



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA



Efeito de diferentes sais nas propriedades de géis à base de amido de pinhão

Autor: Camila Iserhardt da Silva

Orientador: Jordana Corralo Spada

Porto Alegre, julho de 19

Sumário

Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
1 Introdução	1
1.1 Objetivos	2
1.1.1 Objetivo Geral	2
1.1.2 Objetivos Específicos	2
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Amido	3
2.1.1 Fonte e estrutura	3
2.1.2 Processo de gelatinização e retrogradação do amido	5
2.1.3 Propriedades funcionais	7
2.1.4 Efeitos dos sais na gelatinização do amido	12
2.2 Pinhão	15
2.2.1 Amido de pinhão	16
3 Materiais e Métodos	18
3.1 Materiais	18
3.2 Extração do amido	18
3.3 Gelatinização do Amido	19
3.4 Textura dos géis de amido	19
3.5 Viscosidade dos géis de amido	20
3.6 Estabilidade ao congelamento e descongelamento	20
3.7 Análise Estatística	20
4 Resultados e Discussão	21
4.1 Textura	21
4.2 Viscosidade	23
4.3 Estabilidade ao congelamento e descongelamento	25
Conclusões e Trabalhos futuros	28
Referências	30

Agradecimentos

Aos meus pais e irmãos, por sempre priorizarem a minha educação e não medirem esforços para me proporcionar o melhor e por me incentivarem durante toda a minha trajetória acadêmica.

Aos meus amigos, por tornarem os anos de faculdade mais fáceis e divertidos, por todo o auxílio e parceria durante todo esse tempo.

A professora Jordana Corralo Spada pela orientação durante o trabalho, pelo auxílio tanto durante a realização dos experimentos quanto durante a escrita do trabalho, pela disponibilidade em sanar os meus questionamentos e por todo o conhecimento compartilhado.

Agradeço aos laboratórios LATEPA, LATEM e LAPFA pela disponibilização do espaço físico e dos equipamentos para a realização desse trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Química da UFRGS e todos os seus professores por me ensinarem o que é ser uma engenheira química.

Resumo

Fontes de amido não convencionais têm sido estudadas a fim de verificar se elas apresentam propriedades desejáveis pela indústria alimentícia compatíveis com os amidos de fontes convencionais. Dentre elas, destaca-se o amido de pinhão, semente da *Araucária angustifolia*, árvore nativa das regiões sul e sudeste do Brasil, Argentina, Chile e Paraguai. A semente do pinhão é considerada uma fonte de amido por possuir 36% desse componente. Apresenta também baixo teor de proteínas (3,6%) e lipídeos (1,3%). Como o sal é um dos principais ingredientes utilizados na indústria de alimentos, é importante entender como a sua adição afeta as propriedades funcionais de alimentos à base de amido. Assim, o objetivo desse trabalho foi entender a influência que a adição de sais como NaCl e KCl exercem sobre algumas propriedades funcionais de géis preparados à base de amido de pinhão. Neste estudo os géis contendo 2% e 5% de amido foram analisados quanto às suas propriedades funcionais como textura, viscosidade e a estabilidade frente a ciclos de congelamento e descongelamento. Os parâmetros de textura, dureza, coesividade e gomosidade não foram afetados de maneira significativa pela adição de sal. Diferentemente da textura, a adição de NaCl e KCl reduziu significativamente a viscosidade dos géis de amido de pinhão em ambas as concentrações estudadas (0,5 M e 1 M), provavelmente devido a menor concentração de amido utilizada na confecção dos géis. Quanto à estabilidade aos ciclos de congelamento e descongelamento, medida pelo percentual de sinérese, foi verificado um comportamento complexo; a concentração de 0,5 M de NaCl reduziu significativamente a sinérese dos géis de amido de pinhão, enquanto que a concentração 1 M de NaCl aumentou a sinérese desses géis. Quando os géis de amido de pinhão foram formados com adição de KCl, a estabilidade desses géis foi estatisticamente igual ao controle (amostra sem sal) em ambas as concentrações estudadas (0,5 M e 1 M).

Lista de Figuras

Figura 1: (a) Representação da estrutura da amilose (b) Representação da estrutura da amilopectina.	4
Figura 2: Curva de força versus tempo obtida em um texturômetro.	8
Figura 3: Viscosímetro Rotacional de Cilindros Coaxiais.	10
Figura 4: Série de Hofmeister.	12
Figura 5: Representação esquemática do efeito de <i>structure maker</i> e <i>structure breaker</i> de íons na água.	14
Figura 6: Fluxograma da extração de amido de pinhão.	19
Figura 7: Viscosidade dos géis de amido de pinhão na concentração de 2% com 0,5 e 1 M de NaCl e KCl e sem a adição de sal (controle).	24
Figura 8: Sinérese dos géis de amido de pinhão sem e com a adição de NaCl e KCl após 4 ciclos de congelamento e descongelamento.	25

Lista de Tabelas

Tabela 1: Viscosidade máxima de pasta obtida em analisador rápido de viscosidade de diferentes amidos nativos (8% em massa).....	10
Tabela 2: Composição físico-química (g/100g) do pinhão cru.....	16
Tabela 3: Propriedades de textura dos géis de amido de pinhão com e sem sais.	21

1 Introdução

O amido é um polissacarídeo constituído de amilose e amilopectina e é responsável pelo fornecimento de cerca de 75% das calorias relacionadas ao consumo humano no mundo. É muito utilizado na indústria alimentícia como fonte nutricional ou como agente espessante, geleificante, estabilizante, emulsificante, encapsulante ou substituto de gordura. Fontes convencionais de amido são milho, trigo, arroz, batata e mandioca. Recentemente, fontes de amido não convencionais têm sido estudadas a fim de verificar se elas apresentam propriedades desejáveis pela indústria alimentícia compatíveis ou melhores que aquelas apresentadas pelos amidos convencionais. Dentre essas propriedades podemos citar o poder texturizante, a ausência de sinérese, transparência e a resistência térmica.

Neste cenário, uma opção de fonte não convencional de amido é o pinhão, que possui aproximadamente 36% desse componente em base úmida. O pinhão é a semente da *Araucária angustifolia*, árvore nativa das regiões sul e sudeste do Brasil, Argentina, Chile e Paraguai e que foi muito explorada pela qualidade de sua madeira a ponto de ser incluída na Lista Oficial das Espécies da Flora Brasileira Ameaçadas de Extinção (Portaria nº37 de 3 de abril 1992) do IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente). Para garantir a preservação das espécies ameaçadas de extinção, o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) criou uma resolução (Resolução nº 271 de 24 de maio de 2001) proibindo o corte e a exploração das espécies que constam nesta lista oficial. Visando auxiliar a preservação e uso sustentável dessa espécie, novas aplicações para o pinhão e seu amido são necessárias. No entanto, poucos ainda são os estudos sobre as características, propriedades e aplicações do amido de pinhão.

Quando o amido é utilizado como espessante em alimentos como sopas, caldos, molhos de carne, sobremesas e pudins, necessita-se de uma alta viscosidade e poder espessante. Para tanto, é necessário que ocorra o aquecimento do amido, visto que os grânulos não se solubilizam em água fria. Quando grânulos de amido são aquecidos em solução aquosa ocorre a ruptura da ordem molecular dentro do grânulo e, após resfriamento, a formação de um gel firme e viscoelástico. O processo de aquecimento da suspensão de amido é conhecido como gelatinização.

Os efeitos de sais no amido já foram estudados por diversas técnicas, como por exemplo, microscopia ótica, calorimetria diferencial de varredura, análise reológica e propriedades dielétricas, mostrando que os sais apresentam um efeito complexo na gelatinização do amido. Assim, são necessários mais estudos para um melhor entendimento e avaliação do comportamento de géis de amido em soluções salinas.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a influência que a adição de determinados sais exerce sobre algumas propriedades funcionais de géis à base de amido de pinhão. Para tal, os sais estudados foram o cloreto de sódio e o cloreto de potássio; as propriedades analisadas foram: textura, viscosidade e estabilidade aos ciclos de congelamento e descongelamento, relacionadas à qualidade do gel.

1.1.2 Objetivos Específicos

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

- i) Verificar a textura dos géis de amido de pinhão com e sem adição de sais através dos parâmetros de dureza, coesividade e gomosidade.
- ii) verificar a viscosidade de géis de amido de pinhão com e sem adição de sais através de um viscosímetro rotacional.
- iii) verificar a estabilidade dos géis de amido de pinhão com e sem adição de sais através do teste dos ciclos de congelamento e descongelamento.

2 Revisão Bibliográfica

No presente capítulo será abordada uma breve revisão sobre o amido, com destaque para a influência dos sais nas suas propriedades, além de uma abordagem a respeito do pinhão e seu amido.

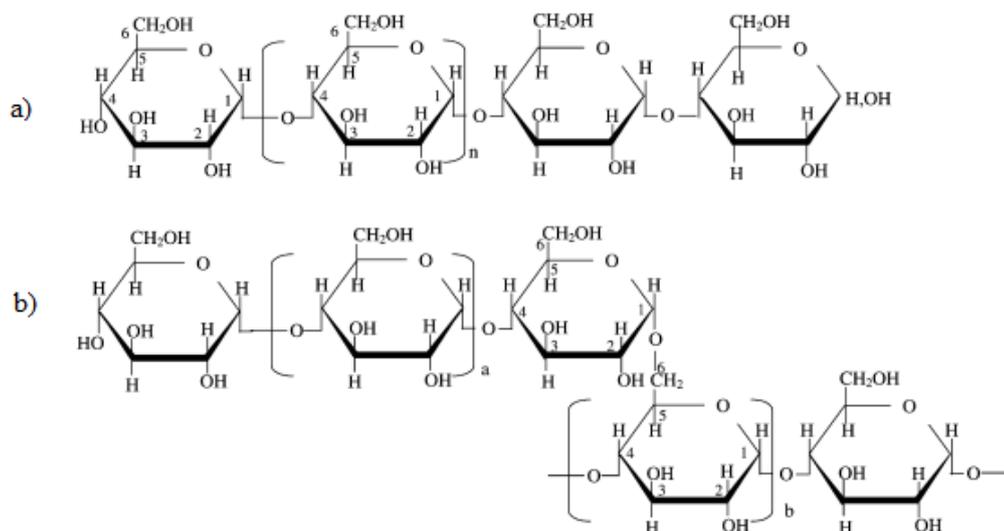
2.1 Amido

2.1.1 Fonte e estrutura

O amido é um polissacarídeo encontrado principalmente em raízes e sementes e é responsável pelo fornecimento de cerca de 75% das calorias de consumo humano no mundo. É um pó fino, sem sabor e sem odor que ocorre em partículas denominadas grânulos. As principais fontes dos amidos comerciais são milho, trigo, arroz, batata e mandioca (FENNEMA, 2010).

O amido é composto por dois polímeros: amilose e amilopectina. A amilose é uma molécula de cadeia linear composta de unidades de D-glucose unidas por ligações α (1 \rightarrow 4) com massa molecular de aproximadamente 10^6 Da. Já a amilopectina é uma molécula altamente ramificada, também composta de unidades de D-glucose, porém estas são unidas por algumas ligações α (1 \rightarrow 6) além das ligações α (1 \rightarrow 4) e a massa molecular dela é mais elevada, cerca de 10^8 Da (BULEÓN et al., 1998; MUA e JACKSON, 1997). Na Figura 1 estão esquematizadas as estruturas da amilose e amilopectina.

Figura 1: (a) Representação da estrutura da amilose (b) Representação da estrutura da amilopectina.



Fonte: TESTER et al. (2004)

As proporções em que essas estruturas aparecem variam de acordo com a fonte do amido, cultivar e grau de maturidade das plantas - em geral a quantidade é de 20 a 35% de amilose e 65 a 80% de amilopectina. Porém, também existem amidos compostos somente por amilopectina (os denominados amidos cerosos), ou com altas concentrações de amilose, variando entre 50 a 70 % (FENNEMA, 2010; TESTER et al., 2004).

Os grânulos de amido são compostos de zonas amorfas e cristalinas alternadas. A região amorfa do grânulo é formada pela amilose e pelas ramificações da amilopectina. A região cristalina tem origem na parte linear das moléculas de amilopectina, que formam estruturas helicoidais duplas ligadas por pontes de hidrogênio. As zonas cristalinas são as responsáveis por manter a estrutura do grânulo e controlar o comportamento do amido na água (PEREIRA, 2001; SOUZA e ANDRADE, 2000).

A cristalinidade do amido é dada predominantemente pelas moléculas de amilopectina, que mostram padrões de difração de raios X do tipo A (monocíclico) para amidos de cereais, do tipo B (hexagonal) para amidos de tubérculos e raízes, ou ainda do tipo C (misto) para amidos de leguminosas. O padrão de difração do tipo C é uma combinação dos tipos A e B. Geralmente, a quantidade de material cristalino no amido varia de 15 a 45% (DENARDIN e SILVA, 2009; HOOVER et al., 2010).

Os grânulos de amido apresentam birrefringência devido ao alto grau de orientação molecular interna. A birrefringência ocorre quando um raio de luz se decompõe em dois ao passar por um material cristalino. Isso acontece se o material cristalino for anisotrópico, ou seja, apresentar diferentes características em diferentes direções. Quando observados sob luz polarizada, os grânulos de amido apresentam um modelo de “cruz de Malta”, característico da anisotropia radial em que as moléculas de amilose e amilopectina estão organizadas. O centro dessa cruz de Malta é tido como o ponto de origem do crescimento do grânulo (DENARDIN e SILVA, 2009; RATNAYAKE e JACKSON, 2008).

2.1.2 Processo de gelatinização e retrogradação do amido

Quando grânulos de amido em suspensão aquosa são aquecidos acima de determinada temperatura ocorre o processo denominado gelatinização. Esse processo é caracterizado pela ruptura da ordem molecular dentro do grânulo, que pode ser evidenciada pelo inchaço irreversível do grânulo, perda de birrefringência e perda de cristalinidade (SOUZA e ANDRADE, 2000; THYS, 2009; ZIEGLER et al., 1993).

Apesar de ser constituído de polímeros hidrofílicos, o amido é insolúvel em água fria devido a estrutura semicristalina do grânulo; entretanto, ele pode absorver água de modo reversível, isto é, inchando ligeiramente, mas voltando ao tamanho original ao secar. A gelatinização ocorre quando, devido ao aquecimento, o inchaço é tão grande que leva à ruptura desses grânulos (ELIASSON, 2017; FENNEMA, 2010).

Durante a expansão dos grânulos, além da absorção da água ocorre a lixiviação de partículas da fase intergranular para a fase aquosa. A lixiviação é principalmente de amilose, apesar de alguma amilopectina poder lixiviar, dependendo do amido e das condições. A lixiviação da amilose começa em temperaturas menores do que a de gelatinização, pois a amilose é uma molécula menor e está localizada nas partes amorfas, além de atuar como diluente na solução (BEMILLER, 2018; DENARDIN e SILVA, 2009; ELIASSON, 2017).

A gelatinização se inicia com o rompimento das ligações de hidrogênio nas regiões amorfas do grânulo, visto que as ligações são mais fracas nessas regiões. Esse rompimento libera as hidroxilas para reagirem com a água em excesso, ocorrendo a expansão dos grânulos do amido. A água age como plastificante para o grânulo de amido e a sua

quantidade é o principal fator que influencia a temperatura na qual a gelatinização ocorre (ELIASSON, 2017; SINGH et al.,2003; THYS,2009).

A expansão inicial na região amorfa ocorre de maneira radial sendo seguida por uma expansão tangencial. É nesse momento que ocorre a liberação das moléculas de amilopectina do interior do grânulo simultaneamente com a fusão dos cristais. Ao longo do aquecimento, as regiões amorfas aumentam sua mobilidade e passam pela transição do estado vítreo para o elástico; essa transição ocorre logo antes da fusão dos cristais. Com a fusão dos cristais, o padrão de birrefringência desaparece e conseqüentemente a cristalinidade dos grânulos (BEMILLER, 2018; ELIASSON, 2017).

Uma suspensão de amido contém grânulos de diferentes tamanhos e conformações, portanto a gelatinização não ocorre em uma única temperatura, mas sim em uma faixa de temperatura. Essa faixa ocorre com uma variação de 5 a 15 °C que depende da fonte do amido e das condições do meio. A faixa de temperatura de gelatinização se inicia a partir do momento em que se percebe a perda de birrefringência até o ponto em que somente 10% da birrefringência permanece. A perda de birrefringência se inicia no interior do grânulo e evolui para a periferia, além de ocorrer em uma faixa de temperatura mais estreita que a perda de cristalinidade (PARKER e RING, 2001; THYS,2009).

A gelatinização do amido é um processo endotérmico, portanto pode ser caracterizada por calorimetria diferencial de varredura (DSC), que mede tanto a temperatura quanto a entalpia da gelatinização, com os valores de entalpia variando entre 10-20 J/g. Além do DSC, a gelatinização pode ser caracterizada pela perda da birrefringência na microscopia ótica ou ainda pela perda da cristalinidade pela difração de raios X (DRX) (BEMILLER,2018; ELIASSON,2017; THYS,2009).

Após a gelatinização, os grânulos de amido continuam a inchar. O grau de inchamento depende do tipo de amido, mas geralmente os grânulos incham várias vezes o próprio volume antes de colapsar. Ao final da gelatinização ocorre a formação de uma pasta de amido. A pasta de amido é uma goma viscosa constituída de uma fase contínua das moléculas de amilose e/ou amilopectina solubilizadas e uma fase descontínua de grânulos remanescentes, os chamados grânulos fantasmas, e alguns fragmentos. Os grânulos remanescentes são constituídos principalmente da amilopectina que não lixiviou para a fase aquosa (BEMILLER, 2018; ELIASSON, 2017; FENNEMA, 2010).

Essa pasta de amido quente, ao ser resfriada, forma um gel firme e viscoelástico. Como um gel de amido não é um sistema em equilíbrio, ao serem armazenados, esses géis vão se tornando menos solúveis, podendo até mesmo ocorrer a precipitação de algumas moléculas em soluções diluídas. Esse retorno dos géis à insolubilidade é chamado de retrogradação (BEMILLER, 2018; ELIASSON, 2017).

A retrogradação ocorre, pois, os constituintes poliméricos do amido, amilose e amilopectina, tem tendência a se unirem através de pontes de hidrogênio numa tentativa de cristalização. A retrogradação da amilose ocorre de maneira muito mais rápida do que a da amilopectina, devido às ramificações presentes na molécula de amilopectina (FENNEMA, 2010; THYS2009).

As principais variáveis que influenciam a taxa de retrogradação são: a razão amilose:amilopectina; as estruturas da amilose e amilopectina, que dependem da origem botânica do amido; a temperatura; a concentração de amido e a presença e concentração de outros ingredientes, como sais, por exemplo (BEMILLER, 2018).

O processo de retrogradação pode vir acompanhado de um processo de expulsão de água do gel, conhecido como sinérese. Devido a sinérese é importante compreender o comportamento dos géis quando expostos a ciclos de congelamento e descongelamento, uma vez que, na indústria alimentícia, a liberação de água é prejudicial para a qualidade dos produtos que necessitam de refrigeração ou congelamento (THYS,2009).

2.1.3 Propriedades funcionais

O amido tem sido muito utilizado pela indústria alimentícia como fonte nutricional e melhorador de propriedades físico-químicas, sendo aplicado para alterar ou controlar diversas características, como textura, aparência, umidade, consistência e estabilidade no armazenamento (vida útil). A seguir serão explicadas algumas propriedades importantes como textura, viscosidade e estabilidade, as quais são objeto de estudo do presente trabalho.

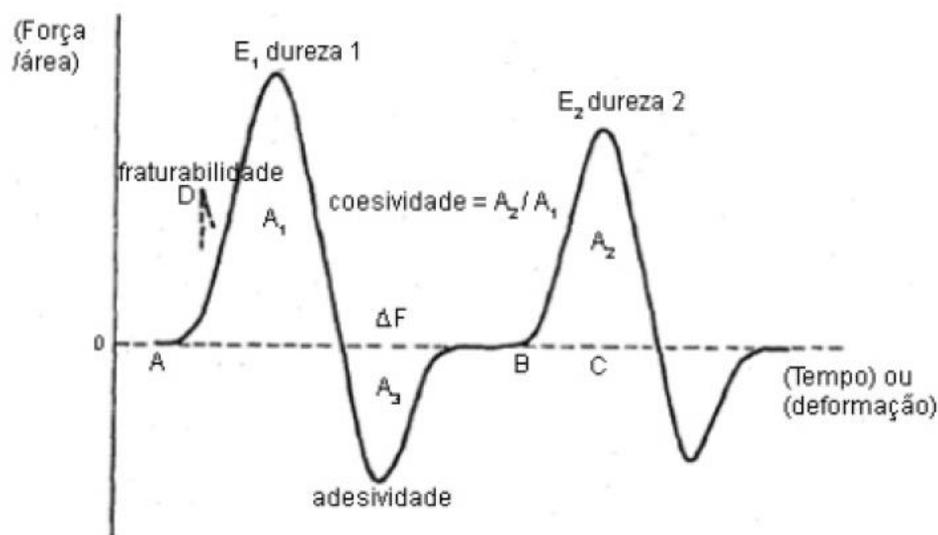
a) Textura

A textura é um dos principais fatores de qualidade em alimentos, porém ainda não há um consenso sobre uma definição inteiramente satisfatória. Entretanto, pode-se dizer com alto grau de certeza que a textura do alimento representa um grupo de propriedades físicas

que derivam da sua estrutura. A textura também pode ser entendida como a resposta primária dos sentidos táteis aos estímulos físicos que resultam do contato entre alguma parte do corpo e o alimento (BOURNE, 2002).

Um dos principais métodos utilizados para análise da textura em alimentos é a Análise de Perfil de Textura (TPA) realizada em equipamentos conhecidos como texturômetros. Esse método consiste na compressão e descompressão da amostra por duas vezes, em um movimento que simula a mastigação. O método TPA fornece uma curva de força *versus* tempo, conforme a Figura 2, da qual é possível obter valores de parâmetros de textura como fraturabilidade, dureza, coesividade, adesividade, mastigabilidade e gomosidade (BOURNE, 2002).

Figura 2: Curva de força versus tempo obtida em um texturômetro.



Fonte: Adaptada de BOURNE (2002)

A dureza é definida como a força necessária para que determinada deformação de um produto seja obtida. Na Figura 2, a dureza é representada através da altura do pico positivo da primeira compressão. A primeira compressão é representada entre os pontos A e B. A coesividade pode ser definida como a força das ligações internas de um produto. Graficamente é obtida pela razão entre a área positiva do pico referente à primeira compressão (A_1) e a área positiva do pico referente à segunda compressão (A_2) (BOURNE, 2002; SZCZESNIAK, 1963).

A gomosidade representa a energia requerida para desintegrar um alimento semissólido ao ponto ideal para a deglutição; é um parâmetro secundário obtido através da dureza *versus* a coesividade (BOURNE,2002; SZCZESNIAK,1963).

b) Viscosidade

Na indústria alimentícia, a viscosidade tem efeito direto sobre a qualidade do produto. A viscosidade é definida como a resistência de um fluido ao escoamento e pode ser definida a partir da Equação 1, onde μ é a viscosidade dinâmica (Pa.s), τ é a tensão de cisalhamento (Pa) e $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação (s^{-1}).

$$\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1)$$

A Equação 1 é utilizada para descrever o comportamento de fluidos Newtonianos, ou seja, fluidos que apresentam a tensão de cisalhamento proporcional à taxa de deformação. Água e bebidas à base de água como chá, café e cerveja são alguns exemplos de fluidos newtonianos. Porém, a maioria dos alimentos fluidos apresentam um comportamento não-newtoniano (BOURNE, 2002).

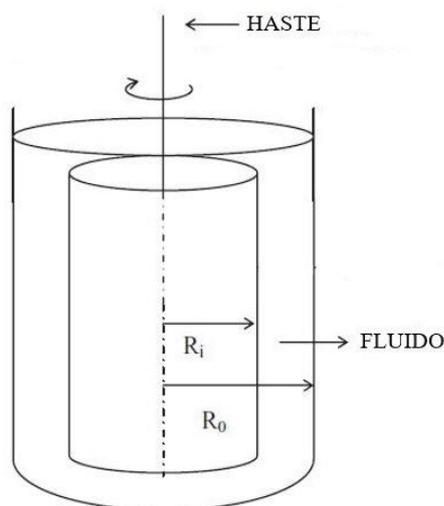
Na viscosidade de um gel de amido geralmente a tensão de cisalhamento não aumenta linearmente com o aumento taxa de deformação. O gel de amido é considerado tixotrópico, ou seja, apresenta diminuição da viscosidade com o tempo ao ser submetido a uma taxa de deformação constante. Além disso, a viscosidade de uma pasta de amido aumenta com a concentração de amido, porém diminui com o teor de amilose e com a temperatura (AI e JANE, 2015).

A viscosidade de géis de amido pode ser medida utilizando um viscosímetro ou um amilógrafo. Os principais tipos de viscosímetros são o de fluxo capilar, orifício, queda de esfera e rotacional, enquanto os principais amilógrafos são o analisador rápido de viscosidade (RVA) e o viscoamilógrafo (Brabender) (AI e JANE, 2015).

Um amilógrafo é um viscosímetro de torção que registra as mudanças na viscosidade enquanto a temperatura é elevada a uma taxa constante, geralmente a viscosidade é registrada em unidades BU (Brabender Unit) ou RVU (Rapid Visco Unit). O viscosímetro rotacional, que foi o equipamento utilizado neste trabalho, é de fácil utilização, mas pode apresentar uma incerteza de cerca de 10%. Esse viscosímetro é composto por dois cilindros coaxiais, um deles contém o fluido que deseja-se medir a viscosidade enquanto o outro fica

suspenso por uma haste. O cilindro suspenso é acionado por um motor e gira até alcançar uma posição de equilíbrio, onde a força na haste é equilibrada apenas pela força viscosa transmitida através do fluido (MORRIS e LANGARI,2016; SAHIN e SUMNU,2006). Na Figura 3 está uma representação esquemática do viscosímetro rotacional.

Figura 3: Viscosímetro Rotacional de Cilindros Coaxiais.



Fonte: Adaptado de SAHIN e SUMNU (2006).

Na Tabela 1 são apresentados valores de viscosidade máxima de pasta e viscosidade final de diversos géis de amidos nativos obtidos através de analisador rápido de viscosidade. Segundo, Ai e Jane (2015) o aumento observado na viscosidade durante o aquecimento é devido, principalmente, à amilopectina, o que pode ser observado ao comparar os valores de viscosidade dos amidos normais com aqueles dos amidos cerosos na Tabela 1.

Tabela 1: Viscosidade máxima de pasta obtida em analisador rápido de viscosidade de diferentes amidos nativos (8% em massa).

Amido	Viscosidade máxima de pasta (mPa.s)	Viscosidade final de pasta (mPa.s)
Milho	1824	2028
Milho ceroso	2460	1200
Arroz	1356	1920
Arroz ceroso	2460	1200
Trigo	1248	1848

Tapioca	2076	1284
Batata	8424	2772

Fonte: Adaptado de AI e JANE (2015)

c) Estabilidade dos ciclos de congelamento e descongelamento

O processo de congelamento seguido de descongelamento causa amolecimento da textura e deterioração da qualidade geral do alimento. No caso de géis de amido, durante o congelamento verifica-se a separação de fases devido à formação de cristais de gelo; após o descongelamento acontece a sinérese, que consiste no fenômeno de expulsão de água da matriz alimentar; indicador da tendência do amido em retrogradar (KARIM et al., 2000; RAHMAN, 1999).

A estabilidade dos géis de amido após exposição a vários ciclos de congelamento e descongelamento é uma característica importante utilizada para avaliar a capacidade do amido de suportar mudanças físicas indesejadas que ocorrem no congelamento e descongelamento. A repetição do ciclo de congelamento e descongelamento aumenta o crescimento do gelo, o que facilita a sinérese (CHAROENREIN et al., 2008).

Os métodos utilizados para medida da sinérese se dividem em quatro grupos: centrifugação, filtração a vácuo, gotejamento gravimétrico e medida do diâmetro da água liberada do gel. A centrifugação é o método mais simples e mais utilizado, consiste na pesagem da água exsudada do gel após a centrifugação em velocidades que variam de 1000 a 8000g. Porém, esses resultados podem levar a conclusões incorretas, pois alguns géis de amido podem reabsorver o líquido separado após um curto período de tempo em repouso (CHAROENREIN et al., 2008).

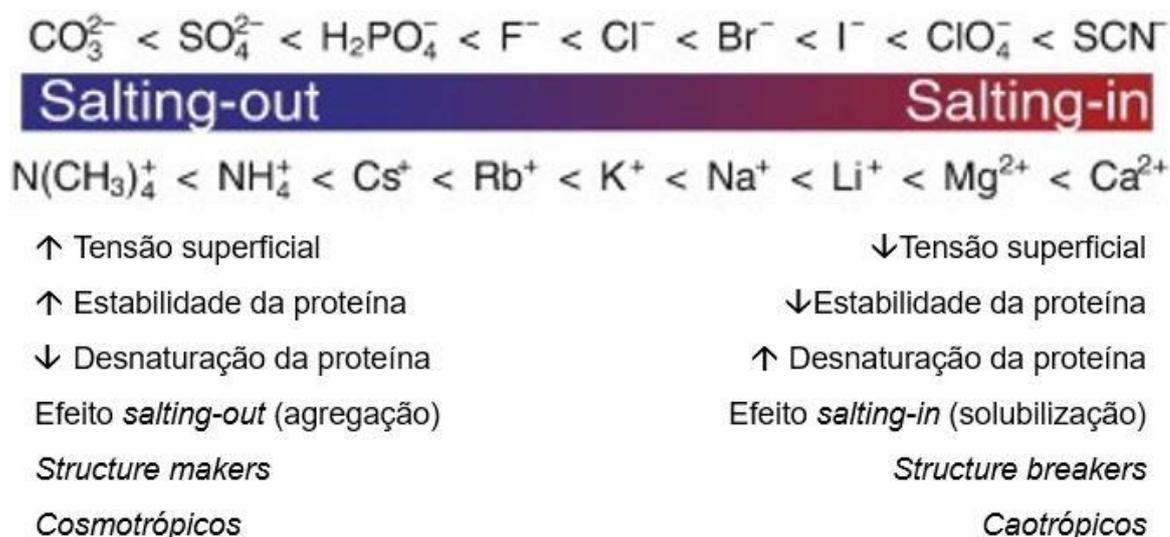
O método da filtração a vácuo ocorre através da filtração das amostras sobre papel filtro tendo um peso constante sobre as amostras. A sinérese é então calculada como a porcentagem de perda de água baseada no teor inicial de água do gel. O método do gotejamento gravimétrico consiste em colocar o gel de amido descongelado em um funil de vidro por 2h, permitindo assim que a água goteje por gravidade. O último método compara o diâmetro formado pelo contato de um papel filtro com a amostra que passou pelo ciclo de congelamento-descongelamento após um determinado tempo com o diâmetro inicial da amostra (CHAROENREIN et al., 2008).

Os métodos de filtração a vácuo, gotejamento gravimétrico e diferenças de diâmetro podem, em parte, prevenir o problema da reabsorção da água expelida, porém esses métodos contêm etapas complicadas ou que exigem elevado tempo de execução, além de gerarem resultados imprecisos caso as condições da medição não sejam bem controladas (CHAROENREIN et al., 2008).

2.1.4 Efeitos dos sais na gelatinização do amido

De acordo com Jane (1993) o efeito de sais na gelatinização do amido segue a Série de Hofmeister. A Série de Hofmeister foi criada em 1888 por Franz Hofmeister a partir da observação de que alguns íons possuem a habilidade de alterar a solubilidade de proteínas em soluções aquosas. A concentração iônica na qual ocorria a precipitação das proteínas variou de íon para íon (SANTOS, 2012; ZHANG E CREMER, 2006). A ordem dos íons nesta série pode ser vista na Figura 44.

Figura 4: Série de Hofmeister.



Fonte: Adaptado de SCHWIERZ et al., 2016

Diversos outros fenômenos seguem a Série de Hofmeister como, por exemplo, a atividade enzimática (NISHIMURA et al., 1999), crescimento bacteriano (LO NOSTRO et al., 2006), estabilidade de suspensões coloidais (LÓPEZ-LEÓN et al., 2005) e também a estruturação e desnaturação de macromoléculas (ZHANG E CREMER, 2006).

Os íons são divididos em cosmotrópicos e caotrópicos de acordo com sua capacidade de alterar a rede de ligações de hidrogênio da água. Os cosmotrópicos são aqueles que tendem a estruturar as pontes de hidrogênio, sendo conhecidos como *structure makers*,

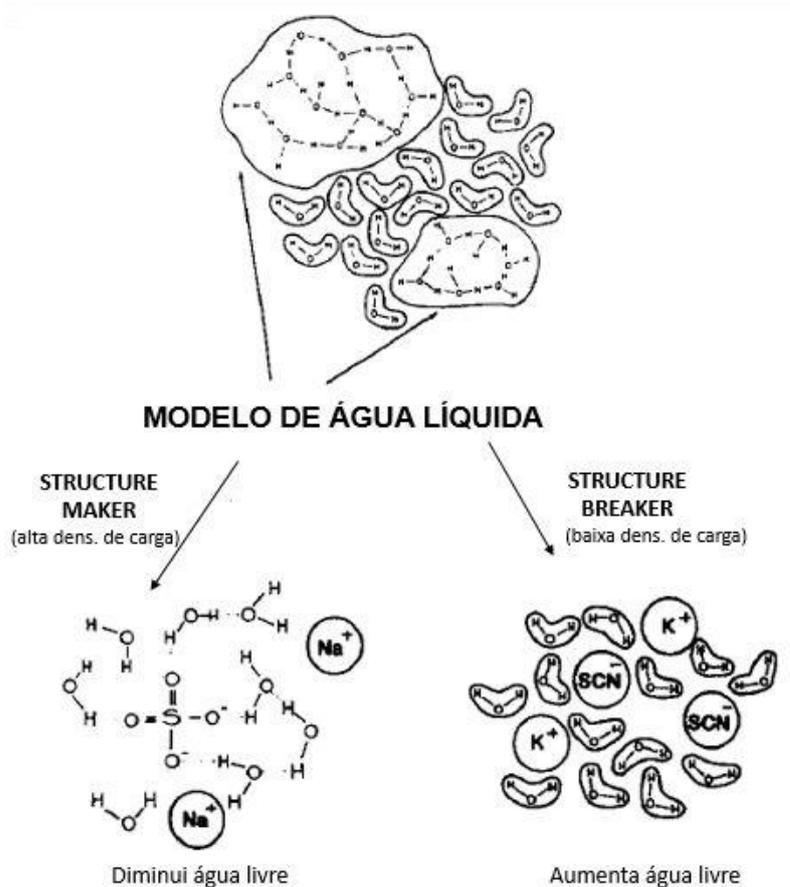
além de serem fortemente hidratados e apresentarem efeitos de *salting-out*, ou seja, predominância de efeitos hidrofóbicos o que tende a diminuir a solubilidade e favorecer a precipitação. Em contrapartida, os íons caotrópicos tendem a desestruturar as pontes de hidrogênio, sendo chamados de *structure breakers* e apresentar efeitos de *salting-in*, causando aumento de solubilidade (SANTOS, 2012; ZHANG E CREMER, 2006).

De acordo com observações experimentais, a gelatinização do amido em soluções salinas é controlada por dois efeitos: a interação eletrostática entre o amido e os íons e os efeitos de *structure makers* e *structure breakers* dos íons na água (AHMAD E WILLIAMS, 1999; JANE, 1993; WANG et al., 2017).

Devido à eletronegatividade natural do amido, os ânions tendem a repelir os grupamentos hidroxila do amido, enquanto os cátions tendem a atraí-los. Tanto a atração como a repulsão são proporcionais às cargas dos íons. A repulsão proveniente dos ânions tende a estabilizar o grânulo e a atração proveniente dos cátions tende a desestabilizá-lo (JANE, 1993).

O efeito de *structure makers* e *structure breakers* dos íons em água pode ser explicado baseado no modelo proposto por Frank e Wen (1957) para a água líquida. O modelo classifica a água líquida como uma mistura formada por moléculas de água unidas através de ligações de hidrogênio e moléculas de água livre. Os íons com elevada densidade de carga, *structure makers*, têm fortes interações eletrostáticas com as moléculas de água livre, reduzindo assim a sua fração de água livre e aumentando a viscosidade da solução. Entretanto, os íons de baixa densidade de carga, *structure breakers*, diminuem a viscosidade da solução aquosa pois quebram as ligações de hidrogênio entre as moléculas da água, aumentando assim a fração de água livre (JANE, 1993). Na Figura 5 está representado o efeito que os íons possuem em soluções aquosas.

Figura 5: Representação esquemática do efeito de *structure maker* e *structure breaker* de íons na água



Fonte: Adaptado de JANE (1993)

Para ânions, o aumento da densidade de carga reduz a fração de água livre e aumenta a repulsão dos grupamentos hidroxila do amido, ambos efeitos geram a estabilização dos grânulos de amido. Já para os cátions, o aumento da densidade de carga também reduz a fração de água livre, porém gera uma maior atração dos grupamentos hidroxila. Esses dois efeitos conflitam entre si, um estabilizando e o outro desestabilizando os grânulos, o que resulta em padrões complexos que dependem da concentração do sal (JANE, 1993).

Diversas técnicas já foram utilizadas para analisar os efeitos de sais no amido. Jane (1993) estudou o efeito da adição de sais na gelatinização do amido de milho através de microscopia ótica. As micrografias mostraram que em soluções de KI e KSCN, a gelatinização iniciou-se pelo hilo central dos grânulos e não variou com a concentração. Em contraste, nas micrografias do amido em soluções de LiCl e CaCl₂, a gelatinização começou na periferia e variou com a concentração do sal.

Ahmad e Willians (1999) utilizaram calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise reológica para analisar o efeito de diversos sais no amido do *Metroxylon sagu*. O aumento da concentração de NaCl, Na₂SO₄ e KCl levou a um aumento da temperatura de gelatinização do amido, efeito contrário ao observado para os sais NaI e KSCN. Quanto à análise reológica, a adição NaI e KSCN tornou a rede de gel mais fraca, diferentemente do NaCl, Na₂SO₄ e KCl que aumentaram a força dos géis.

Wang et al. (2017) analisaram o efeito de diversos sais na estabilidade dos amidos de milho normal e ceroso, concluindo que a adição de sais alterou significativamente os valores de sinérese. Para íons *structure makers* os valores de sinérese foram superiores ao controle, enquanto que para os íons *structure breakers* os valores foram menores do que o do controle, sendo esse comportamento consistente com a série de Hofmeister.

Os estudos reportados na literatura mostram que os sais apresentam um efeito complexo na gelatinização do amido. Assim, são necessários mais estudos para um melhor entendimento e avaliação do comportamento de géis de amido com adição de sais.

2.2 Pinhão

O pinhão é a semente da *Araucária angustifolia*, árvore nativa das regiões Sul e Sudeste do Brasil, Argentina, Chile e Paraguai (BELLO-PÉREZ et al., 2006). Os pinhões apresentam casca marrom avermelhada e uma polpa muito dura quando crua, o que faz com que a semente seja consumida após o cozimento. É uma semente amplamente consumida no Sul do Brasil nos meses de safra, entre abril e agosto.

A Araucária encontra-se hoje sob proteção ambiental devido à sua exploração desenfreada, tanto para fins de extração comercial da madeira como do desmatamento para agricultura. A fim de garantir a reprodução da araucária, assim como o seu consumo sustentável, o Instituto Ambiental do Paraná (IAP) instituiu a Portaria nº 046/2015, que libera a colheita e venda do pinhão somente a partir do dia 1º de abril (PARANÁ, 2015).

Como o amido representa cerca de 36% em peso da semente, o pinhão pode ser considerado uma boa fonte de amido. Além disso, pode também ser considerado fonte de magnésio (Mg) e cobre (Cu), pois as quantidades desses minerais em 100g representam mais de 15% da quantidade diária recomendada para adultos, sendo respectivamente 55mg e 0,26mg. O pinhão apresenta quantidades de proteínas e lipídeos menores do que outras fontes de amido, como o arroz e o feijão. A alta quantidade de fibras alimentares

nas sementes de pinhão torna o inchaço e a gelatinização dos grânulos mais difícil. Apesar de o pinhão ser um alimento de alto teor calórico, sua ingestão produz um baixo índice glicêmico, tendo a glucose como açúcar solúvel predominante na sua composição, e contendo apenas traços de frutose e sacarose (CORDENUNSI et al., 2004). A Tabela 2 apresenta os valores obtidos em base úmida nas análises físico-químicas do pinhão cru.

Tabela 2: Composição físico-química (g/100g) do pinhão cru.

Análise	Composição (g/100g)
Umidade	49,5 ± 0,02
Amido	36,28 ± 0,11
Proteínas	3,57 ± 0,05
Lipídeos	1,26 ± 0,07
Fibras Alimentares Solúveis	0,63 ± 0,13
Fibras Alimentares Insolúveis	4,26 ± 0,20
Resíduo Mineral	1,6 ± 0,01
Açúcares Solúveis	2,43

Fonte: CORDENUNSI et al. (2004)

Apesar de ser uma boa fonte nutricional, o consumo de pinhão é limitado devido à falta de processamento industrial. Assim, novos estudos que viabilizem o seu uso e consumo devem ser incentivados, pois ele representa um produto regional que muitas vezes acaba sendo desperdiçado devido ao armazenamento inadequado, colheita rudimentar ou excesso de produção (DAUDT, 2014).

2.2.1 Amido de pinhão

Poucos ainda são os estudos sobre as características e propriedades do amido de pinhão. Alguns dos principais estudos de isolamento e caracterização do amido de pinhão foram realizados por Wosiacki e Cereda (1985a, 1985b, 1989) e Bello-Pérez et al. (2006).

O pinhão possui duas cascas, que precisam ser removidas para a extração do amido de pinhão. A primeira é a casca externa marrom avermelhada, que representa cerca de 22% do peso do pinhão, já a segunda é uma fina pele que envolve a polpa. A completa remoção dessa pele é essencial para evitar que o amido proveniente dessas sementes apresente coloração acastanhada e desenvolva rapidamente rancidez. A rancidez pode ocorrer

devido às elevadas concentrações de lipídeos e compostos fenólicos contidos na pele (BELLO-PÉREZ et al.,2006).

O rendimento da extração do amido reportado por Bello-Pérez et. al. (2006) foi cerca de 70%, bem diferente dos quase 22% encontrados por Wosiacki e Cereda (1985a). Entretanto, as quantidades de amilose reportadas em ambos estudos foram similares, cerca de 23%, quantidade um pouco menor do que as encontradas em amido de milho. Estudos de microscopia eletrônica de varredura mostraram que os grânulos do amido de pinhão apresentam formatos arredondados ou ovais com tamanhos variando entre 10-25 μm . A superfície desses grânulos é lisa, não apresentando irregularidades.

O amido de pinhão apresenta padrão de cristalinidade do tipo C, que é uma mistura dos tipos A e B encontrados em tubérculos, leguminosas e sementes. Os valores de inchamento dos grânulos de amido de pinhão são relativamente pequenos, variando entre 10 a 25% a 95 °C; ainda assim são valores superiores aos reportados para os grânulos de amido de milho (BELLO-PÉREZ et al.,2006; THYS, 2009; WOSIACKI e CEREDA, 1989).

De acordo com Wosiacki e Cereda (1985b), o amido de pinhão forma um gel firme e opaco, assim como o gel de amido de milho. Segundo Stahl et al. (2007) a redução na porcentagem de transmitância de uma pasta de amido ocorre devido a retrogradação. Thys (2009) comparou a tendência à retrogradação entre esses dois amidos através da porcentagem de transmitância dos géis durante o armazenamento. Observou que o amido de pinhão mostrou menor opacidade (maior porcentagem de transmitância), ou seja, apresentou menor tendência à retrogradação que o amido de milho. A mesma conclusão foi obtida por Bello-Pérez et al. (2006) ao analisar o comportamento dos géis de amido de pinhão e milho utilizando DSC.

A temperatura de gelatinização do amido de pinhão já foi reportada por alguns autores, com valores variando entre 47 °C (THYS, 2009) e 66 °C (PINTO et al., 2012). A temperatura de pasta, temperatura na qual os grânulos começam a inchar, encontrada por Thys (2009) foi de 68 °C, valor próximo aos 64 °C encontrados por Wosiacki e Cereda (1985b). A viscosidade máxima de pasta do amido de pinhão não apresenta um consenso nos estudos realizados previamente. Thys (2009) reportou um valor de cerca de 5595 mPa.s ao analisar um gel com 16% de amido, o que difere bastante dos valores reportados por Bello-Pérez et al. (2006) que analisou géis de 5% e obteve um resultado de 3360 mPa.s. Essa diferença

pode ser atribuída as diferentes concentrações de amido, porém Wosiacki e Cereda (1985b) reportaram valores bem inferiores de viscosidade, aproximadamente 378 mPa.s, para géis de 6% de amido de pinhão.

3 Materiais e Métodos

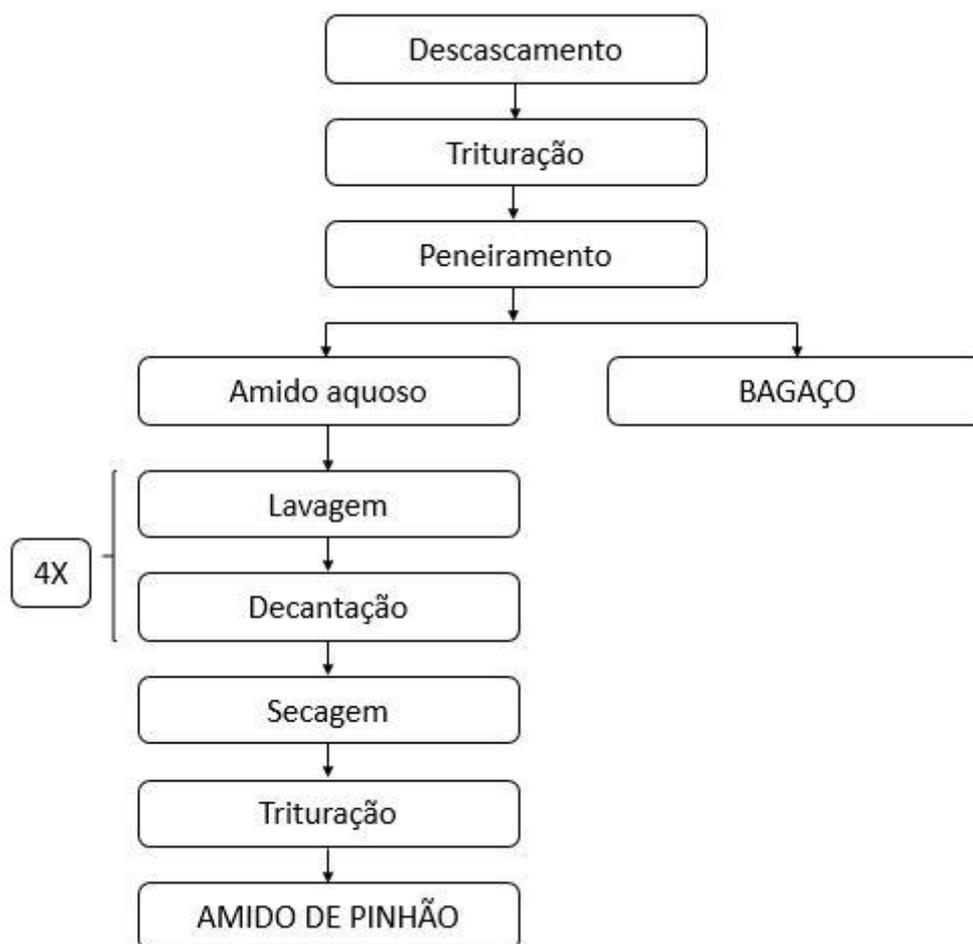
No presente capítulo serão abordados os materiais e a metodologia utilizados no presente trabalho. Inicialmente, será descrita a obtenção da matéria-prima, seguida pela obtenção dos géis e as metodologias utilizadas para as análises de textura, viscosidade e estabilidade desses géis.

3.1 Materiais

As sementes de pinhão (*Araucaria angustifolia*) foram obtidas em mercado local de Porto Alegre – RS, selecionadas, limpas e armazenadas em freezer doméstico até a sua utilização. Para preparação das soluções salinas foram utilizados os sais cloreto de sódio (NaCl) (Dinâmica Química Contemporânea Ltda.) e cloreto de potássio (KCl) (Fmaia) em grau analítico. As soluções foram preparadas com água destilada e armazenadas à temperatura ambiente até a utilização.

3.2 Extração do amido

A extração do amido foi realizada pelo Laboratório de Tecnologia e Processamento de Alimentos (LATEPA), seguindo o procedimento desenvolvido por Bello-Pérez et al. (2006), com algumas modificações. Para a extração do amido, os pinhões foram descascados e triturados em um liquidificador doméstico com adição de água na proporção 1:2 durante 90 segundos. Após a trituração, o material foi filtrado em peneira de aço (Mesh Tyler 100) e o permeado foi lavado quatro vezes em água a 5 °C enquanto que o bagaço foi descartado. Após cada lavagem, foi realizada uma decantação sob refrigeração que durou 50 minutos. O amido extraído foi seco por 48h em estufa (A3 DG Temp, De Leo, Brasil) a 40 °C. Depois de seco, o amido passou novamente por um liquidificador doméstico e foi peneirado (Mesh Tyler 100) para obter-se um pó fino. Na Figura 66 está esquematizado o fluxograma da extração. O teor de amilose do amido obtido foi aproximadamente 23 %.

Figura 6: Fluxograma da extração de amido de pinhão

3.3 Gelatinização do Amido

Os amidos foram suspensos em água destilada (amostra controle) e em soluções de cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de potássio (KCl) nas concentrações de 0,5 e 1 M. A gelatinização de suspensões aquosas de amido a 2 e 5 % (p/p) foi realizada por aquecimento em banho termostático (Polystat, Cole-Parmer, EUA) a 90 °C durante 30 minutos sob agitação mecânica de 500 rpm (Modelo 713, Fisatom, Brasil). Após a etapa de aquecimento, as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente e posteriormente acondicionadas em recipientes adequados e armazenadas sob refrigeração ou congelamento de acordo com a necessidade da análise. Foram realizadas triplicatas para cada análise, a fim de garantir a confiabilidade do resultado.

3.4 Textura dos géis de amido

Suspensões de 5% de amido de pinhão foram feitas para formação do gel e posterior análise de textura. A textura dos géis de amido foi avaliada após manutenção das amostras sob refrigeração durante 24 h de maneira similar ao abordado por Silva (2019). A análise

foi realizada em um texturômetro de bancada (TA.XT.plus, Stable Micro Systems, Inglaterra), com probe cilíndrica de acrílico P/20P (diâmetro de 20 mm), utilizando os seguintes parâmetros: velocidade de pré-teste de 1,0 mm.s⁻¹; velocidade de teste de 1,7 mm.s⁻¹; velocidade de pós-teste de 10,0 mm.s⁻¹ e força de compressão de 40%. A partir dessa análise foram obtidas respostas para dureza, coesividade e gomosidade.

3.5 Viscosidade dos géis de amido

Para análise de viscosidade, foram feitas suspensões de 2% de amido de pinhão. A viscosidade dos géis de amido foi medida após refrigeração por 24 h em um viscosímetro rotacional (Viscolead Smart, Fungilab, Espanha), cuja faixa de medição varia entre 30 e 20.000 mPa.s. A viscosidade dos géis foi medida na temperatura de 22 °C, sendo que a rotação e o spindle utilizados na medição variaram de acordo com a amostra.

3.6 Estabilidade ao congelamento e descongelamento

Para análise da estabilidade frente aos ciclos de congelamento e descongelamento, foram usados géis com 5% de amido de pinhão. A metodologia proposta foi similar àquela desenvolvida por White et al. (1989). O método consistiu em congelar o gel de amido de pinhão a -18 °C por 24h e após descongelá-lo por 1h30m em um banho termostático a 30 °C, sendo esse processo repetido 4 vezes. Após submeter as amostras aos quatro ciclos, elas foram centrifugadas por 30 min a 25 °C e 6000 g, e o sobrenadante foi coletado e pesado.

A porcentagem de sinérese foi calculada de acordo com a Equação 2 onde S é a massa em gramas do sobrenadante e G é a massa em gramas da amostra do gel de amido de pinhão.

$$\% \text{ Sinérese} = 100 \times \left(\frac{S}{G} \right) \quad (2)$$

3.7 Análise Estatística

Os resultados foram analisados estatisticamente utilizando o software *Statistica 13.0* (StatSoft, Tulsa, EUA). Para determinar diferenças significativas entre as amostras foi utilizado a análise de variância unidirecional (ANOVA) e o teste de Tukey com 5% de significância.

4 Resultados e Discussão

No presente capítulo serão abordados os resultados obtidos nos experimentos de textura, viscosidade e estabilidade aos ciclos de congelamento e descongelamento dos géis de amido de pinhão, assim como a discussão desses resultados.

4.1 Textura

Os resultados obtidos na análise de textura dos géis de amido de pinhão sem adição de sais e com adição de diferentes concentrações de NaCl e KCl podem ser encontrados na Tabela 3.

Tabela 3: Propriedades de textura dos géis de amido de pinhão com e sem sais.

Amostra	Dureza (g)	Coabilidade	Gomosidade (g)
Controle	203 ± 4 ^a	1,11 ± 0,04 ^b	225 ± 3 ^c
NaCl 0,5 mol/L	166 ± 15 ^a	1,20 ± 0,04 ^b	200 ± 25 ^c
NaCl 1 mol/L	151 ± 11 ^a	1,18 ± 0,02 ^b	178 ± 10 ^c
KCl 0,5 mol/L	178 ± 14 ^a	1,20 ± 0,00 ^b	214 ± 16 ^c
KCl 1 mol/L	157 ± 42 ^a	1,27 ± 0,05 ^b	197 ± 44 ^c

Letras iguais na mesma coluna não apresentam diferença significativa de acordo com o Teste de Tukey a 5% de significância ($p > 0,05$)

De acordo com Mua e Jackson (1997), géis duros são formados por amidos que apresentam maiores teores de amilose e cadeias de amilopectina mais longas. Sandhu e Singh (2007) analisaram nove variedades de amido de milho com relação ao teor de amilose e as propriedades de textura dos géis e concluíram que as variedades com maior teor de amilose formaram géis mais duros. Essa conclusão foi consistente comparando os resultados de dureza obtidos para o amido de pinhão e o seu conteúdo de amilose (203 g e 23% de amilose) com os valores de dureza e amilose obtidos por Sandhu e Singh (2007) (~24 g e ~18% de amilose) em concentrações de amido similares (5% de amido de pinhão e 6% de amido de milho).

A dureza de géis de amido de pinhão já foi analisada por Klein et al. (2013), que obtiveram um valor de dureza de aproximadamente 480 g, diferindo do valor encontrado neste trabalho (203 g). Provavelmente, a diferença de valores pode ser atribuída a concentração de amido das amostras, que neste trabalho foi de 5% enquanto que por Klein et al. (2013) foi de 10%.

Como a coesividade representa a força necessária para romper as ligações internas, géis de amido que possuem baixos valores de coesividade podem sofrer fortes alterações na textura, o que os tornam adequados para alimentos mastigáveis (ROOPA e BHATTACHARYA, 2008). O valor de coesividade encontrado para o amido de pinhão (1,11) foi maior do que os encontrados por Wang et al. (2013) para amido de batata (0,83) e amido de arroz (0,788) e por Silva (2019) para amido de milho (0,5) e amido de mandioca (0,7). Portanto, de acordo com os valores de coesividade, o amido de pinhão não é tão adequado como os amidos de milho, mandioca, batata e arroz para aplicação em alimentos mastigáveis.

A gomosidade é a energia necessária para a desintegração do alimento e está diretamente relacionada ao teor de amilose dos géis de amido, ou seja, quanto maior o teor de amilose, maior é a força necessária para desintegração do gel. Isso ocorre pois as cadeias lineares da amilose tendem a ter ligações intermoleculares mais fortes. Sandhu e Singh (2007) encontraram valores de gomosidade e amilose de aproximadamente 10 g e 18%, respectivamente; uma gomosidade de 225 g foi reportada para o amido de pinhão que tem em torno de 23% de amilose.

De acordo com os dados da Tabela 3, a adição de sais nas suspensões com 5% de amido de pinhão não alterou significativamente nenhuma das propriedades de textura dos géis, o que difere do comportamento de outros géis de amido encontrados na literatura.

Segundo Wang et al. (2016), a diminuição da força do gel é maior na presença do cátion Na^+ do que para o K^+ , o que é consistente com a Série de Hofmeister. Caso a concentração do gel fosse alterada para valores menores, esse comportamento poderia ser observado, já que se percebe uma maior tendência de redução da dureza provocada pela adição de Na^+ . Chen et al. (2014) também notaram uma redução significativa dos valores de dureza dos géis de amido de batata (7%) com adição de NaCl em concentrações variando de 0,5% até 6%. Este resultado foi atribuído à repulsão eletrostática entre os grupos fosfato do amido e do sal.

De acordo com Lan et al. (2008), que estudaram o efeito do NaCl nos géis de amido de castanha d'água chinesa, a adição desse sal aumentou significativamente os valores de dureza e gomosidade dos géis comparado ao controle; a única exceção ocorreu na concentração de 1% de NaCl. Entretanto, os valores de coesividade não sofreram alteração

com a adição do NaCl. Uma hipótese que explicaria o aumento da dureza e gomosidade dos géis é a ligação dos cátions com as moléculas de amido e a agregação das mesmas (BAKER e RAYAS-DUARTE, 1998).

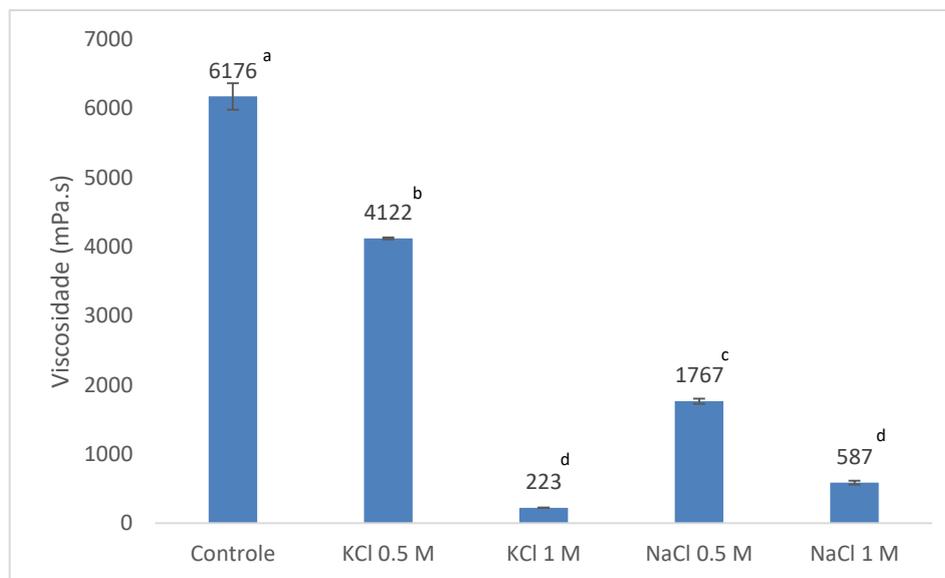
Conforme Li (2016), a adição de KCl em géis de amido de batata apresenta um comportamento complexo. Para géis de amido de batata com até 0,15 M de KCl, os valores de dureza apresentam um aumento significativo quando comparados ao controle. Entretanto, para concentrações maiores que 0,15 M a dureza começa a cair atingindo valores próximos ao do controle para uma concentração de 0,45 M de KCl. Similar ao reportado neste trabalho.

Zang et al. (2017) estudaram o efeito da adição de 0,1 M, 0,5 M e 1 M de NaCl e KCl em géis de amido de raiz de lótus. Os autores observaram que a adição de ambos os sais foi responsável pela diminuição da dureza dos géis, assim como pelo aumento da coesividade. A diminuição da dureza, após adição de sais, pode ser entendida pelo efeito dos íons metálicos que quebram as ligações moleculares e reagem com os grupamentos hidroxila do amido, formando complexos (AHMAD e WILLIANS, 1999). O aumento da coesividade dos géis indica um aumento na força de ligação interna do gel. Por sua vez, Wang et al. (2016) não observaram mudanças significativas na dureza dos géis de amido de batata com adição de NaCl e KCl quando comparados ao controle e Feng et al. (2016) não observaram mudanças significativas na coesividade dos géis de amido de arroz.

4.2 Viscosidade

A Figura 7 mostra os valores obtidos para a viscosidade dos géis de amido de pinhão sem adição de sais e com diferentes concentrações de NaCl e KCl.

Figura 7: Viscosidade dos géis de amido de pinhão na concentração de 2% com 0,5 e 1 M de NaCl e KCl e sem a adição de sal (controle).



Letras iguais na mesma coluna não apresentam diferença significativa de acordo com o Teste de Tukey a 5% de significância ($p > 0,05$)

Reddy e Bhotmange (2014) estudaram o efeito do cultivar e concentração de amido de arroz entre 1% e 4% na viscosidade de géis, concluindo que o aumento da concentração de amido provocou um aumento considerável na viscosidade dos géis. O amido de pinhão também apresentou esse comportamento; as suspensões contendo 5% de amido de pinhão produziram géis muito rígidos e firmes, que não puderam ter sua viscosidade medida. Portanto, foram medidos apenas os géis de amido de pinhão produzidos a partir de suspensões contendo 2% de amido.

O valor de viscosidade obtido para o amido de pinhão na concentração de 2%, 6176 mPa.s, foi maior do que os obtidos por Bello-Pérez et al. (2000) para amido de milho (5000 mPa.s) e amido de banana (1500 mPa.s) na concentração de 5% e por Adebowale e Sanni (2013) para o amido de mandioca (700 mPa.s) na concentração de 2,5%. Devido ao elevado valor de viscosidade, o amido de pinhão apresenta uma maior aplicabilidade como espessante em alimentos como sopas e caldos do que o amido de milho e amido de banana.

Os dados da Figura 7 demonstram que os géis de amido de pinhão formados em soluções salinas apresentam menor viscosidade ao serem comparados com o gel de amido de pinhão formado sem adição de sais. Além disso, a redução da viscosidade provocada pela adição dos íons Na^+ foi mais acentuada do que a adição dos íons K^+ ; esses resultados corroboram com o que foi apresentado na Série de Hofmeister, visto que o Na^+ é considerado mais caotrópico que o K^+ . Lembrando que os íons caotrópicos aumentam as

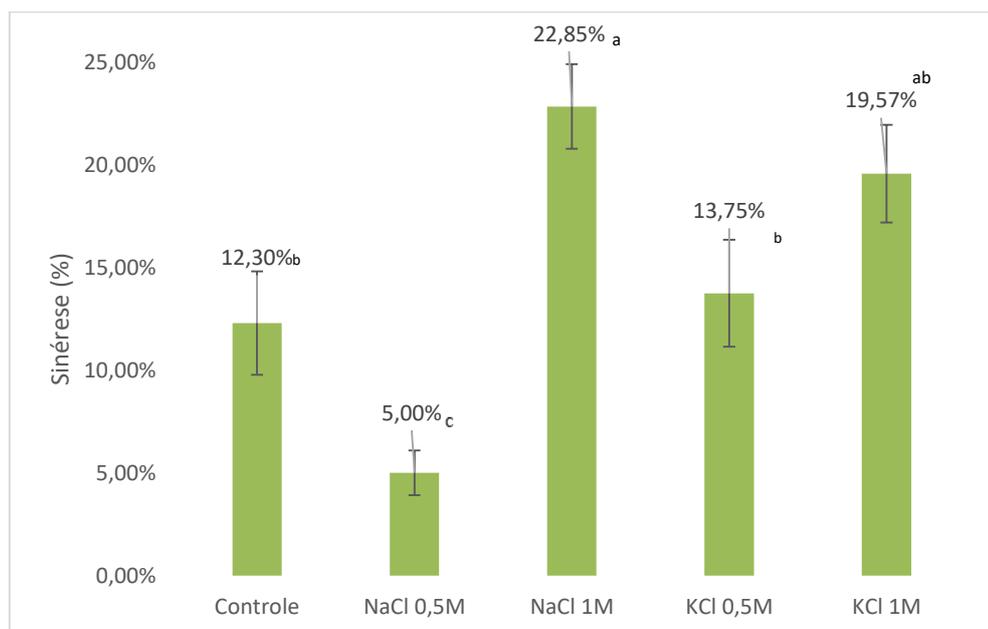
interações macromolécula-água, reduzindo as interações amido-amido, levando à redução da capacidade de formação de gel. Resultados similares foram reportados por Samutsri e Suphantharika (2012) que estudaram a influência da adição de 0,1 M de NaCl na viscosidade aparente de géis de amido de arroz. Esses autores observaram que a viscosidade foi reduzida de 4190 mPa.s (amostra sem sal) para 2790 mPa.s (amostra contendo o sal).

Resultados distintos foram reportados por Zang et al. (2017) ao estudarem a adição de 1 M de NaCl em géis de amido de raiz de lótus com concentrações de 6%. Os autores relataram o aumento da viscosidade final de pasta de 2053 mPa.s (amostra sem sal) para 2514 mPa.s (amostra contendo sal). Zang et al. (2017) também reportaram aumento na viscosidade final de pasta de géis com a adição de 1M de KCl, atingido valores de viscosidade próximos aos com NaCl (2494 mPa.s). As interações entre o amido e o sal podem ter levado a uma redução da mobilidade do amido e aumento da viscosidade.

4.3 Estabilidade ao congelamento e descongelamento

Os resultados de estabilidade aos ciclos de congelamento e descongelamento são mostrados a seguir. O percentual de sinérese das amostras pode ser verificado na Figura 8.

Figura 8: Sinérese dos géis de amido de pinhão sem e com a adição de NaCl e KCl após 4 ciclos de congelamento e descongelamento.



Letras iguais na mesma coluna não apresentam diferença significativa de acordo com o Teste de Tukey a 5% de significância ($p > 0,05$)

De acordo com Wosiacki e Cereda (1985b), géis de amido de pinhão 5% (m/v) sem adição de nenhum sal apresentaram 15,9% de sinérese após seis ciclos de congelamento e descongelamento. Esse valor é relativamente próximo aos 12,3% encontrados neste trabalho após quatro ciclos. Já, Thys (2009) encontrou valores ainda menores de sinérese de géis de amido de pinhão em seis ciclos de congelamento e descongelamento, cerca de 5%.

Ainda assim, os valores de sinérese encontrados para os géis de amido de pinhão são bem menores se comparados a outros amidos típicos, como mandioca (39%), milho (65%), arroz (66,6%) e batata (71,5%) (CHAROENREIN et al., 2011; SRICHUWONG et al., 2012; WANG et al., 2017). A menor sinérese do amido de pinhão indica menor tendência à retrogradação e maior aplicabilidade se comparado ao amido de milho e de arroz como ingrediente em alimentos que necessitem de conservação sob congelamento.

Os dados na Figura 8 indicam que a concentração de NaCl influenciou na quantidade de água expelida pelo gel de amido de pinhão após os quatro ciclos de congelamento e descongelamento, entretanto esse efeito se mostrou distinto para as diferentes concentrações. Quando comparados ao controle, o gel formado com 0,5 M de NaCl se mostrou mais estável enquanto o gel formado com 1 M de NaCl mostrou menor estabilidade. Segundo Chiotelli et al. (2002), o NaCl tem um efeito complexo na gelatinização do amido, sendo a gelatinização controlada por uma interação de fatores, ou seja, interação água-soluto e amido-soluto. Esses dois efeitos podem estar em conflito e resultar em padrões complexos e dependentes da concentração, conforme observado pelos resultados obtidos para os géis de amido de pinhão. O valor de sinérese encontrado para a amostra com 0,5 M de NaCl corrobora com o resultado da viscosidade, visto que em ambos os casos o efeito de *salting-in* foi observado. No caso da concentração de 1 M, o sal pode ter afetado a temperatura de congelamento do gel tornando o processo mais demorado, permitindo a formação de cristais maiores, que posteriormente serão descongelados e exsudados da rede do gel. Uma solução de cloreto de sódio 1 M possui o ponto de congelamento igual a $-3,45^{\circ}\text{C}$, enquanto o KCl apresenta um valor um pouco maior ($-3,35^{\circ}\text{C}$). (LIDE, 2005)

Entretanto, os géis de amido de pinhão formados com adição de KCl não apresentaram diferenças significativas nos valores de sinérese quando comparados ao controle. De acordo com Wang et al. (2017), que analisaram a estabilidade de géis de amido de milho

com diversos sais a 0,1 M, a sinérese apresentada pelo gel formado com KCl foi superior a apresentada pelo controle para um, dois e sete ciclos de congelamento e descongelamento, não apresentando diferença significativa para quatro ciclos. Ainda segundo Wang et al. (2017), a ordem de diminuição da estabilidade aos ciclos de congelamento e descongelamento para os cátions é $\text{Na}^+ > \text{K}^+$, corroborando com os resultados obtidos neste trabalho.

A capacidade do NaCl em alterar o grau de sinérese de géis de amido também foi reportada por outros autores (BAKER e RAYAS-DUARTE, 1998; WANG et al., 2015; CHEN et al., 2014). Chen et al. (2014) ao realizar a análise de estabilidade aos ciclos de congelamento e descongelamento com adição de diferentes concentrações de NaCl no gel de amido de batata, observaram que o aumento da concentração de NaCl leva a uma diminuição da sinérese. O mesmo efeito foi reportado por Wang et al. (2015) para géis de amido de tapioca com concentrações de NaCl variando de 0,1 até 1 M.

Baker e Rayas-Duarte (1998) realizaram a análise da quantidade de água exsudada em géis de amido de amaranto com adição de 2% e 5% de NaCl para diversos ciclos de congelamento e descongelamento. Eles observaram que uma concentração de 5% de NaCl gera uma menor porcentagem de água liberada para dois e quatro ciclos, entretanto para dez ciclos a porcentagem de água liberada foi significativamente maior do que para a concentração de 2% de NaCl. Os autores concluíram que existe uma competição entre o sal e a água pelo amido, o que gera estabilidade nos géis de amido de amaranto, mas que essa estabilidade é dependente do número de ciclos de congelamento e descongelamento.

Conclusões e Trabalhos futuros

Neste capítulo são apresentadas de maneira resumida as principais conclusões deste trabalho que teve como objetivo principal avaliar a influência da adição de NaCl e KCl nas propriedades de textura, viscosidade e estabilidade aos ciclos de congelamento e descongelamento de géis de amido de pinhão.

As propriedades de textura (dureza, gomosidade e coesividade) dos géis de amido de pinhão em solução de NaCl não apresentaram diferença significativa em relação ao controle (amostra sem sal). Quanto à estabilidade aos ciclos de congelamento e descongelamento, conclui-se que a adição de NaCl afetou positivamente os valores de sinérese para a concentração de 0,5 M, diferentemente da concentração de 1 M que afetou negativamente, aumentando o percentual de sinérese. Já os valores de viscosidade dos géis de amido de pinhão foram reduzidos pelo acréscimo de NaCl em ambas concentrações (0,5 M e 1 M).

Os resultados da análise de textura em géis de amido de pinhão com adição de KCl também não apresentaram diferenças significativas ao serem comparados ao controle; o mesmo comportamento foi obtido ao analisar a estabilidade aos ciclos de congelamento e descongelamento com adição de KCl. Por outro lado, a adição de KCl modificou significativamente os valores de viscosidade, apresentando redução para ambas concentrações (0,5 M e 1 M), similar ao reportado para o NaCl.

Além disso, alguns resultados foram explicados pela Série de Hofmeister, onde o Na⁺ e K⁺ apresentaram um efeito de *salting-in*. Outros resultados mais complexos foram atribuídos à competição entre o efeito exercido pela interação eletrostática entre o amido e os íons e os efeitos de *structure makers* e *structure breakers* dos íons na água.

Para um melhor entendimento do efeito dos sais nos géis de amido de pinhão, pode-se elencar algumas sugestões para trabalhos futuros:

- analisar faixas mais amplas de concentração de sal;
- verificar o efeito de outros sais em escalas diferentes na Série de Hofmeister;
- verificar o efeito do sal em suspensões com diferentes concentrações de amido;

- caracterizar os géis através de outros meios de análise, como microscopia, calorimetria diferencial de varredura e reologia.

Referências

ADEBOWALE, A. A.; SANNI, L. O. Effects of Solid Content and Temperature on Viscosity of Tapioca Meal. **Journal of Food Science and Technology**, v. 50, p. 573-578, 2013.

AHMAD, F. B.; WILLIAMS, P. A. Effects of Salts on the Gelatinization and Rheological Properties of Sago Starch. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, p. 3359-3366, 1999.

AI, Y.; JANE, J. Gelatinization and Rheological Properties of Starch. **Starch/Stärke**, v. 67, p. 213-224, 2015.

BAKER, L. A.; RAYAS-DUARTE, P. Freeze-thaw Stability of Amaranth Starch and the Effects of Salt and Sugars. **Cereal Chemistry**, v. 75, nº 3, p. 301-307, 1998.

BELLO-PÉREZ, L. A.; CONTRERAS-RAMOS, S. M.; JIMENEZ-APARICIO, A.; PAREDES-LÓPEZ, O. Acetylation and Characterization of Banana (*MUSA paradisiaca*) Starch. **Acta Científica Venezolana**, v. 51, p. 143-149, 2000.

BELLO-PÉREZ, L. A. et al. Isolation and Characterization of Starch from Seeds of *Araucaria brasiliensis*: A Novel Starch for Application in Food Industry. **Starch/Stärke**, v. 58, p. 283-291, 2006.

BEMILLER, J. N. Starches: Molecular and Granular Structures and Properties. **Carbohydrate Chemistry for Food Scientists**. 3ª ed. – AACC International, p. 159-189, 2018.

BOURNE, M. **Food Texture and Viscosity. Concept and Measurement**, 2ª ed. – New York: Food Science and Technology, 2002.

BULEÓN, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALLI, S. Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 23, p. 85–112, 1998.

CHAROENREIN, S.; TATIRAT, O.; MUADKLAY, J. Use of Centrifugation-Filtration for Determination of Syneresis in Freeze-Thaw Starch Gels. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, p. 143-147, 2008.

CHAROENREIN, S.; TATIRAT, O.; RENGSTUTTHI, K.; THONGNGAM, M. Effect of Konjac Glucomannan on Syneresis, Textural Properties and the Microstructure of Frozen Rice Starch Gels. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 291-296, 2011.

CHEN, H.; WANG, Y.; LENG, Y.; ZHAO, Y.; ZHAO, X. Effect of NaCl and Sugar on Physicochemical Properties of Flaxseed Polysaccharide-Potato Starch Complexes. **Science Asia**, v. 40, p. 60-68, 2014.

CHIOTELLI, E.; PILOSIO, G.; LE MESTE, M. Effect of Sodium Chloride on the Gelatinization of Starch: A Multimeasurement Study. **Biopolymers**, v. 63, p. 41-58, 2002

CORDENUNSI, B. R. et al. Chemical Composition and Glycemic Index of Brazilian Pine (*Araucaria angustifolia*) Seeds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 3412-3416, 2004

DAUDT, Renata M. et al. Determination of properties of pinhão starch: Analysis of its applicability as pharmaceutical excipient. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 420-429, 2014.

DENARDIN, C.C.; SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v.39, nº 3, 2009.

ELIASSON, A. **Carbohydrates in Food** – 3ª ed. – CRC Press, 2017.

FENG, T.; GAO, L.; ZHUANG, H.; YE, R.; XU, Z.; LIU, Y.; BING, F. Effects of NaCl and CaCl₂ on Physical Properties of Mesona Blumes Gum/Rice Starch Mixed Gel. **Advance Journal of Food Science and Technology**, v. 12, p. 138-144, 2016.

FENNEMA, O. R.; DAMODARAN, S.; PARKIN, K.L. **Química de Alimentos de Fennema** – 4ª ed. – Editora Artmed, 2010.

FRANK, H. S.; WEN, W. Ion-solvent interaction. Structural aspects of ion-solvent interaction in aqueous solutions: a suggested picture of water structure. **Discussions of the Faraday Society**, v. 24, p. 133-140, 1957.

HOOVER, R. et al. Composition, molecular structure, properties, and modification of pulse starches: A review. **Food Research International**, v. 43, p. 399-413, 2010.

JANE, J. Mechanism of Starch Gelatinization in Neutral Salt Solutions. **Starch/Stärke**, v. 45, nº 5, p. 161-166, 1993.

KARIM, A. A.; NORZIAH, M. H.; SEOW, C. C. Methods for the study of starch retrogradation. **Food Chemistry**, v. 71, p. 9–36, 2000.

KLEIN, B. et al. Effect of Single and Dual Heat-Moisture Treatments on Properties of Rice, Cassava and Pinhão Starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, p. 1578-1584, 2013.

LAN, W.; ZHIHUA, Y.; YUN, Z.; BIJUN, X.; ZHIDA, S. Morphological, Physicochemical and Textural Properties of Starch Separated from Chinese Water Chestnut. **Starch/Stärke**, v. 60, p. 181-191, 2008.

LI, S. Study on Influential Factor of Texture Property of Sweet Potato Starch Gel. **Advance Journal of Food Science and Technology**, v. 11, p. 686-691, 2016.

LIDE, D. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, Internet Version, <<http://www.hbcnpnetbase.com>>, CRC Press, Boca Raton, p. 1287-1313, 2005.

LO NOSTRO, P.; NINHAM, B.W.; MILANI, S.; LO NOSTRO, A.; PESAVENTO, G.; BAGLIONI, P. Hofmeister effects in supramolecular and biological systems. **Biophysical Chemistry**, v. 124, p. 208-213, 2006.

LÓPEZ-LEÓN, T.; JÓDAR-REYES, A. B.; VINUESA, O.; BASTOS-GONZÁLEZ. Hofmeister effects on the colloidal stability of an IgG-coated polystyrene latex. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 284, p. 139-148, 2005.

MORRIS, A. S.; LANGARI, R. Summary of Other Measurement. **Measurement and Instrumentation – Theory and Application**. 2^a ed. - Elsevier, p. 633-672, 2016.

MUA, J.P.; JACKSON, D.S. Fine structure of corn amylose and amylopectin fractions with various molecular weights. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, p. 3840–3847, 1997.

NISHIMURA, J. S.; NARAYANASAMI, R.; MILLER, R. T.; ROMAN, L. J.; PANDA, S.; MASTERS, B. S. S. The Stimulatory Effects of Hofmeister Ions on the Activities of Neuronal Nitric-oxide Synthase. **The Journal of Biological Chemistry**, v. 274, p. 5399-5406, 1999.

PARANÁ, Portaria IAP nº 46 de 26 de março de 2015. Diário Oficial do Estado do Paraná, 2015.

PARKER, R; RING, S. G. Aspects of the Physical Chemistry of Starch. **Journal of Cereal Science**, v. 34, p. 1-17, 2001.

PEREIRA, L. B. **Caracterização de suspensões e géis de amido de amaranto: efeito da adição de sacarose e NaCl nas propriedades reológicas e térmicas**. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia de Alimentos – Universidade Estadual de Campinas, 2001.

PINTO, V. Z. et al. Physicochemical, crystallinity, pasting and thermal properties of heat-moisture-treated pinhão starch. **Starch/Stärke**, v. 64, p. 855-863, 2012.

RAHMAN, M. S. Food Preservation by freezing. **Handbook of Food Preservation**, 1^a ed. – CRC Press, p. 258-284, 1999.

RATNAYAKE, W.S; JACKSON, D. S. **Advances in Food and Nutrition Research**. Elsevier, p. 221-268, 2008.

REDDY, D. K.; BHOTMANGE, M. G. Viscosity of Starch: A Comparative Study of Indian Rice (*Oryza Sativa* L.) Varieties. **International Review of Applied Engineering Research**, v. 5, p. 397-402, 2014.

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

SAHIN, S.; SUMNU, S. G. **Physical Properties of Foods**. Springer, p. 39-100, 2006.

SAMUTSRI, W.; SUPHANTHARIKA, M. Effects of Salts on Pasting, Thermal, and Rheological Properties of Rice Starch in the Presence of Non-Ionic and Ionic Hydrocolloids. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 1559-1568, 2012.

SANDHU, K. S.; SINGH, N. Some Properties of Corn Starcher II: Physicochemical, Gelatinization, Retrogradation, Pasting and Gel Textural Properties. **Food Chemistry**, v. 101, p. 1499-1507, 2007.

SANTOS, A. P. **Estudos em Sistemas Eletrolíticos: Interfaces e Coloides**. Tese de Doutorado – Instituto de Física – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

SCHWIERZ, N.; HORINEK, D.; SIVAN, U.; NETZ, R. R. Reversed Hofmeister series – The Rule Rather Than the Exception. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 23, p. 10-18, 2016.

SILVA, A. M. **Influência do Tipo de Amido e Aquecimento – Convencional e Ôhmico – Sobre as Propriedades de Géis**. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2019.

SINGH, N.; SINGH, J.; KAUR, L.; SODHI, N. S.; GILL, B. S. Morphological, Thermal and Rheological Properties of Starches from Different Botanical Sources. **Food Chemistry**, v. 81, p. 219-231, 2003.

SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C.T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, nº 1, p. 24-30, 2000.

SRICHUWONG, S.; ISONO, N.; JIANG, H.; MISHIMA, T.; HISAMATSU, M. Freeze-thaw Stability of Starches from Different Botanical Sources: Correlation with Structural Features. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 1275-1279, 2012.

STAHL, J. A.; LOBATO, L. P.; BOCHI, V.C.; KUBOTA, E.H.; GUTKOSKI, L. C.; EMANUELLI, T. Physicochemical Properties of Pinhão (*Araucaria angustifolia*, Bert, O. Ktze) starch phosphates. **LWT – Food Science and Technology**, v. 40, p. 1206-1214, 2007.

SZCZESNIAK, A. S. Classification of Textural Characteristics. **Journal of Food Science**, v. 28, nº 4, p. 385-389, 1963.

TESTER, R. F.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch – composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, v.39, p. 151-165, 2004.

THYS, R. C. S. **Caracterização e Avaliação de Amido Nativo e Modificado de Pinhão Mediante Provas Funcionais e Térmicas**. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

WANG, G.; HONG, Y.; GU, Z. Effect of NaCl addition on the Freeze-thaw Stability of Tapioca Starch Gels. **Starch/Stärke**, v. 67, p. 604-611, 2015.

WANG, L.; XIE, B.; XIONG, G.; WU, W.; WANG, J.; QIAO, Y.; LIAO, L. The Effect of Freeze-thaw Cycles on Microstructure and Physicochemical Properties of Four Starch Gels. **Food Hydrocolloids**, v. 31, p. 61-67, 2013.

WANG, W.; ZHOU, H.; YANG, H.; CUI, M. Effect of Salts on the Freeze-thaw Stability, Gel Strength and Rheological Properties of Potato Starch. **Journal of Food Science and**

Technology, v. 53, p. 3624-3631, 2016.

WANG, W.; ZHOY, H.; YANG, H.; ZHAO, S.; LIU, Y.; LIU, R. Effects of Salts on the Gelatinization and Retrogradation Properties of Maize Starch and Waxy Maize Starch. **Food Chemistry**, v. 214, p. 319-327, 2017.

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

WOSIACKI, G.; CEREDA, M. P. Characterization of Pinhão Starch – Part I. Extraction and Properties of Starch Granules. **Starch/Stärke**, v. 37, n° 7, p. 224-227, 1985a.

WOSIACKI, G.; CEREDA, M. P. Characterization of Pinhão Starch – Part II. Rheological Properties of the Pastes. **Starch/Stärke**, v. 37, n° 12, p. 404-407, 1985b.

WOSIACKI, G.; CEREDA, M. P. Characterization of Pinhão Starch – Part III. Hydration of the Granules and Susceptibility to Enzymatic Hydrolysis. **Starch/Stärke**, v. 41, n° 9, p. 327-330, 1989.

ZANG, F.; LIU, M.; MO, F.; ZHANG, M.; ZHENG, J. Effects of Acid and Salt Solutions on the Pasting Rheology and Texture of Lotus Root Starch-Konjac Glucomannan Mixture. **Polymers**, v. 9, 695, 2017.

ZHANG, Y.; CREMER, P. S. Interactions between macromolecules and ions: the Hofmeister series. **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 10, p. 658-663, 2006.

ZIEGLER, G. R.; THOMPSON, D. B.; CASASNOVAS, J. Dynamic Measurement of Starch Granule Swelling During Gelatinization. **Cereal Chem**, v. 70, n°3, p. 247-251, 1993.