de amido foi colocada em papel filtro e submergida em hexano durante três dias entre 4 a 8 °C para complete extração da gordura. Logo após esse período a amido foi recuperado mediante filtração e colocado para secagem em estufa a 40 °C/12 h para posterior determinação de amilose. Das amostras sem gordura, 100 mg foram dispersas com 1 mL de etanol e suspendidas com 9 mL de solução de NaOH 0,5 M. As suspensões foram aquecidas até 95 °C e completa solubilização, resfriando-a durante 30 min. Esta solução foi completada a 100 mL em balão volumétrico. Para determinar o conteúdo de amilose, 5 mL desta solução foi colocada em balão de 100 mL e adicionou-se 1 mL de ácido acético 1 mL/L e 2 mL de solução de iodo (0,2 % iodo em 2 % iodeto de potássio) e completou-se com água destilada. A solução foi

agitada levemente e colocada em lugar escuro aproximadamente durante 20 min. A absorbância foi medida a 620 nm utilizando um espectrofotômetro (Shimadzu UV mini-1240, Tokyo, Japan). Uma solução branca, utilizando todos os reagentes, exceto amido foi preparado para referencia. As soluções padrões de amilose e amilopectina foram preparadas de forma semelhante ao do amido, só que em concentrações de 5 a 25% para a construção da curva padrão. Os pontos de absorbância das amostras padrões foram ajustados a uma equação linear para determinar os conteúdos de amilose dos amidos. Todas as determinações foram realizadas em triplicata.

7.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (MFA)

A microscopia eletrônica de varredura permite conhecer as características dos grânulos de amido em relação a sua forma e tamanho. A microscopia de força atômica permite determinar os diâmetros dos grânulos numa superfície uniforme, assim como as propriedades de superfície ou rugosidades. A analise topográfica de uma superfície de amido pode ser determinada utilizando as medidas fornecidas pela microscopia de força atômica, determinando pelo menos duas propriedades. A rugosidade media (R_a) e a raiz quadrática média da rugosidade (R_q) mediante as equações (7.1 e 7.2) (OLIVEIRA, R. R. L. DE et al., 2012):

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |Z(x)| dx$$
 (7.1)

$$R_q = \frac{1}{L} \int_0^L |Z^2(x)| dx$$
(7.2)

onde Z (x) é a função que descreve o perfil da superfície analisada em termos de altura (Z) e posições (x) da amostra ao longo do comprimento de avaliação (L).

A morfologia dos grânulos foi determinada utilizando o microscópio eletrônico de varredura, modelo S-3000N SEM (Hitachi Ltd, Tokyo, Japan). Uma fita dupla face foi colada no suporte condutor de elétrons e o amido foi disperso sobre a fita. Os amidos foram revestidos com ouro durante 60 s a 50 mA usando um íon E 102 por

pulverização catódica (Hitachi Ltd., Tokyo, Japão). Os grânulos foram então examinadas sob as seguintes condições: voltagem de 15,0 kV, corrente de emissão de 100 mA, alto vácuo (10,4 Pa), distancia de trabalho de 18,9–19,9 mm e aumento ate 18 mil vezes.

Para as analises das rugosidades e diâmetros mediante a microscopia de força atômica (AFM), uma suspensão de 1% de amido foi colocada sobre uma placa de vidro e seca a temperatura ambiente. Utilizou-se o microscópio de força atômica no modo não contato (AFM-NC), modelo SPM 9600 (SHIMADZU) com razão de leitura de 0,8 Hz em áreas de 2 x 2 μ m e 5 x 5 μ m.

7.2.5. Distribuição de tamanho de partícula

As analises de distribuição de tamanho de partículas foi realizado utilizando um analisador de partículas por difração a laser Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Worcestershire, UK). Amostras de 50 mg de amido foram suspendidas em 25 mL de água destilada. Para ter uma dispersão completa dos grânulos, a amostra foi colocada em misturador de ultra-som durante 10 minutos a temperatura ambiente (25 °C).

7.2.6. Difração de raios X (XRD)

Utilizou-se difratómetro de raios X RIGAKU Ultima IV na determinação da cristalinidade relativa e o tipo de amido. As amostras foram dispersos em uma célula de vidro retangular contendo um baixo relevo de (20 x 20 mm, espessura de 0,15 centímetros). Os parâmetros foram: Tensão de aceleração de 40 kV e corrente de 30 mA, digitalização do ângulo de difração (2 theta) de 3 e 80° com velocidade de 2°/min e passo de 0,02°, radiação de CuKa (λ =1,5406 Å).

7.2.7. Espectroscopia FTIR.

O espectrofotômetro de infravermelho médio com transformada de Fourier (FT-IR PRESTIGE-21, SHIMADZU, Kyoto, Japan) foi utilizado para obter os espectros de absorbância e/ou transmitância. Para a coleta dos dados utilizou-se uma pastilha com aproximadamente 1 mg de amido e 100 mg de KBr utilizando uma prensa hidráulica. O número de leituras foi de 64 para cada amostra e uma resolução de 4 cm⁻¹ desde 4000 a 400 cm⁻¹ numa temperatura de analises de 25 °C. O programa Excel[©] (Microsoft) foi utilizado para analise dos espectros. De acordo com Smits et al. (1998) e Jeroen et al. (1995) as absorbâncias nos números de onda de 1,047 a 1,022 cm⁻¹ correspondem às regiões cristalinas e amorfas, respectivamente. A relação de 1,047/1,022 cm⁻¹ com valores acima de 1,0 indicam maiores proporções cristalinas a valores abaixo, maiores proporções amorfas (RIVAS-GONZÁLEZ et al., 2008).

7.2.8. Termogravimetria e Termogravimetria derivada (TG/DTG)

As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas utilizando o sistema de análise térmica TGA-50 (Shimadzu, Kyoto, Japan). As amostras foram aquecidas desde 20 a 600 °C em cadinho aberto de alumina com aproximadamente 3,59 mg de amido sob fluxo de ar sintético a 150 mL min⁻¹ razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹. O equipamento foi calibrado primeiramente com massa padrão de oxalato de cálcio mono hidratado. Todas as perdas de massa, os estágios de perdas de massa e as curvas da termogravimetria diferencial foram obtidas utilizando o software TA-60 WS.

7.2.9. Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

As curvas de DSC foram obtidas utilizando um sistema de análise térmica, modelo DSC-Q200 (TA-Instruments, EUA). As amostras foram aquecidas de 30 a 100 °C a uma razão de aquecimento de 10 ° C/min. Um cadinho de alumínio vazio

selado foi utilizado como referência para equilibrar a capacidade total de calor do cadinho de amostra. Os parâmetros de gelatinização foram determinados mediante software (Universal Analysis 2000) determinando as temperaturas de início (T_O , °C), temperaturas de pico (T_P , °C), temperaturas de conclusão (T_C , °C) e as entalpias de gelatinização (ΔH_g , J g⁻¹). A calibração do equipamento foi feita com Indium a 99,99% de pureza, temperatura de fusão de 156,6 °C e ΔH de 28,56 J/g.

7.2.10. Propriedades de pasta

As propriedades de pasta das amostras foram determinadas utilizando-se um viscoamilógrafo RVA-4 (Newport Sci., Narabeen, Austrália). Uma suspensão de 2,5 g (11% de umidade) de amido de exatamente 25,5 g de água destilada foram submetidos a um ciclo de aquecimento e arrefecimento controlados sob cisalhamento constante (160 rpm), onde foi mantida a 50 ° C durante dois min, aquecida de 50 a 95 °C a 6 ° C min⁻¹, e mantida a 95 °C durante 5 min, arrefecida até 50 ° C a 6 ° C min⁻¹, e mantida a 50 ° C durante spresentados são as médias das medições duplicadas.

7.2.11. Análise estatística

Todas as medições foram realizadas em duplicata ou triplicata, tal como indicado na descrição dos métodos correspondentes. A análise estatística foi realizada usando o Microsoft Excel © software para o Windows 2007 na determinação das médias e desvios médios.

7.3 RESULTADOS E DISCUSÃO

A Fig. 7.1 mostra a flor *M. jalapa*, bem como a sua semente cortada transversalmente e os grânulos de amido extraído. É possível observar que os grânulos de amido são esféricos, com forma homogênea e de um tamanho de

aproximadamente 1 µm quando observadas sob 18000 x de ampliação utilizando o MEV.

Figura 7. 1: (A) Flor da *M. jalapa*, (B) microfotografia (MEV a 20x) de um corte transversal da semente, (C) microfotografia (MEV a 5kx) do endosperma da semente e (D) microfotografia (MEV a 18kx) dos grânulos do amido isolado.



7.3.1. Composição centesimal do amido

A Tabela 7.1 mostra a percentagem das diferentes partes das sementes de *M. jalapa*, bem como a sua composição química.

Componente	(%, m/m, base seca)
Sementes	100
Casca	60,9
Farinha do endosperma	39,1
Amido	
Carboidratos totais*	98,73
Proteína	0,8
Lipídios	0,23
Cinzas	0,24
Amilose	8,60

Tabela 7. 1: Frações das sementes e composição centesimal da *M. jalapa*.

*Calculado por diferença

7.3.2. Morfologia dos grânulos de amido

Os grânulos de amido foram observados utilizando a técnica NC-AFM, e a sua aparência, tamanho e formas podem ser estimadas por observação da Fig. 7.2. Os grânulos apresentam formato arredondado, com superfícies lisas, diâmetros regulares, sendo possível observar os picos e vales. Estas imagens comparadas com imagens de outros amidos revelam que, estes grânulos apresentam aparência homogênea (ANDRADE, M. M. P. et al., 2014; OLIVEIRA, C.S et al., 2014). A técnica NC-AFM torna possível estimar diâmetros médios, bem como a rugosidade superficial, e estes valores são apresentados na Tabela 7.2.



Figura 7. 2: Micro imagens 3D obtido por NC-AFM da superfície dos grânulos de amido.

Tabela 7. 2: Diâmetros médios e rugosidades dos grânulos de amido da *M. jalapa*avaliadas por NC-AFM.

Parâmetros de				Média
superfície	25 <i>µ</i> m²	100 <i>µ</i> m²	400 <i>µ</i> m²	
Diâmetros (nm)	1006±82	1066±171	1096±131	1056±128
R _a (nm)	97	127	132	119
R _q (nm)	127	163	172	154

 R_a = Rugosidade média; R_q = Média quadrática da rugosidade.

Os grânulos de amido apresentam diâmetros médios de 1056 ± 128 nm ou 1,06 mm, o que é mais baixa que amidos de outras fontes botânicas (ANDRADE, M. M. P. et al., 2014; OLIVEIRA, C.S et al., 2014).

Pela distribuição de tamanho de partícula (Fig. 7.3), perto de 67,4% dos grânulos tinham diâmetros na faixa de 825 - 955 nm e os outros na faixa de 712 - 1106 nm, resultando em 900 nm como o diâmetro médio. Com estes tamanhos de partícula é possível que esta classe de amido possua um diâmetro médio menor do que entre aqueles que já foram descritos, e este fato pode ser útil em algumas aplicações alimentares e não alimentares.



Figura 7. 3: Distribuição de tamanho de partículas de amido *M. jalapa* analisados por difração a laser.

Pequenos grânulos de amido apresentam propriedades diferentes, conforme relatado por Chen, Z et al., (2003) cujo estudo destacou a viscosidade mais baixo apresentado pelos grânulos de amido de batata de diâmetros menores, e este fato foi associado à maior resistência dos grânulos menores a fatores externos. Alguns usos de pequenos amidos tamanho são citados por Chen et al. (CHEN, Z. et al., 2003) e que incluem substitutos de gordura, filmes biodegradáveis a base de amido, pós cosméticos, estabilizadores em pós para fermentos, entre outros. Testando amidos de batata e de batata-doce com diferentes tamanhos granulares, estes autores concluíram que os grânulos com o menor diâmetro produziram géis com maior firmeza, melhor processabilidade, caracterizado como maior fluidez da massa de macarrão com este amido e obtendo melhor qualidade, que os autores atribuíram a superfície específica mais elevada dos grânulos.

Pequenos grânulos de amido como os da *Okenia hypogaea* (amendoim raposa), foram estudados (SÁNCHEZ-HERNÁNDEZ et al., 2002), podendo ser apropriados para a industria cosmética pela sua alta capacidade de absorção ou transporte e na industria de alimentos na encapsulação de sabores, corantes, essencias e outras substancias.

Rayner et al. (2012) testarom grânulos de amido intactos isolados de quinoa (*C. quinoa* Willdenow) para estabilizar gotas de emulsão nas chamadas "emulsões Pickering". Os autores estavam interessados em emulsões alimentares e foi motivo para o uso de pequenos grânulos de amido para a estabilização, porque argilas e outras partículas inorgânicas são comunmente relatados em aplicações não-alimentares. Os autores justificam a sua escolha de amido de quinoa, devido ao seu tamanho de grânulos relativamente pequeno (0,5 a 3 µm de diâmetro) com uma distribuição de tamanho uniforme. Os autores também explicam que uma partícula pequena, reduz quantidade necessária (mg de amido por mL de óleo) para estabilizar uma determinada gotícula na interface da emulsão. Em conclusão, escreveram que os sistemas de emulsão do tipo Pickering com grânulos de amido podem ter aplicações além de produtos alimentares, por exemplo na indústria do papel, cosméticos e formulações para pintura e da indústria farmacêutica, onde o amido é um excipiente aprovado (RAYNER et al., 2012).

7.3.3. Padrão de cristalinidade

O difratograma de raios X do amido de *M. jalapa* está apresentado na Fig. 7.4. Como se observa, os picos de 14,9; 17,1; 17,9; 23 e 32,1 (ângulo20), corresponde ao padrão de cristalinidade do tipo A, típico de amidos de cereais. A cristalinidade relativa calculada pela razão entre as áreas dos picos principais e a área total difratograma, resultou em 33,86%, sugerindo um amido com alto teor de amilopectina (CHEETHAM; TAO, 1998). A relativa alta cristalinidade foi confirmado pelo espectro de infravermelho pela relação de absorbância nas longitudes de onde 1,047/1,022 cm⁻¹ de 1,38 maior que a unidade (SOEST, VAN et al., 1995; SMITS et al., 1998).





7.3.4. Propriedades térmicas

As curvas de TG-DTG na Fig. 7.5 mostram três estágios de perdas de massa e uma de estabilidade, similar a amidos de outras fontes. As perdas de massa, os intervalos de perdas e os picos de temperatura são apresentados na Tabela 7.3. Estas três etapas correspondem à evaporação da água, a decomposição de hidratos de carbono e outros compostos gerados durante a oxidação. O Amido apresentou estabilidade térmica até 292 °C, mais elevada do que a do amido de mandioca de aproximadamente 274 °C (COLMAN, D. T. A. et al., 2014). Depois disso, a perda de massa ocorre em duas fases, com 69,01% e 16,95%, respectivamente, em virtude da decomposição e oxidação da matéria orgânica (amilose e amilopectina). Este comportamento é característico de todos os amidos, ainda que ocorra com diferentes temperaturas.

Tabela 7. 3: Resultados of	de TG-DTG e E	DSC do amido	de <i>M. jalapa</i> .
----------------------------	---------------	--------------	-----------------------

 Resultados TG	Resultados DTG

Estágio	∆ <i>m</i> (%)	ΔT (°C)	T _P (°C)
1	8,99	21,5 – 131,1	61
Estabilidade	0,08	131,1 – 291,9	-
2	69,01	291,9 – 419,1	354,1
3	16,95	419,1 – 546,8	536,0
		Resultados DSC	
T ₀ (°C)	T _P (°C)	T _C (°C)	$\Delta H_{g} (J g^{-1})$
76,7±0,1	82,1±0,1	87,2±0,5	5,62±0,70

Figura 7. 5: Perfis de TG/DTG do amido de *M. jalapa*.



A gelatinização do amido é mostrada na Fig. 7.6. A entalpia de gelatinização foi de 5,62 J g⁻¹ com pico de temperatura de 82,1 °C. Tanto quanto sabemos, estes valores ainda não foram publicados para o amido de *M. jalapa*. Em comparação ao amido de quinoa, este mostrou ser do tipo A pelo típico difratograma de raios X e entalpias de gelatinização de 1,66; 6,9 e 10,3 J g⁻¹ e temperaturas de gelatinização de 64,5, 62,3 e 62,6 °C (QIAN; MANFRED, 1999; TANG et al., 2002; OSAKO et al., 2010). Similarmente, amido de amaranto apresentou valores de 2,58; 10,6 J g⁻¹ e 74.5; 74.9 °C para a entalpia e temperatura de gelatinização, respectivamente (QIAN; MANFRED, 1999; CHOI et al., 2004).

Figura 7. 6: Perfis de DSC do amido de *M. jalapa*.



Singh & Kaur (SINGH, N.; KAUR, 2004) estudaram as propriedades térmicas de grânulos de amido de batata com diferentes diâmetros e relataram que pequenos grânulos apresentaram temperaturas gelatinização ligeiramente mais elevadas que os seus homólogos maiores.

7.3.5. Comportamento de pasta

O comportamento de pasta do amido de *M. jalapa*, é apresentado na Fig. 7.7. O tamanho dos grânulos representa um parâmetro importante para a funcionalidade de amido, sendo que pequenos grânulos de amido de trigo apresentaram temperaturas gelatinização ligeiramente mais elevadas e menor entalpia de gelatinização (CHIOTELLI; MESTE, 2002).

Kaur et al (KAUR et al., 2007) fracionaram grânulos de amido de batata em tamanhos pequenos, médios e grandes, com intervalos de diâmetro 1–20, 20–40, e 40–65 µm, respectivamente. Estes autores observaram que as propriedades de pasta tais como pico e viscosidades finais foram inferiores para pequenos grânulos, enquanto que as temperaturas de pico da viscosidade foram menores para grânulos grandes.

Zhang et al (2013) estudaram diferentes cultivares de arroz e encontraram temperatura de pasta elevada (87 °C) e pico de baixa viscosidade (1465 cP), bem como baixo volume de inchaço e poder de inchamento, que os autores atribuíram ao pequeno tamanho dos grânulos de amido.

Como mostrado na Fig. 7.7 e na Tabela 7.4, o amido de *M. jalapa* apresentou um perfil do RVA com uma relativa maior temperatura de pasta (76,4 °C), ausência de pico pronunciado da viscosidade, alem de estabilidade de cozimento durante a análise. Este amido também teve uma alta tendência à retrogradação, pois o valor da viscosidade final foi mais elevado durante todas as análises.

Figura 7. 7: Perfil da viscosidade em função da temperatura e tempo do amido de *M. jalapa.*



Tabela 7. 4: Propriedades de pasta do amido de *M. jalapa*.

Descrição	Tempo (min)	Viscosidade (cP)	Temperatura (°C)
Formação de pasta	5,4	23,5±2,5	76,4
Pico	12,1	1,016±23,0	94,9
Quebra	14,7	1,000±4,0	88,0
Final	23,0	1,309±25,5	50,0

Da viscoamilografia, alguns pontos importantes devem ser considerados; principalmente a temperatura de pasta, que se relaciona com o primeiro aumento perceptível da viscosidade, o pico de viscosidade, o valor da viscosidade a 95 °C, a viscosidade depois de manter a 95 °C, a viscosidade a 50 °C e a viscosidade depois de manter em 50 °C. Os cálculos relativos a alguns outros índices também devem ser incluídos, como a desagregação (viscosidade da pasta quente/pico de viscosidade), quebra (pasta de frio viscosidade/viscosidade de pico), quebra total (viscosidade da pasta fria/viscosidade da pasta quente) e retrogadação, que é calculado dividindo-se a diferença entre a viscosidade de pico e a viscosidade a quente por a diferença entre a viscosidade da pasta fria e viscosidade da pasta quente (LEELAVATHI et al., 1987; DEFFENBAUGH; WALKER, 1989). Leelavathi et al (LEELAVATHI et al., 1987) relataram que retrogradação durante a quebra é largamente associada com amilase solúvel e DEFFENBAUGH; WALKER, (1989), analisando amidos regulares e de alto teor de amilose de milho, sugeriram que a fração de amilose parecia ser sensível à exposição prolongada a elevada tensão de corte durante a análise RVA, o que resulta em baixa quebra.

7.4 CONCLUSÃO

Foi possível extrair e purificar amido de *M. jalapa* em escala de laboratório com 0,8% de proteína pelo procedimento convencional alcalino, obtendo grânulos de amido pequenos e homogêneos, e que apresentam um perfil de RVA com relativamente elevada temperatura de pasta, uma elevada estabilidade durante o cozimento e tendência à retrogradação. A análise térmica mostrou típicos estágios de perda de massa (TG) e gelatinização (DSC), tendo temperatura e entalpia de gelatinização de 80 °C e 5,62 J g⁻¹, respectivamente. O pequeno diâmetro do amido de *M. jalapa* (cerca de 1 μ m), pode ser adequado para utilização na indústria cosmética e farmacêutica atribuída a sua alta capacidade de adsorção. Também na indústria alimentar como agente emulsificante, encapsulante de sabores, nutrientes, essências e outras substâncias.

- ANDRADE, M. M. P.; OLIVEIRA, C.S. DE; COLMAN, T. A. D.; COSTA, F. J. O. G.; SCHNITZLER, E. Effects of heat-moisture treatment on organic cassava starch-Thermal, rheological and structural study. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 115, p. 2115–2122, 2014.
- BOLLE, M. F. DE; EGGERMONT, K.; DUNCAN, R. E. et al. Cloning and characterization of two cDNA clones encoding seed-specific antimicrobial peptides from Mirabilis jalapa L. Plant Molecular Biology, v. 28, n. 4, p. 713–721, 1995.
- BOLOGNESI, A.; POLITO, L.; LUBELLI, C. et al. Ribosome-inactivating and Adenine
 Polynucleotide Glycosylase Activities in Mirabilis jalapa L. Tissues.
 TheJournal of Biological Chemistry, v. 277, n. 19, p. 13709–13716, 2002.
- CAMMUE, B. P. .; BOLLE, M. F. . DE; TERRAS, F. R. . et al. Isolation and characterization of a novel class of plant antimicrobial peptides from Mirabilis jalapa L. seeds. The Journal of Biological Chemistry, v. 267, n. 2228-2233, 1992.
- CHEETHAM, N. W. H.; TAO, L. Variation in crystalline type with amylose content in maize starch granules: an X-ray powder diffraction study. Carbohydrate Polymers1, v. 36, p. 277–284, 1998.
- CHEN, Z.; SCHOLS, H. A.; VORAGEN, A. G. J. Starch Granule Size Strongly Determines Starch Noodle Processing and Noodle Quality. Journal of Food Science, v. 68, n. 5, p. 1584–1589, 2003.
- CHIOTELLI, E.; MESTE, M. L. Effect of small and large wheat starch granules on thermo mechanical behavior of starch. **Cereal Chemistry**, v. 79, p. 286–293, 2002.

- CHOI, H.; KIM, W.; SHIN, M. Properties of Korean Amaranth Starch Compared to Waxy Millet and Waxy Sorghum Starches. **Starch/Stärke**, v. 56, p. 469–477, 2004.
- COLMAN, D. T. A.; DEMIATE, I. M.; SCHNITZLER, E. The effect of microwave radiation on some thermal , rheological and structural properties of cassava starch. **J Therm Anal Calorim**, v. 115, p. 2245–2252, 2014.
- DEFFENBAUGH, L.; WALKER, C. E. Comparison of starch pasting properties in the Brabender viscoamylograph and the Rapid Visco-Analyzer. **Cereal Chemistry**, v. 66, n. 6, p. 493–499, 1989.
- JEROEN, J. G. VAN S.; TOURNOIS, H.; WIT, D. DE; VLIEGENTHART, JOHANNES F.G. Short-range structure in (partially) crystalline potato starch determined with attenuated total reflectance Fourier-transform IR spectroscopy. Carbohydrate Research, v. 279, n. 27, p. 201–214, 1995.
- KAUR, L.; SINGH, J.; MCCARTHY, O. J.; SINGH, H. Physico-chemical, rheological and structural properties of fractionated potato starches. Journal of Food Engineering, v. 82, p. 383–394, 2007.
- KUSAMBA, C.; BYAMANA, K.; MBUYI, W. M. Antibacterial activity of Mirabilis jalapa seed powder. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 35, p. 197–199, 1991.
- LEELAVATHI, K.; INDRANI, D.; SIDHU, J. S. Amylograph pasting behavior of cereal and tuber starches. **Starch/Stärke**, v. 39, p. 378–381, 1987.
- MAHMOOD, T.; TURNERA, M. A.; STODDARDB, F. L. Comparison of Methods for Colorimetric Amylose Determination in Cereal Grains. Starch/Stärke, v. 59, p. 357–365, 2007.
- OLIVEIRA, C.S; ANDRADE, M. M. .; COLMAN, T. A. .; COSTA, F. J. O. .; SCHNITZLER, E. Thermal, structural and rheological behaviour of native and modified waxy corn starch with hydrochloric acid at different temperatures. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 115, p. 13–18, 2014.

- OLIVEIRA, R. R. L. DE; ALBUQUERQUE, D. A. C.; CRUZ, T. G. S. Measurement of the Nanoscale Roughness by Atomic Force Microscopy: Basic Principles and Applications. In: V. Bellito (Ed.); Atomic Force Microscopy Imaging, Measuring and Manipulating Surfaces at the Atomic Scale. p.29, 2012.
 São Paulo: InTech. Disponível em: <www.intechopen.com>. .
- OSAKO, S.; NAGASIMA, N.; ISHIDA, H.; OKADA, S. Characterization of Quinoa Starch and Its Pasting Properties. Journal for the Integrated Study of Dietary Habits, v. 20, n. 4, p. 294–299, 2010.
- PRASAD, B. D.; JHA, S.; CHATTOO, B. B. Plant Science Transgenic indica rice expressing Mirabilis jalapa antimicrobial protein (Mj-AMP2) shows enhanced resistance to the rice blast fungus Magnaporthe oryzae. Plant Science, v. 175, p. 364–371, 2008.
- QIAN, J. Y.; MANFRED, K. Characterization of Amaranthus cruentus and Chenopodium quinoa Starch. Starch/Stärke, v. 114, n. 1997, p. 116–120, 1999.
- RAYNER, M.; TIMGREN, A.; SJÖÖ, M.; DEJMEK, P. Quinoa starch granules: a candidate for stabilising food-grade Pickering emulsions. Journal of the science of food and agriculture, v. 92, n. 9, p. 1841–7, 2012. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22318925>...
- RIVAS-GONZÁLEZ, M.; MÉNDEZ-MONTEALVO, M. C. G.; SÁNCHEZ-RIVERA, M. M.; NÚÑEZ-SANTIAGO, M. C.; BELLO-PÉREZ, LUIS A. Caracterización morfológica, molecular y fisicoquímica del almidón oxidado y lintnerizado. Agrociencia, v. 42, p. 487 – 497, 2008.
- SÁNCHEZ-HERNÁNDEZ, L.; SOLORZA-FERIA, J.; MÉNDEZ-MONTEALVO, G.; PAREDES-LÓPEZ, O.; BELLO-PÉREZ, L A. Isolation and Partial Characterization of Okenia (Okenia hypogaea) Starch. Starch Stärke, v. 54, p. 193–197, 2002.

- SINGH, N.; KAUR, L. Morphological, thermal, rheological and retrogradation properties of potato starch fractions varying in granule size. Journal of the Science of Food and Agriculture, v. 84, p. 1241–1252, 2004.
- SMITS, A. L. M.; RUHNAU, F. C.; VLIEGENTHART, JOHANNES F G; SOEST, J. J.
 G. VAN. Ageing of starch based systems as observed with FT-IR and solid state NMR spectroscopy. Starch/Stärke, v. 50, n. 11-12, p. 478–483, 1998.
- SOEST, J. J. G. VAN; TOURNOIS, H.; WIT, D. DE; VLIEGENTHART, JOHANNES F
 G. Short-range structure in (partially) crystalline potato starch determined with attenuated total reflectance Fourier-transform IR spectroscopy.
 Carbohydrate Research, v. 279, p. 201–214, 1995.
- TANG, H.; WATANABE, K.; MITSUNAGA, T. Characterization of storage starches from quinoa , barley and adzuki seeds. Carbohydrate Polymers, v. 49, n. 1, p. 13–22, 2002.
- ZHANG, C.; ZHU, L.; SHAO, K.; GU, M.; LIU, Q. Toward underlying reasons for rice starches having low viscosity and high amylose: physiochemical and structural characteristics. Journal of the Science of Food and Agriculture, v. 93, p. 1543–1551, 2013.

CAPÍTULO 8

CONSIDERAÇÕES FINAIS

8.1 CONCLUSÕES FINAIS

Foram determinadas as isotermas de adsorção e o calor isostérico de grãos de quinoa das variedades Blanca de Juli e Pasankalla, verificando que ambas as variedades possuem comportamento distinto. Do mesmo modo, as isotermas de adsorção e calor isostérico do amido de quinoa da variedade Blanca de Juli apresentou maior capacidade de adsorção para uma mesma atividade de água comparada com amidos de outras fontes botânicas. Estas informações fornecem parâmetros importantes nos processos de armazenamento, transporte, processamento e comercialização destes produtos.

Nos estudos de transferência de massa durante a hidratação dos grãos de quinoa das variedades Salcedo Inia e Blanca de Juli o modelo da segunda lei de Fick se mostrou adequado, permitindo determinar o coeficiente efetivo de difusão e a energia de ativação. Esta informação permitiu determinar o tempo adequado de hidratação para a extração do amido, germe e fibra pelo processo de moagem úmida.

Os amidos extraídos foram caracterizados quanto as suas propriedades físicas, químicas e térmicas. Estes mostraram características únicas, principalmente pelo tamanho do grânulo das três fontes botânicas. Estes amidos podem ser utilizados em diversas aplicações nas indústrias alimentar, química, farmacêutica, têxtil e outras. Como resultado amplia-se as possibilidades de maior demanda destes produtos, incentivando seu cultivo, sua industrialização, abertura de novas matérias primas para pesquisas, inclusive na aplicação de polímeros naturais ao nível nanométrico.
8.2 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com os resultados dos trabalhos realizados nesta pesquisa e as amplas possibilidades de industrialização e comercialização dos grãos e seus componentes, outros trabalhos devem ser realizados, entre estes:

- a) Aperfeiçoar os processos de extração de amido, germe, proteína e fibra mediante moagem úmida ou outro método para os três grãos estudados.
- b) Caracterização física, química e térmica do germe (rico em ácidos graxos e proteínas) e óleo da quinoa e cañihua.
- c) Estudos do comportamento reológicos dos géis dos amidos para explorar sua utilização como agentes espessantes, colas, adesivos, etc.
- d) Realizar trabalhos de aplicações alimentícias do amido de *M. jalapa*, pois este grão não é consumido pelo ser humano.
- e) Estudar métodos de obtenção de amidos modificados desses produtos.
- Realizar testes de formulações utilizando os amidos obtidos, entre outros estudos de interesse da área.