

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ – REITORIA DE PESQUISA E PÓS GRADUAÇÃO
MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

LARA TATIANE GEREMIAS FERREIRA BRITES

**AMIDO DE MANDIOCA OXIDADO POR PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO COM
PROPRIEDADE DE EXPANSÃO**

**PONTA GROSSA
2013**

LARA TATIANE GEREMIAS FERREIRA BRITES

**AMIDO DE MANDIOCA OXIDADO POR PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO COM
PROPRIEDADE DE EXPANSÃO**

Defesa de dissertação apresentada como requisito para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos do Curso de Pós Graduação da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate

**PONTA GROSSA
2013**

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

B862 Brites, Lara Tatiane Geremias Ferreira
Amido de mandioca oxidado por peróxido
de hidrogênio com propriedade de expansão/
Lara Tatiane Geremias Ferreira Brites.
Ponta Grossa, 2013.
123f.

Dissertação (Mestrado em Ciência e
Tecnologia de Alimentos - Área de
Concentração: Ciências e Tecnologia de
Alimentos), Universidade Estadual de Ponta
Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Ivo Mottin
Demiate.

1.Oxidação. 2.Metal anidro.
3.Planejamento experimental. 4.DCCR.
I.Demiate, Ivo Mottin. II. Universidade
Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em
Ciência e Tecnologia de Alimentos. III. T.

CDD: 664.2

Termo de Aprovação

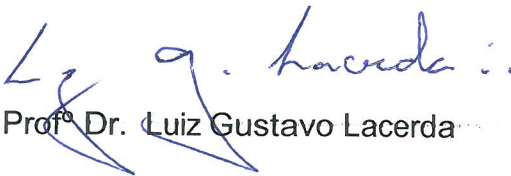
Lara Tatiane Geremias Ferreira Brites

AMIDO DE MANDIOCA OXIDADO POR PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO COM PROPRIEDADE DE EXPANSÃO

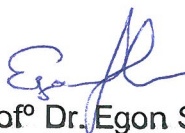
Dissertação aprovada como requisito para obtenção do grau de mestre no curso de pós graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.



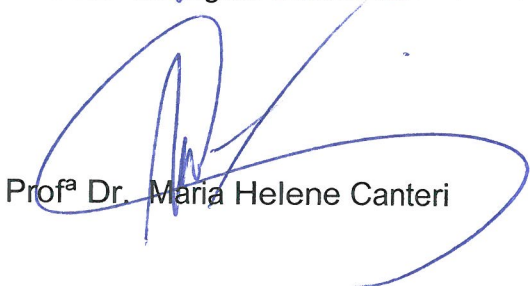
Orientador Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate



Prof^o Dr. Luiz Gustavo Lacerda



Prof^o Dr. Egon Schnitzler



Prof^a Dr. Maria Helene Canteri

Ponta grossa, 20 de fevereiro de 2013

*Dedico, ao meu amado, a minha
família e aos amigos que me
apoiam, durante toda essa
caminhada.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus por nunca ter me abandonado em todos os momentos de angústia e fraqueza durante a realização deste estudo.

A minha mãe Lurdes, ao meu padrasto Paulo e minha irmã Renata por todo amor, apoio e incentivo durante todos os momentos.

Ao meu orientador professor Dr. Ivo Demiate pela contribuição e incentivo a minha formação.

Ao professor Dr. Egon Schnitzler pelos conselhos, paciência, sugestões e por toda contribuição para enriquecimento desse trabalho.

À Capes, pela bolsa concedida.

Aos meus colegas de turma Débora, Cristina, Marina e em especial ao Tiago e Acácio, por todo auxílio e paciência em todos os momentos que precisei.

Aos meus queridos e grandes amigos Miguel, Issis, John, Nice e Aline que me deram força em muitos momentos de aflição.

A técnica de laboratório Denise, pelo auxílio com reagentes, materiais e equipamentos, e por toda paciência em esclarecer dúvidas sobre análises, durante o mestrado. Além de ser fiel conselheira e companheira.

E por último, mas não menos importante, ao meu amado Felipe, por sua compreensão, paciência e força em toda minha caminhada. Estando longe ou perto, sempre foi meu melhor amigo, meu melhor refúgio, meu ponto de equilíbrio.

A todos o meu mais sincero,

Muito Obrigado!

“Comece fazendo o que é necessário, depois o que é possível, e de repente você estará fazendo o impossível.”

São Francisco de Assis

RESUMO

O amido nativo possui características que limitam sua aplicação pelas indústrias. Dentre os amidos comerciais, o de mandioca é considerado abundante e econômico, por isso muitos estudos sobre a modificação deste vem sendo realizados, com o intuito de melhorar e aumentar sua aplicação. A oxidação é uma forma de modificação que proporciona amidos com baixa viscosidade de pasta e aumento da propriedade de expansão. A utilização de íons metálicos tem sido reportada por alguns autores para aumentar a eficiência do processo de oxidação, no entanto, a incorporação dos íons nos grânulos de amido também parece ocorrer. Outra forma de modificação que vem sendo estudada é a álcool-ácida, que pela utilização de álcool possibilita que menores concentrações de ácidos sejam utilizadas para se obter amidos com características diferenciadas. Visando melhorar e aperfeiçoar a oxidação de amidos, este estudo teve como objetivo principal investigar a interferência do pH, concentração de peróxido de hidrogênio, tempo de reação e averiguar a interação do grânulo de amido com íons metálicos no processo de oxidação. Testes preliminares foram realizados com o intuito de observar a influência dos íons de Cu (II) e Fe (II) na oxidação, bem como seus resíduos no produto final, por intermédio de análises instrumentais qualitativas e quantitativas, além de se investigara contribuição do pH e da concentração de peróxido de hidrogênio durante a oxidação. A partir dos testes preliminares um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) com 17 tratamentos sendo três pontos centrais foi utilizado para verificar a influência das variáveis pH (2,30 a 5,70), concentrações de H_2O_2 (0,5 a 5,5 %, v/m) (b.s) e tempos de reação (28 a 62 min). Duas metodologias foram utilizadas para a oxidação, uma utilizando água e outra utilizando metanol anidro como meio reacional, a fim de verificar o comportamento da reação de oxidação. O efeito das variáveis sobre as propriedades físico-químicas foi avaliado com emprego do Método de Superfície de Resposta. As amostras oxidadas com a utilização de íons metálicos apresentaram resíduos no amido oxidado, no entanto os resultados encontrados com a utilização de Fe(II) demonstraram maior propriedade de expansão e menores picos de viscosidade, sendo utilizado para todo o planejamento. Verificou-se, pela metodologia de superfície de resposta, que o pH, a concentração de peróxido de hidrogênio e o tempo de reação tiveram influência nas duas metodologias de oxidação e nas propriedades físico-químicas do amido de mandioca. Porém o amido de mandioca oxidado em meio aquoso apresentou resultados superiores em relação as características físico-químicas, aos encontrados na oxidação em meio anidro. As melhores condições encontradas para oxidação em meio aquoso foi no ponto central (tratamentos 15,16 e 17) para as análises de propriedade de expansão, conteúdo de carboxilas e poder redutor; para sólidos solúveis 50 e 80 °C foram nos tratamentos 4 e 13; poder de inchamento 50 e 80 °C nos tratamentos 9 e 6; nos ciclos de congelamento e descongelamento o tratamento 5; propriedade de

pasta no tratamento 7. Para a oxidação em metanol anidro devido a falta de ajuste de diversos modelos, é difícil afirmar quais as melhores condições para o experimento, devendo essa metodologia ser estudada com diferentes variáveis, em diferentes alcoóis e amidos, para poder ser comparada diretamente com a oxidação tradicional que utiliza água.

Palavras chave: oxidação, metanol anidro, planejamento experimental, DCCR

ABSTRACT

Native starches have characteristics that limit their application by industries. Among commercial starches, that extracted from cassava is considered abundant and economical and several studies considering its modification has been carried out with the aim of improving and enhancing industrial application. The oxidation is a form of modification that provides starches with low paste viscosity and increased expansion property. The use of metal ions has been reported by some authors to increase the efficiency of the oxidation process, but the incorporation of ions in starch granules also seems to occur. Another form of modification that is being studied is the acid-alcohol, due to the fact that alcoholic reaction medium allows the use of lower concentrations of acids. In order to improve and enhance the oxidation of starches, this study aimed to investigate the interference of pH, hydrogen peroxide concentration, reaction time and also the interaction of the starch granule with metal ions in the oxidation process. Preliminary tests were conducted for understanding the influence of Cu (II) and Fe (II) in starch oxidation, and their residues in the final product, through qualitative and quantitative instrumental analyses, besides being investigated contribution of pH and the concentration of hydrogen peroxide during the oxidation. From the preliminary tests a central composite rotatable design (CCRD) with 17 treatments and three central points was used to verify the influence of variables pH (2.30 to 5.70), H₂O₂ concentration (0.5 to 5.5 %, v/w, dry basis) and reaction time (28 to 62 min). Two methods were used for the oxidation, one using water and the other using anhydrous methanol as reaction medium in order to verify the behavior of the oxidation reaction. The effect of variables on the physicochemical properties was evaluated with use of Response Surface Method (RSM). The samples oxidized with the use of metal ions presented residues in the oxidized starch and the results with the use of Fe (II) showed a greater expansion and lower peak viscosity, being used for the entire planning. It was found by the RSM, that the pH, the concentration of hydrogen peroxide and the reaction time influenced the two methods of oxidation and the physicochemical properties of cassava starch. The cassava starch oxidized in aqueous media showed better results, regarding the physicochemical analyses, than those found in the oxidation in anhydrous medium. The best conditions found for oxidation in aqueous media were those of the central point (treatments 15,16 and 17) for the expansion property, carboxyl content and reducing power; for soluble solids at 50 and 80 ° C the best treatments were 4 and 13; for swelling power at 50 and 80 °C treatments 9 and 6, whereas for cycles of freezing and thawing, the treatment 5; in the case of paste property, the most pronounced change occurred in the treatment 7. For anhydrous methanol oxidation due to lack of fit of different models, it is difficult to establish which were the best conditions for the experiment and this methodology should be studied considering other variables in different alcohols

and starches, so it can be directly compared with the traditional oxidation in aqueous medium.

Keywords: oxidation, anhydrous methanol, experimental planning, CCRD

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2

Figura 2.1	Curvas TG/DTG das amostras preliminares de amido oxidadas com peróxido de hidrogênio e íons Fe (II) ou Cu (II).....	46
Figura 2.2	Curvas DSC decomposição térmica dos amidos de mandioca oxidados com peróxido de hidrogênio e íons metálicos Fe(II) ou Cu (II).....	49
Figura 2.3	Curvas DSC (gelatinização) dos amidos de mandioca oxidados com peróxido de hidrogênio e íons metálicos Fe (II) ou Cu (II).....	50
Figura 2.4	Difratometria de Raios X do amido de mandioca oxidado com peróxido de hidrogênio e íons metálicos Fe(II) ou Cu(II).....	52
Figura 2.5	Difratometria de Raios X das cinzas dos amidos de mandioca oxidado com peróxido de hidrogênio e íons metálicos Fe(II) ou Cu(II).....	53

CAPÍTULO 3

Figura 3.1	Efeito do pH, concentração de peróxido de hidrogênio e tempo de reação na propriedade de expansão dos amidos de mandioca oxidados.....	77
Figura 3.2	Efeito do pH, concentração de peróxido de hidrogênio e tempo de reação no conteúdo de carboxilas dos amidos de mandioca oxidados.....	77
Figura 3.3	Efeito do pH, concentração de peróxido de hidrogênio e tempo de reação na solubilidade a 80°C dos amidos de mandioca oxidados.....	80
Figura 3.4	Efeito do pH, concentração de peróxido de hidrogênio e tempo de reação no poder de inchamento a 50°C dos amidos de mandioca oxidados.....	80
Figura 3.5	Efeito do pH, concentração de peróxido de hidrogênio e tempo de reação no 1º ciclo de congelamento e descongelamento (24H) dos amidos de mandioca oxidados.....	82
Figura 3.6	Curva TG/DTG da amostra 16 de amido oxidado com peróxido de hidrogênio e do amido nativo.....	87
Figura 3.7	Curvas DSC decomposição térmica da amostra 16 oxidada com peróxido de hidrogênio e do amido nativo.....	88
Figura 3.8	Curvas DSC gelatinização da amostra 16 oxidada com peróxido de hidrogênio e do amido nativo.....	88

CAPÍTULO 4

Figura 4.1	Efeito do pH, concentração de peróxido e tempo de reação na propriedade de expansão dos amidos de mandioca oxidados com peróxido de hidrogênio em solução metanólica.....	106
Figura 4.2	Efeito do pH, concentração de peróxido e tempo de reação na formação de grupos carboxilas dos amidos de mandioca oxidados com peróxido de hidrogênio em solução metanólica.....	106
Figura 4.3	Curva TG/DTG da amostra 16 oxidada com peróxido de hidrogênio em solução metanólica e do amido nativo.....	115
Figura 4.4	Curvas DSC (decomposição térmica) da amostra 16 oxidada com peróxido de hidrogênio e solução metanólica e amido nativo.....	116
Figura 4.5	Curvas DSC (gelatinização) da amostra 16 oxidada com peróxido de hidrogênio em solução metanólica e amido nativo....	116

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2

Tabela 2.1	Testes preliminares na oxidação do amido de mandioca em presença de íons metálicos Fe (II) ou Cu (II), utilizando planejamento fatorial 2^3 , apresentados em níveis codificados e variáveis reais	38
Tabela 2.2	Resultados obtidos para conteúdo de carboxilas, propriedade de expansão, viscosidade de pico, temperatura de pasta e viscosidade final dos amidos oxidados com peróxido de hidrogênio e íons metálicos Fe (II) e Cu (II).....	44
Tabela 2.3	Resultados das curvas TG/DTG, dos ensaios preliminares da oxidação do amido de mandioca com peróxido de hidrogênio e íons metálicos Fe (II) e Cu (II).....	45
Tabela 2.4	Resultados de DSC (decomposição) dos ensaios preliminares da oxidação do amido de mandioca com peróxido de hidrogênio e íons metálicos Fe (II) e Cu(II).....	48
Tabela 2.5	Resultados de DSC de gelatinização dos ensaios preliminares da oxidação do amido de mandioca com peróxido de hidrogênio e íons metálicos Fe (II) ou Cu(II).....	50
Tabela 2.6	Resultados dos difratogramas e do grau de cristalinidade das amostras de amidos oxidados com peróxido de hidrogênio e Fe (II) ou Cu (II).....	51
Tabela 2.7	Concentração de ferro e cobre nas amostras de amido de mandioca oxidado com peróxido de hidrogênio e íons metálicos Fe (II) ou Cu (II).....	55
Tabela 2.8	Parâmetros de cor das amostras de amido oxidadas com peróxido de hidrogênio e íons metálicos Fe (II) ou Cu (II).....	56

CAPÍTULO 3

Tabela 3.1	Níveis das variáveis pH (X_1), concentração de peróxido de hidrogênio (v/m) (X_2) e tempo de reação (X_3) do planejamento DCCR com três pontos centrais e seis pontos axiais.....	67
Tabela 3.2	Planejamento DCCR, X_1 corresponde ao pH, X_2 a concentração em percentagem de peróxido de hidrogênio (v/m de amido b.s.) e X_3 o tempo de reação (min.).....	68
Tabela 3.3	Resultados para propriedade de expansão, conteúdo de carboxilas e poder redutor do amido de mandioca oxidado com peróxido de hidrogênio.....	76
Tabela 3.4	Resultados para poder de inchamento e solubilidade a 80 °C e 50 °C para os amidos oxidado com peróxido de hidrogênio.....	79

Tabela 3.5	Resultados encontrados para ciclos de congelamento e descongelamento expressos em porcentagem de perda de água dos amidos oxidados com peróxido de hidrogênio.....	83
Tabela 3.6	Viscosidade de pico, temperatura de pasta e viscosidade final em centipoise dos amidos oxidados com peróxido de hidrogênio.....	85
Tabela 3.7	Resultados das curvas TG/DTG, do amido nativo e do tratamento 16 da oxidação do amido de mandioca com peróxido de hidrogênio.....	87
Tabela 3.8	Resultados das curvas DSC (decomposição térmica), do amido nativo e do tratamento 16 da oxidação do amido de mandioca com peróxido de hidrogênio.....	87
Tabela 3.9	Resultados das curvas DSC (gelatinização) do amido nativo e do tratamento 16 da oxidação do amido de mandioca com peróxido de hidrogênio.....	88

CAPÍTULO 4

Tabela 4.1	Resultados para expansão, carboxilas e poder redutor dos tratamentos de amido oxidado com peróxido de hidrogênio em solução metanólica.....	104
Tabela 4.2	Resultados para poder de inchamento e solubilidade a 50 e a 80 °C para as amostras de amido de mandioca oxidadas em solução metanólica.....	109
Tabela 4.3	Resultados encontrados para ciclos de congelamento e descongelamento dos amidos oxidados com peróxido de hidrogênio em solução metanólica, expressos em porcentagem de perda de água.....	111
Tabela 4.4	Viscosidade de pico, temperatura de pasta e viscosidade final em centipoise dos amidos oxidados com peróxido de hidrogênio em solução metanólica.....	113
Tabela 4.5	Resultados das curvas TG/DTG, do tratamento 16 da oxidação do amido de mandioca com peróxido de hidrogênio em solução metanólica.....	114
Tabela 4.6	Resultados das curvas DSC decomposição térmica, do tratamento 16 da oxidação do amido de mandioca com peróxido de hidrogênio em solução metanólica.....	115
Tabela 4.7	Resultados das curvas DSC gelatinização, do tratamento 16 da oxidação do amido de mandioca com peróxido de hidrogênio em solução metanólica.....	116

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

REVISÃO DA LITERATURA

1.	ASPECTOS GERAIS DO AMIDO.....	17
1.1.	AMIDO DE MANDIOCA.....	18
1.2.	GELATINIZAÇÃO DO AMIDO.....	19
1.3.	RETROGRADAÇÃO DO AMIDO.....	20
2.	MODIFICAÇÃO DE AMIDOS.....	20
2.1.	MODIFICAÇÃO ÁLCOOL – ÁCIDA.....	21
2.2.	OXIDAÇÃO DE AMIDOS POR PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.....	22
2.2.1.	INFLUÊNCIA DE ÍONS METÁLICOS NA OXIDAÇÃO POR PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.....	23
3.	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	25
	REFERÊNCIAS.....	26

CAPÍTULO 2

TESTES PRELIMINARES DE OXIDAÇÃO DE AMIDO DE MANDIOCA COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E DETERMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE ÍONS METÁLICOS

	Resumo.....	32
	Abstract.....	33
1.	INTRODUÇÃO.....	34
2.	OBJETIVOS.....	36
3.	MATERIAL E MÉTODOS.....	37
3.1.	MATERIAL.....	37
3.2.	MÉTODOS.....	37
3.2.1.	OXIDAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	37
3.2.2.	CONTEÚDO DE CARBOXILAS.....	38
3.2.3.	DETERMINAÇÃO PROPRIEDADE DE EXPANSÃO.....	39
3.2.4.	PROPRIEDADE DE PASTA (RVA).....	39
3.2.5.	TEMOGRAVIMETRIA (TG) E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG).....	39

3.2.6.	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	40
3.2.7.	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	40
3.2.8.	ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (MODO CHAMA)..	41
3.2.9.	DETERMINAÇÃO DA COR.....	41
3.2.10.	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	42
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
5.	CONCLUSÃO.....	57
	REFERÊNCIAS.....	58

CAPÍTULO 3

OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE OXIDAÇÃO DE AMIDO DE MANDIOCA POR PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO UTILIZANDO A METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

	Resumo.....	62
	Abstract.....	63
1.	INTRODUÇÃO.....	64
2.	OBJETIVOS.....	66
3.	MATERIAL E MÉTODOS.....	67
3.1.	MATERIAL.....	67
3.2.	MÉTODOS.....	67
3.2.1.	REALIZAÇÃO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	67
3.2.2.	OXIDAÇÃO DO AMIDO POR PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.....	68
3.2.3.	DETERMINAÇÃO PROPRIEDADE DE EXPANSÃO.....	69
3.2.4.	CONTEÚDO DE CARBOXILAS.....	69
3.2.5.	DETERMINAÇÃO DO PODER REDUTOR.....	69
3.2.6.	SOLUBILIDADE E INCHAMENTO.....	70
3.2.7.	CICLOS DE CONGELAMENTO E DESCONGELAMENTO.....	70
3.2.8.	PROPRIEDADE DE PASTA (RVA).....	71
3.2.9.	TEMOGRAVIMETRIA (TG) E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG).....	71
3.2.10.	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	71
3.2.11.	A ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	72
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	74
5.	CONCLUSÃO.....	90
	REFERÊNCIAS.....	91

CAPÍTULO 4

AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE OXIDAÇÃO DO AMIDO DE MANDIOCA COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM METANOL

	Resumo.....	96
	Abstract.....	98
1.	INTRODUÇÃO.....	99
2.	OBJETIVOS.....	101
3.	MATERIAL E MÉTODOS.....	102
3.1.	MATERIAL.....	102
3.2.	MÉTODOS.....	102
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	103
5.	CONCLUSÃO.....	117
	REFERÊNCIAS.....	118
	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	123

CAPITULO 1

REVISÃO DA LITERATURA

1. ASPECTOS GERAIS DO AMIDO

O amido é um homopolissacarídeo formado por unidades de α -D-glicose, encontrado na natureza como fonte de reserva mais importante nos vegetais. Estes polímeros são produzidos nas células das plantas por uma série de reações controladas por enzimas. Os amidos ou féculas extraídos das plantas são chamados naturais ou nativos. Na alimentação humana, é uma das matérias-primas consideradas baratas e abundantes, podendo ser utilizado para diversos fins além de alimentos como nas indústrias têxtil, siderúrgica, de papel, farmacêutica, química (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004; BEMILLER e WHISTLER, 2009).

O amido é encontrado nos amiloplastos das células e, de todos os polissacarídeos, é o único presente nos tecidos vegetais em pequenas unidades denominadas grânulos. O tamanho e a forma dos grânulos variam de acordo com a fonte vegetal. Todos os grânulos apresentam uma fissura denominada hilo, o ponto de nucleação em torno do qual o grânulo se desenvolve (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004).

Na dieta humana, esse polissacarídeo é fonte de cerca de 70-80 % das calorias consumidas em todo o mundo. Comercialmente o amido pode ser obtido a partir de cereais como milho e trigo e também de tuberosas como batata, batata-doce e mandioca (CEREDA, 2002; FENEMMA, 1996). Além dos carboidratos amilose e amilopectina, os amidos podem conter baixos teores de outras substâncias que interferem em suas propriedades físico-químicas. Entre esses podem ser citados os compostos nitrogenados, lipídeos e os minerais, como o fósforo (CEREDA et al., 2001; BEMILLER e WHISTLER, 2009).

A amilose é um polímero com estrutura linear e contém até 6.000 unidades de α -D-glicopiranosas unidas por pontes glicosídicas α -1,4, sendo a principal responsável pelo processo de retrogradação do amido. A amilopectina tem estrutura ramificada, consistindo de cadeias de amilose com uma variação de grau de polimerização (DP) de 10 a 60 unidades de glicose, com um DP médio

dessa cadeia de aproximadamente 20. Elas estão unidas entre si por ligações α -1,4 e α -1,6, (WURZBURG, 1989; PARKER e RING, 2001).

A amilopectina apresenta peso molecular de aproximadamente 1000 vezes o peso molecular da amilose. Porém é menos propensa a retrogradação do que a amilose e tende a ser mais solúvel, podendo formar soluções que não gelificam sob altas ou baixas temperaturas (ELLIS et al., 1998).

A amilose e a amilopectina representam juntas 98-99% da massa seca do amido, variando sua proporção de acordo com a origem botânica e com o grau de maturação da planta, o que irá conferir diferenças nas propriedades das pastas de amido (BREUNINGER et al., 2009; RIBEIRO; SERAVALLI, 2004; FRANCO et al., 2002).

1.1. AMIDO DE MANDIOCA

A mandioca (*Manihot esculenta*, Crantz) é pertencente a família *Euphorbiaceae* e é originária da América do Sul. Essa tuberosa é de grande importância devido ser cultivada em todo o território nacional, fonte amilácea e faz parte da alimentação do povo brasileiro (CEREDA, 2002). As raízes da mandioca possuem diferentes tamanhos e dimensões, dependendo da variedade, idade e condições de crescimento (BREUNINGER et al., 2009).

A mandioca tem composição média de 60 a 70 % de água, 30 a 40 % de carboidratos, além de lipídios, fibras e proteínas em menores quantidades. O conteúdo de amido das raízes pode variar de 15 a 33 %, dependendo do clima e da época de colheita. As raízes colhidas excessivamente maduras apresentam alta concentração de amido, no entanto têm textura lenhosa dificultando assim o processo de extração do amido (CEREDA, 2002; BREUNINGER et al., 2009).

A mandioca é considerada uma boa fonte de energia, já que possui grande quantidade de carboidratos em suas raízes. O amido de mandioca possui menor teor de amilose em relação ao amido de batata, trigo e milho, e apresenta uma menor tendência a retrogradar. No entanto, os géis de amido de mandioca quando quentes apresentam alta instabilidade com variações drásticas na viscosidade (RAJA, 1995; BREUNINGER et al., 2009).

O amido de mandioca tem maior propriedade de expansão e maior claridade de pasta, comparado a outros amidos de diferentes fontes botânicas, sendo de extrema importância para alguns segmentos do ramo alimentício. Os amidos de mandioca oxidados têm características diferenciadas relacionadas principalmente a expansão ao forno, comparados aos amidos de mandioca nativos, além de conseguir melhorar outros atributos de produtos panificados relativos a textura (APLEVICZ e DEMIATE, 2006; DIAS et al., 2011). Nas indústrias de alimentos o amido de mandioca pode ser encontrado em muitas formulações, como espessante, filme, estabilizantes, xaropes e texturizantes (BREUNINGER et al., 2009).

1.2. GELATINIZAÇÃO DO AMIDO

O amido possui várias propriedades importantes dentre elas a gelatinização, que ocorre quando há o rompimento da ordem das moléculas dentro dos grânulos com alterações de suas propriedades. Amidos provenientes de diferentes fontes botânicas possuem faixas características de temperatura de gelatinização. Nos amidos nativos os grânulos são pouco solúveis em água em temperaturas inferiores a de gelatinização (SINGH et al., 2003; GOMES et al., 2009).

A capacidade de gelatinização do amido está relacionada às moléculas de amilose contida no amido, e este fenômeno ocorre entre as moléculas de amilose e as cadeias laterais curtas das moléculas de amilopectina, por pontes de hidrogênio em soluções aquosas. Quando uma dispersão de amido e água é aquecida, a estrutura semicristalina do amido é alterada. Isso ocorre porque há enfraquecimento das pontes de hidrogênio e as moléculas de água interagem com as hidroxilas da amilose e da amilopectina causando o aumento do tamanho dos grânulos, a solubilização parcial do amido e a hidratação gradativa que forma uma rede de moléculas mantidas pelas micelas remanescentes. A temperatura de gelatinização varia para amidos de diferentes fontes botânicas (GOMES et al. 2009; BREUNINGER et al., 2009; POLESÌ, SARMENTO e FRANCO, 2011).

1.3. RETROGRADAÇÃO DO AMIDO

A retrogradação é outra propriedade característica que ocorre, quando as moléculas constituintes do amido gelatinizado começam a se reassociar em uma estrutura ordenada. A retrogradação ocorre após estocagem ou resfriamento do amido gelatinizado, onde ocorre uma cristalização parcial das moléculas de amilose e amilopectina. Na fase inicial, duas ou mais cadeias de amido podem formar um ponto de junção simples que depois, pode se desenvolver vastamente em mais regiões ordenadas. Por último, sob condições favoráveis, uma ordenação cristalina aparece, forçando a água a sair do sistema. Essa expulsão da água da rede do gel é denominada sinérese (GOMES et al., 2009).

A retrogradação faz com que a textura do amido e seus componentes se alterem, assim interferindo no processamento industrial. Muitos métodos de análise vêm sendo desenvolvidos, a fim de melhor controlar as mudanças físico-químicas do amido ligadas a retrogradação (KARIM, 2000).

2. MODIFICAÇÃO DE AMIDOS

Nem sempre os amidos, na sua forma nativa, possuem propriedades físico-químicas adequadas para o processamento industrial, por isso muitas vezes os amidos são modificados para serem utilizados na fabricação de alimentos. Na maioria das vezes o amido é modificado quimicamente (BEMILLER, 1997; DEMIATE et al., 2000; DIAS, 2007). Os amidos modificados são usados principalmente nas indústrias papeleiras, sendo utilizado também nas indústrias alimentícias e têxteis (CEREDA; VILPOUX, 2003).

As várias formas de modificar amidos nativos visam a alteração de uma ou mais de suas características, tais como: temperatura da pasta, relação sólidos/viscosidade, resistência das pastas de amido à quebra de viscosidade por ácidos, calor e/ou agitação mecânica, tendência de retrogradação, caráter iônico e hidrofílico (BEMILLER, 1997).

2.1. MODIFICAÇÃO ÁLCOOL - ÁCIDA

A modificação ácida do amido nativo altera a massa molar, a viscosidade e as propriedades de pasta. Para aumentar a conversão do amido nativo em amido modificado usando uma menor quantidade de ácido, diversos estudos citam a utilização do método álcool-ácido, no qual os grânulos de amido são adicionados em solução alcoólica, na presença de pequena quantidade de ácidos fortes. Os amidos assim modificados apresentam as mesmas características do modificado apenas com ácido, no entanto utiliza-se menores quantidades de ácido (MA e ROBYT, 1987; FERRINI et al., 2003; LIN, LII e CHANG, 2005).

A modificação ácida – alcoólica vem sendo investigada utilizando diferentes amidos tratados em diferentes concentrações de ácidos e diferentes alcoóis. LUO et al.(2011), trataram amostras de amido de milho regular, ceroso e com alto teor de amilose com hidrólise ácida na presença de diferentes alcoóis para verificar qual a contribuição dos diversos tipos de alcoóis na modificação. Os autores observaram que os alcoóis fazem com que o amido apresente diferentes concentrações de ácido em seu interior. Os resultados encontrados para as modificações foram melhores quando utilizado metanol, no amido de milho ceroso, ou seja, a modificação não depende apenas do tipo de amido, mas do conteúdo de amilose presente nas cadeias de amido.

CHANG et al (2006) estudaram as propriedades físico-químicas de amido de milho regular e ceroso tratado em diferentes alcoóis anidros e com ácido clorídrico. Observaram que o rendimento de recuperação de amidos tratados com metanol anidro foi maior; também relataram que tamanho dos grânulos após o tratamento foi ligeiramente inferior comparado ao amido nativo, e que o amido ceroso tratado com metanol apresentou alteração na estrutura interna do grânulo. A solubilidade dos amidos aumentou com o aumento da cadeia de carbonos do álcool utilizado para o tratamento.

LIN et al.(2012) avaliaram a influência da modificação álcool-ácido nas características do amido de arroz e observaram que com a utilização do metanol durante a reação foi necessário menos ácido para a modificação da estrutura do amido. Os amidos de arroz, modificados por tratamento álcool-

ácido apresentaram menor viscosidade de pasta, maior poder de inchamento, maior temperatura de gelatinização e diminuição da cadeia. Os autores propõem que novos estudos sejam realizados, sobre o comportamento de diferentes fontes botânicas de amido, e de diferentes modificações como, por exemplo, a oxidação.

2.2. OXIDAÇÃO DE AMIDOS POR PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

A oxidação de amido é um dos métodos de modificação que altera suas propriedades possibilitando o atendimento da evolução tecnológica. Devido à sua baixa viscosidade, estabilidade elevada, clareza, propriedade de formação de película e de ligação, o amido oxidado tem sido largamente utilizado pelas indústrias (KUAKPETOON & WANG, 2006; SANGSEETHONGA, et al. 2010).

A oxidação é um dos métodos de obtenção de amidos modificados com baixa viscosidade e propriedade de formação de filme. O amido modificado por oxidação é preparado com reagentes oxidantes, controle de temperatura e pH. Com as alterações ocorridas há uma modificação estrutural principalmente quanto a formação de grupos carbonilas/carboxilas (DIAS, 2011; WANG et al., 2003).

O número de grupos carbonilas/carboxilas formados durante a modificação indica a intensidade do tratamento no grânulo de amido. A oxidação acontece aleatoriamente nos radicais terminais redutores (C-1) e não redutores (C-4) e nos radicais hidroxilas dos carbonos C-2 e C-3, rompendo as ligações carbono-carbono, com a formação de radicais de aldeídos intermediários de ambos os carbonos, resultando em amido 2,3 dicarboxilas (PAROVUORI, et al 1995; TOLVANEN et al., 2009; DIAS, 2011;).

Existem diversos agentes de oxidação, porém os métodos mais estudados para a elaboração de amidos oxidados são aqueles que empregam peróxido de hidrogênio, permanganato de potássio, hipoclorito de sódio (DEMIATE e CEREDA, 2000; SILVA et al., 2008; SANGSEETHONG, TERMVEJSAYANON e SRIROTH, 2010).

Segundo Dias et al. (2011) a oxidação do amido com peróxido de hidrogênio tem sido muito estudada em virtude da complexidade das reações

frente às modificações ocorridas no meio e no substrato. Em seu estudo, foram avaliados os efeitos da oxidação com peróxido de hidrogênio sobre amido de mandioca fermentado seco ao sol e em estufa; os autores associaram a maior expansão dos biscoitos preparados com amido oxidado ao maior conteúdo de carbonila e carboxila presente nestes.

Shirai et al. (2007) avaliaram as características físico-químicas de amidos modificados com peróxido de hidrogênio e observaram que os amidos modificados apresentaram maior expansão, conteúdo de carboxilas, poder redutor e susceptibilidade à sinérese. Sikora et al. (2004) estudaram amidos oxidados e observaram que são mais solúveis em água, formam pastas transparentes e possuem viscosidade relativamente baixa, além de reduzida habilidade retrogradativa. Dias et al. (2007) estudaram o efeito de amidos oxidados com peróxido de hidrogênio na propriedade de expansão e observaram melhor expansão durante o forneamento de produtos panificáveis feitos com amidos oxidados. Em alimentos, os amidos oxidados são utilizados em sobremesas cremosas, molhos para salada, catchups, leites fermentados, alimentos concentrados e enlatados além do melhoramento da panificação. Também pode ser utilizado para a microencapsulação de aromas como substituto da goma arábica (SIKORA et al., 2004; BEMILLER e WHISTLER, 2009).

2.2.1. INFLUÊNCIA DE ÍONS METÁLICOS NA OXIDAÇÃO POR PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

De acordo com a literatura a adição de íons metálicos com função de catalisadores, demonstram que a eficiência do processo de oxidação pode ser melhorada através da sua utilização, no entanto sua interação com o amido deve ser investigada (ISBELL e FRUSH, 1987; PAROVUORI, et al. 1995; ACHREMOWICZA et al., 2000; TOLVANEN et al., 2009, 2011; LABANOWSKA et al., 2008; 2011).

Zang et al. (2012) estudaram as propriedades de amidos oxidados com elevado grau de oxidação, utilizando CuSO_4 como catalisador em peróxido de hidrogênio como agente oxidante. O CuSO_4 foi considerado um catalisador

eficiente para a oxidação com peróxido de hidrogênio diminuindo o tempo de reação de 7 horas para 1 hora.

Tolvanen et al. (2009) avaliaram a cinética da oxidação de amidos usando peróxido de hidrogênio e um complexo de ferro como catalisador e observaram que em pH alcalino houve um aumento do conteúdo de carbonila e carboxila porém diminuição de rendimento final de amido oxidado.

Sangseethong et al. (2010) caracterizaram as propriedades físico-químicas de amidos de mandioca oxidados com hipoclorito e peróxido utilizando sulfato de cobre como catalisador. Constataram que na reação, ocorre decomposição do peróxido, dando origem a um radical HO mais reativo e, portanto, reage com as cadeias mais rapidamente. Na presença de catalisador de ferro ou de cobre, a reação de oxidação de amido ocorre por formação de radicais OH muito reativos.

De acordo com a literatura, apesar das reações catalisadas por íons metálicos tais como Cu (II) e Fe(II), demonstrarem sucesso, as mesmas devem ser investigadas, pois há a possibilidade de sua interação com o polissacarídeo (CIESIELSKI, et al., 2003; TOLVANEN et al., 2009 e 2011; LABANOWSKA et al., 2008 e 2011).

Íons cobre introduzidos na oxidação de fécula de batata com peróxido de hidrogênio sob temperatura de 40 °C agiram com um reagente ativo na geração de radicais de carboidratos estáveis. Verificou-se que a geração de radicais foi correlacionada com a redução de Cu (II) para Cu (I) e formação de complexos glicose-cobre (LABANOWSKA et al., 2011).

Em um estudo realizado por Achremowicz et al. (2000), a formação de grupos carbonila foi favorecida com a utilização de Cu (II), durante a oxidação de fécula de batata, porém o Cu (II) não pode ser removido do produto, devido à formação de complexos do Cu (II) com o amido.

Pietrzyk et al. (2011) estudaram a influência de diferentes concentrações de Cu (II), como catalisador na reação de oxidação. Os resultados indicaram que a concentração de Cu (II) adicionado, teve eficácia no processo de oxidação e influência sobre as propriedades físico-químicas do amido, no entanto verificou-se que o mesmo oxidado apresentava maior conteúdo de cobre do que o nativo.

3. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O delineamento experimental é uma estratégia metodológica que visa testar hipóteses. Essa estratégia é aplicada quando se pretende identificar uma relação casual entre as variáveis do domínio de uma análise e os efeitos observados dessas variáveis (BARROS NETO et al., 2002). Para a utilização do delineamento experimental, testes preliminares são realizados com o intuito de se obter as principais variáveis que interferem diretamente no experimento. Através dos dados obtidos nos testes preliminares, são definidas as variáveis independentes (fatores) e dependentes (respostas).

Em um experimento fatorial com k fatores, cada um deles com dois níveis, é denominado experimento fatorial 2^k . O processo experimental dessa técnica está em realizar testes com cada uma das combinações da matriz experimental, e em seguida, determinar e interpretar os principais efeitos e as principais interações dos fatores investigados, podendo assim se identificar quais as melhores condições do experimento (RODRIGUES e IEMMA, 2004).

Neste método pode haver a adição de pontos centrais, utilizados para conservar a linearidade dos efeitos provocados nos fatores do experimento, bem como para se estimar os erros experimentais sem influência dos efeitos produzidos pelos fatores na resposta. A utilização de pontos axiais garante que o experimento seja rotacional, permitindo estimar os coeficientes da superfície em todas as direções possíveis.

Planejamentos que apresentam pelo menos três níveis para cada fator, podem ser utilizados na metodologia de superfície de resposta, um procedimento para determinar quais as condições ótimas dos fatores de controle que interferem na resposta de um experimento, havendo assim uma otimização do processo (BARROS NETO et al., 2002; RODRIGUES e IEMMA, 2004).

REFERÊNCIAS

ACHREMOWICZ, B.; GUMUL, D.; BALA-PIASEK, A.; TOMASIK, P.; HABERKO, K. Air oxidation of potato starch over Cu(II) catalyst. **Carbohydrate Polymers**, v. 42, p. 45 –50, 2000.

APLEVICZ, K. S.; DEMIATE, I. M. Caracterização de amidos de mandioca nativos e modificados e utilização em produtos panificados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, p. 478-484, 2007.

BEMILLER, J.; WHISTLER, R. **Starch: Chemistry and Technology**. 3ª ed New York: Elsevier, p. 894, 2009.

BREUNINGER, W. F.; PIYACHOMKWAN, K.; SRIROTH, K. Tapioca/Cassava Starch: Production and Use I. **Starch: Chemistry and Technology**. 3 ed New York: Elsevier, p. 541-568, 2009.

CEREDA, M. P.; CHUZEL, G. C.; VILPOUX, O.; NUNES, O. L. G. da S. Modificação de fécula por fermentação. **Biotecnologia Industrial** v. 3, cap. 20. São Paulo: Edgar Blücher, p. 413-417, 2001.

CEREDA, M. P. **Propriedades gerais do amido**. São Paulo: Fundação Cargill, p. 13 -240, 2002.

CEREDA, M.P.; VILPOUX, O.F. **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, v.3, p.246-332, 2003.

CHANG, Y. HO.; LIN, J. HUA.; CHANG, S. YU. Physicochemical properties of waxy and normal corn starches treated in different anhydrous alcohols with hydrochloric acid. **Food Hydrocolloids**, v. 20, p. 332–339, 2006.

CIESIELSKI, W.; LII, C.; YEN, M. T.; TOMASIK, P. Interactions of starch with salts of metals from the transition groups. **Carbohydrate Polymers**, v. 51, p. 47-56, 2003.

DEMIATE, I. M. et al. Relationship between baking behavior of modified cassava starches and starch chemical structure determined by FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 42, p. 149-158, 2000.

DEMIATE, I.M.; CEREDA, M.P. Some physico-chemical characteristics of modified cassava starches presenting baking property. **Energia na Agricultura**, v. 15, v. 3, p. 36-46, 2000.

DIAS, A. R. G.; ELIAS, M. C.; OLIVEIRA, M.; HELBIG, E. Oxidação de amidos de mandioca e de milho comum fermentados: desenvolvimento da propriedade de expansão. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 2, p 794-799, 2007.

DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE E. da R.; HELBIG, E.; MOURA, F. A. de.; VARGAS, C. G.; CIACCO, C. F. Oxidation of fermented cassava starch using hydrogen peroxide. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p. 185-191, 2011.

ELLIS, R. P.; COCHRANE, M. P.; DALE, M. F. B.; DUFFUS, C. M.; LYNN, A.; MORRISON, I. M.; PRENTICE, R. D. M.; SWANSTON, J. S.; TILLER, S. A. Starch production and industrial use. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 77, 1998.

FENEMMA, O. R. **Food Chemistry**. 3 Ed. New York: Marcel Dekker, p.1069, 1996.

FERRINI, L. M. K. et al. Effect of acid-methanol treatment on the physicochemical and structural characteristics of cassava and maize starches. **Starch / Stärke**, v. 60, p. 417-425, 2008.

FRANCO, C. M. L.; DAIUTO, E. R.; DEMIATE, I. M.; CARVALHO, L. J. C.; LEONEL, M.; CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F.; SARMENTO, S. B. S. **Propriedades Gerais do Amido**. São Paulo: Fundação Cargill, p.221, 2002.

GOMES et al. Isolation and physico-chemical and rheological characterisation of the brazilian jalap starch (*Operculina tuberosa* Meisn). **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 885-890, 2009.

ISABELL H. S.; FRUSH, H, F. L. Mechanisms for hydroperoxide degradation of disaccharides and related compounds. **Carbohydrate Research**, v.161, p.181 – 193, 1987.

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

KUAKPETOON, D.; WANG Y. J.; Production and physicochemical properties of properties of oxidized corn starches varying in amylose content. **Carbohydrate Research**, v. 341, p. 1896–1915, 2006.

LABANOWSKA ,M., BIDZINSKA, E., DYREK, K., FORTUNA, T., PIETRZYK, S., ROZNOWSKI, J., Sochad, R. P. Cu^{2+} ions as a paramagnetic probe in EPR studies of radicals generated thermally in starch. **Starch/Starke**, v.60, p. 134–325, 2008.

LABANOWSKA, M.; BIDZINSKA, E.; PIETRZYK, S.; JUSZCZAK, L.; FORTUNA, T.; BŁONIARCZYK, K. Influence of copper catalyst on the mechanism of carbohydrate radicals generation in oxidized potato starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, p. 775–785, 2011.

LIN, J. H.; LII, C. Y.; CHANG, Y. H. Change of granular and molecular structures of waxy maize and potato starches after treated in alcohols with or without hydrochloric acid. **Carbohydrate Polymers**, v. 59, p. 507-515, 2005.

LIN, J. H.; PAN, C. L.; SINGH, H.; CHANG, Y. HO. Influence of molecular structural characteristics on pasting and thermal properties of acid-methanol-treated rice starches. **Food Hydrocolloids**, v. 26, p. 441- 447, 2012.

LUO, ZG ; FU, XO ; GAO, QY ; YU, S. J. Effect of acid hydrolysis in the presence of anhydrous alcohols on the structure, thermal and pasting properties of normal, waxy and high amylase maize starches. **International Journal of Food Science and Technology**, v.46, p.429-435, 2011.

MA, W. P.; ROBYT, J. F. Preparation and characterization of soluble starches having different molecular sizes and composition by acid hydrolysis in different alcohols. **Carbohydrate Research**, v. 166, p. 283-297, 1987.

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

PAROVUORI, P., HAMUNEN, A., FORSELL, P., AUTIO, K., POUTANEN, K. Oxidation of potato starch by hydrogen peroxide. **Starch/Starke**, v. 47, p.19–23, 1995.

PIETRZYK, S.; JUSZCZAK, L.; FORTUNA, T.; LABANOWSKA, M.; BIDZINSKA, E.; BLONIARCZYK, K. The influence of Cu(II) ions on physicochemical properties of potato starch oxidised by hydrogen peroxide. **Starch/Starke**, v. 64, p. 272–280, 2012.

POLESI, L. F; SARMENTO, S. B. S.; FRANCO, C.M.L.Production and physicochemical properties of resistant starch from hydrolysed wrinkled pea starch. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 46, p. 2257-2264, 2011.

RAJA K. C. M.; **Cassava starch**: scope and limitations, in New Developments in Carbohydrates and Related Natural Products. Oxford & IBH Publishing, New Delhi, p.55–62, 1995.

RIBEIRO, E. P., SERAVALLI, E. A. G. **Química de Alimentos**. São Paulo: Edgard Blücher, p.184, 2004.

RODRIGUES, M., I.; IEMMA, A., F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos**. Uma Estratégia Sequencial de Planejamentos. 1^a Ed. Campinas: Casa do Pão Editora, p.326, 2005.

SANGSEETHONGA, K.; TERMVEJSAYANONA, N.; SRIROTH, K. Characterization of physicochemical properties of hypochlorite- and peroxide-oxidized cassava starches **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 446–453, 2010.

SHIRAI, M. A.; HAAS, A.; FERREIRA, G. F.; MATSUGUMA, L. S.; FRANCO, C. M. L.; DEMIATE, I. M. Características físico-químicas e utilização em alimentos de amidos modificados por tratamento oxidativo. **Ciência Tecnologia de Alimentos**, v. 27, p. 239-247, 2007.

SIKORA, M.; JUSZCZAK, L.; SADY, M.; KRAWONTKA, J. Use of Modified Starches as Thickeners of Cocoa syrups. **Food Science and Technology International**, v.10, p. 347-354, 2004.

SINGH, N J.; KAUR, L.; SINGH S. N.; SINGH GILL, BALMEET, S. G. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Review. Food Chemistry**, v.81, p.219-231, 2003.

TOLVANEN, P.; MAKI-ARVELA, P.; SOROKIN, A.B.; SALMI, T.; MURZIN, D.Yu. Kinetics of starch oxidation using hydrogen peroxide as an environmentally friendly oxidant and an iron complex as a catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 154, p. 52–59, 2009.

WANG, Y.J.; WANG, L. Physicochemical properties of common and waxy cor starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. **Starch/Starke**, v. 52, p. 207-217, 2003.

WURZBURG, O.B. **Modified Starches: Properties and Uses**. Boca Raton: CRC Press, Inc., p. 277, 1989.

ZHANG, Y. - R.; WANG, X-L.; ZHAO, G. -M.; WANG, Y. -Z. Preparation and properties of oxidized starch with high degree of oxidation. **Carbohydrate Polymers**, v.87 p. 2554– 2562, 2012.

CAPITULO 2

TESTES PRELIMINARES DE OXIDAÇÃO DE AMIDO DE MANDIOCA COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E DETERMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE ÍONS METÁLICOS

Resumo

O amido nativo é abundante e seu uso possui viabilidade econômica, porém apresenta limitações quanto a suas propriedades tecnológicas o que dificulta a sua utilização em alguns processos industriais. A oxidação de amido é um dos métodos de modificação que altera suas propriedades possibilitando o atendimento às exigências da evolução tecnológica. Diversos fatores interferem na reação de oxidação como concentração de agente oxidante e pH. Estudos anteriores sugerem que a utilização de íons metálicos aumentam a eficiência do processo de oxidação do peróxido de hidrogênio. A fim de se verificar a influência da concentração de peróxido de hidrogênio combinado ao pH e a interferência dos íons metálicos Fe(II) e Cu (II) na reação de oxidação de amido de mandioca, oito ensaios foram realizados com pH de 3,0 e 5,0 e concentração de peróxido de hidrogênio de 0,75 e 1,5 % (v/m) combinados aos íons Fe(II) ou Cu (II). As amostras oxidadas apresentaram maiores conteúdos de carboxilas, maior propriedade de expansão e menor viscosidade. No entanto os amidos oxidados apresentaram íons metálicos incorporados aos grânulos, mostrando que apesar de auxiliar na reação de oxidação. A utilização do Fe (II), apesar de apresentar maior resíduo nas amostras, demonstrou maior contribuição durante a reação de oxidação do amido de mandioca.

Palavras Chave: oxidação, sulfato de ferro, sulfato de cobre, amido.

Abstract

The native starch is abundant and economical but has limitations regarding its technological properties which hinder its use in industrial processes. Oxidation of starch is one of the methods of modification that alters their properties enabling the attendance to demands of technological evolution. Several factors affect the oxidation reaction as concentration of oxidizing agent and pH. Previous studies suggest that the use of metal ions increases efficiency of the oxidation process by hydrogen peroxide. In order to check the influence of the concentration of hydrogen peroxide combined to pH and the interference of metals Fe (II) and Cu (II) in oxidation reaction of cassava starch, eight tests were performed with pH of 3.0 - 5.0 and hydrogen peroxide concentration from 0.75 to 1.5% (v / w) combined with Fe (II) or Cu (II). The oxidized samples showed higher content of carboxyl groups, higher expansion property and lower apparent viscosity. However the modified starches showed metal ions incorporated into granules, showing that even though assist in oxidation reaction. The use of Fe (II), even though resulting in more residue in the samples, had higher contribution during the oxidation reaction of cassava starch.

Keywords: oxidation, iron sulfate, copper sulfate, starch.

1. INTRODUÇÃO

O amido nativo é abundante e econômico, porém apresenta limitações quanto a suas propriedades tecnológicas que dificultam a utilização em alguns processos industriais. A oxidação de amido é um dos métodos de modificação que altera suas propriedades possibilitando o atendimento da evolução tecnológica. Devido à sua baixa viscosidade, estabilidade elevada, clareza, propriedade de formação de película e de ligação o amido oxidado tem sido largamente utilizado pelas indústrias (KUAKPETOON & WANG, 2006; KAUR et al., 2012).

Essa modificação resulta na formação de grupos carboxilas e carbonilas, e na despolimerização parcial, que depende principalmente da origem botânica do amido, do tipo de agente oxidante e das condições de reação (PAROVUORI et al., 1995; WANG et al., 2003; KUAKPETOON & WANG, 2008; ZHANG et al., 2009; SANGSEETHONG, TERMVEJSAYANON e SRIROTH, 2010; DIAS et al., 2011;).

Existem diversos agentes de oxidação, porém os métodos mais aplicados para a elaboração de amidos oxidados são aqueles que empregam peróxido de hidrogênio, permanganato de potássio e hipoclorito de sódio (WANG & WANG, 2003; SANGSEETHONG, TERMVEJSAYANON e SRIROTH, 2010; DIAS et al., 2011). O peróxido de hidrogênio vem se tornando o favorito, pois, apesar de promover uma oxidação mais branda, se decompõe em oxigênio e água, não representando problema ambiental (DIAS et al., 2011a; TOLVANEN et al., 2009, 2011). Apesar de o peróxido de hidrogênio conter alta quantidade de oxigênio ativo e grande potencial oxidativo, o mesmo não é muito reativo com grupos funcionais orgânicos. Estudos demonstram que a adição de íons metálicos, aumentam a eficiência do processo de oxidação, no entanto sua interação com os granulos de amido devem ser investigadas (ISELL e FRUSH, 1987; PAROVUORI, et al., 1995; ACHREMOWICZ et al., 2000; TOLVANEN et al., 2009, 2011; LABANOWSKA et al., 2008; 2011).

ZANG et al. (2012) estudaram as propriedades de amidos oxidados com elevado grau de oxidação, utilizando CuSO_4 como catalisador em peróxido de hidrogênio como agente oxidante. O CuSO_4 foi considerado um catalisador

eficiente para a oxidação com peróxido de hidrogênio diminuindo o tempo de reação de 7 horas para 1 hora.

TOLVANEN et al. (2009) avaliaram a cinética da oxidação de amidos usando peróxido de hidrogênio e um complexo de ferro como catalisador e observaram que em pH alcalino houve um aumento do conteúdo de carbonila e carboxila porém diminuição do rendimento final de amido oxidado.

SANGSEETHONG et al. (2010) caracterizaram as propriedades físico-químicas de amidos de mandioca oxidados com hipoclorito e peróxido utilizando sulfato de cobre como catalisador. Constataram que na reação, ocorre decomposição do peróxido, dando origem a um radical HO que é mais reativo e, portanto, reage com as cadeias mais rapidamente. Na presença de catalisador de ferro ou de cobre, a reação de oxidação de amido ocorre por formação de radicais OH muito reativos.

Apesar das reações catalisadas por íons metálicos tais como Cu (II) e Fe(II), demonstrarem sucesso, as mesmas devem ser investigadas, pois há a possibilidade de sua interação com o amido (CIESIELSKI, et al., 2003; TOLVANEN et al., 2009 e 2011; LABANOWSKA et al., 2008 e 2011).

Íons de cobre introduzidos na oxidação de fécula de batata com peróxido de hidrogênio sob temperatura de 40 °C agiram com um reagente ativo na geração de radicais de carboidratos estáveis. Verificou-se que a geração de radicais foi correlacionada com a redução de Cu (II) para Cu (I) e formação de complexos glicose-cobre (LABANOWSKA et al., 2011).

Em um estudo realizado por ACHREMOWICZ et al. (2000), a formação de derivados de carbonila foi favorecida com a utilização de Cu (II), durante a oxidação de amido de batata, porém o Cu (II) não pode ser removido do produto, devido à formação de complexos do Cu (II) com o amido.

Pietrzyk et al. (2012) estudaram a influência de diferentes concentrações de Cu (II), como catalisador na reação de oxidação de amido de batata. Os resultados indicaram que a concentração de Cu (II) adicionado, teve eficácia no processo de oxidação e influência sobre as propriedades físico-químicas do amido. Porém verificou-se que o amido oxidado apresentava maior conteúdo de cobre que o amido nativo.

2. OBJETIVOS

- GERAL

O objetivo deste trabalho foi determinar se as variáveis pH, concentração de peróxido de hidrogênio e íons metálicos interferem no processo de oxidação com peróxido de hidrogênio em amido de mandioca e quantificar o resíduo dos íons metálicos após a oxidação.

- ESPECÍFICOS

Determinar se o efeito pH, concentração de peróxido de hidrogênio e íons metálicos interferem no processo de oxidação com peróxido de hidrogênio em amido de mandioca através de um planejamento 2^3 .

Caracterizar as amostras de amido oxidado quanto a conteúdo de carboxilas, expansão, propriedade de pasta, análise térmica, raios X, espectroscopia de absorção atômica e parâmetros de cor.

Definir qual íon metálico, Fe (II) (sulfato de ferro) ou Cu (II) (sulfato de cobre) contribui mais para a reação de oxidação com peróxido de hidrogênio em amido de mandioca.

Determinar quantitativamente e qualitativamente os resíduos de íons metálicos em amostras de amido de mandioca oxidados com peróxido de hidrogênio.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. MATERIAL

O amido de mandioca nativo foi fornecido pela empresa Pasquini (Nova Esperança - PR - Brasil) e os reagentes eram de grau analítico, incluindo o peróxido de hidrogênio p.a. 50% (marca: Synth; fabricante: Labsynth Produtos para laboratório Ltda), o sulfato Ferroso $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (marca: Vetec; fabricante: Química Final Ltda.) e o sulfato Cúprico $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (marca: Quimidrol; fabricante: Quimidrol Comercio, Indústria, Importação Ltda).

3.2. MÉTODOS

3.2.1. OXIDAÇÃO DAS AMOSTRAS

A fim de verificar se as variáveis pH, concentração de agente oxidante e tipo de catalisador tinham influência sobre a oxidação de amido de mandioca com peróxido de hidrogênio, testes preliminares foram realizados com 100 g (b.s) de amido para cada reação, empregando-se concentrações de peróxido de hidrogênio de 0,75 % e 1,5 % (v/m), apenas para promover uma pequena modificação. Os valores de pH escolhidos foram de 5,0 a 3,0, tendo como base o trabalho de Dias et al. (2011), onde pHs mais ácidos foram melhores na promoção da oxidação. Foram utilizados como catalisadores da reação dois íons metálicos (Fe (II) e Cu (II)), (0,05 g/100 g amido) verificando-se a interferência na reação de oxidação do amido, como demonstra a Tabela 2.1. A fim de verificar qual íon contribuía para a reação utilizou-se um planejamento fatorial 2^3 . A reação ocorreu em temperatura de aproximadamente 20 °C e com um tempo de reação de 30 minutos. Ao termino da reação, as amostras de amido (100 g) foram filtradas em papel filtro número 2, em funil de Buchner, lavadas com 1.200 mL de água destilada e dispersas em mais 600 mL de água destilada e filtradas novamente. As amostras de amidos foram secas em estufa de ar forçado a 40 °C por 48 horas.

Tabela 2.1 - Teste preliminares na oxidação do amido de mandioca em presença de íons metálicos Fe (II) ou Cu (II), utilizando planejamento fatorial 2^3 , apresentados em níveis codificados e variáveis reais.

Ensaio	Catalisador (0,05 g)	pH	Concentração peróxido % (v/m)
1	Fe (+1)	5,0 (+1)	0,75 (-1)
2	Cu (-1)	5,0 (+1)	0,75 (-1)
3	Fe (+1)	5,0 (+1)	1,5 (+1)
4	Cu (-1)	5,0 (+1)	1,5 (+1)
5	Fe (+1)	3,0 (-1)	0,75 (-1)
6	Cu (-1)	3,0 (-1)	0,75 (-1)
7	Fe (+1)	3,0 (-1)	1,5 (+1)
8	Cu (-1)	3,0 (-1)	1,5 (+1)

3.2.2. CONTEÚDO DE CARBOXILAS

Para determinação de carboxilas, 5 g de amidos foram dispersos em 25 mL de ácido clorídrico (0,1M), que foram agitados continuamente por 30 minutos e posteriormente centrifugados e lavados até pH 7,0. O amido lavado e centrifugado foi resuspenso em 300 mL de água destilada e aquecido a temperatura de ebulição com agitação contínua por 30 minutos para sua completa gelatinização.

Após a gelatinização do amido as amostras foram tituladas com NaOH (0,01M) até pH 8,2 (PAROVUORI et al., 1995). A análise foi realizada em triplicata.

Para determinação das carboxilas realizou-se o cálculo mostrado na Equação 1:

$$\text{COOH} = \frac{(V_s - V_b) \times M \times 0,045 \times 100}{P} \quad (\text{Eq. 1})$$

V_s = mL de NaOH gasto com a amostra de amido oxidado

V_b = mL de NaOH gasto com o amido nativo

M = molaridade do NaOH

P = peso da amostra (b.s)

3.2.3. DETERMINAÇÃO PROPRIEDADE DE EXPANSÃO

Obteve-se uma massa a partir de 12 g de amido parcialmente gelatinizados com 10 mL de água destilada em ebulição, realizando-se a homogeneização manual. A massa foi dividida em três esferas com tamanhos iguais e levadas ao forno em formas retangulares devidamente identificadas, por 25 minutos a 200 °C. Ao final do forneamento as esferas foram pesadas e impermeabilizadas com parafina e seus volumes medido pelo deslocamento de água em proveta graduada de 1000 mL (DEMIATE e CEREDA 2000). A avaliação da propriedade de expansão foi realizada em triplicata e expressa como volume específico (mL g^{-1}).

3.2.4. PROPRIEDADE DE PASTA (RVA)

A propriedade de pasta das amostras foi determinada pelo equipamento RVA 4 (Newport Scientific, Australia). Uma dispersão aquosa de 8 % de amido (base seca) em 28 g de massa total foi preparada. A suspensão foi submetida a 50 °C por um minuto e aquecida a 95 °C numa taxa de 6 °C min^{-1} , permanecendo nesta temperatura durante cinco minutos. Em seguida, a pasta foi resfriada a 50 °C, numa taxa de 6 °C min^{-1} , e mantida nesta temperatura por dois minutos. A dispersão foi mantida sob agitação a 160 rpm durante toda a análise.

A viscosidade máxima desenvolvida durante o período de aquecimento e a viscosidade final, valor obtido no ponto final do ciclo de resfriamento, à temperatura de 50 °C, foram expressas em centipoise (1 cP = 1 mPa s).

3.2.5. TEMOGRAVIMETRIA (TG) E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG)

As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas com o sistema de análise térmica TGA-50 (Shimadzu, Japão), em que as amostras foram aquecidas de 25 °C até 900 °C, usando cadinho de alumina aberto com aproximadamente 10,0 mg de cada amostra, sob um fluxo de ar com vazão de 150 mL min^{-1} a uma razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} . O instrumento foi

preliminarmente calibrado com peso padrão e com oxalato de cálcio monohidratado. Todas as percentagens de perda de massa foram determinadas utilizando o software de análise de dados TA-60 WS. A termogravimetria derivada (DTG) foi verificada com o mesmo software auxiliando na determinação das temperaturas de perda de massa.

3.2.6. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

As curvas DSC foram obtidas em equipamento DSC-Q200 (TA-Instruments, EUA), em dois programas de aquecimento com diferentes finalidades. O primeiro foi realizado seguindo os mesmos parâmetros da análise termogravimétrica: as amostras foram aquecidas de 30 a 600 °C, utilizando cadinho de alumínio com tampa perfurada e aproximadamente 10,0 mg de cada amostra sob um fluxo de ar com vazão de 150 mL min⁻¹ a uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

No segundo aquecimento, as curvas DSC foram realizadas com o objetivo de estudar o processo de gelatinização. As curvas foram registradas sob um fluxo de ar de 50 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹; foram pesadas cerca de 4,0 mg de amido que foi misturado com água deionizada em uma proporção de 1:4 (amido: água) e a mistura foi mantida em repouso durante 60 minutos, para equilíbrio do teor de umidade. Os cadinhos de alumínio foram selados e o instrumento foi previamente calibrado com índio de alto grau de pureza de 99,99%, pf = 156,6 °C, $\Delta H = 28,56 \text{ J g}^{-1}$.

3.2.7. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A difratometria de raios X foi empregada de duas formas, uma para os amidos oxidados e outra para o resíduo mineral (cinzas) desses amidos oxidados, com intuito de verificar os possíveis óxidos dos metais formados por adição dos íons metálicos Fe (II) e Cu(II) utilizados como catalisador durante a oxidação.

As cinzas dos amidos oxidados foram preparadas a partir de 15 g de amido previamente incineradas e posteriormente levadas a mufla a 900 °C por 5 horas.

Para a difratometria de raios X método pó das amostras de amidos oxidados empregou um difratômetro de raios X Ultima IV (Rigaku, Japão), radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) configurada a 40 kV e 20 mA. A radiação dispersa foi detectada no intervalo angular de 5 a 50 ° (2θ), a velocidade de escaneamento de 8 ° min^{-1} , a um passo de 0,06 °. Para a difratometria de raios X das cinzas dos amidos oxidados foram utilizadas as mesmas configurações do difratômetro, exceto a detecção que foi no intervalo angular 5 a 80 ° (2θ).

A determinação da cristalinidade relativa das amostras de amido foi realizada através do valor de área de pico dividida pela área total dos difratogramas de acordo com Zhang et al. (2009) e Beninca et al. (2012).

3.2.8. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (MODO CHAMA)

As amostras de amido foram digeridas por 12 horas em ácido nítrico e peróxido de hidrogênio. Os metais cobre (Cu) e ferro (Fe) foram determinados, sendo realizadas curvas de calibração com os padrões dos elementos citados da Marca Qhemis High Purity (Rastreado ao SRM NIST-USA). As leituras foram realizadas em espectrofotômetro de absorção atômica de chama marca VARIAN modelo 240FS, utilizando como acessórios o amostrador automático SPS3 e o sistema diluidor automático SIPS no Complexo de Laboratório Multiusuários da UEPG.

3.2.9. DETERMINAÇÃO DA COR

Os parametros de cor do amidos amidos oxidados foram determinados utilizando o espectrofotômetro de reflectância MiniScan EZ (Hunter Inc., EUA), que consite na determinação de três componentes de cor: L^* , a^* e b^* . A cor das amostras oxidadas de amido de mandioca foi avaliada pelos parâmetros L^* , que representa a luminosidade e varia de 0 (preto) a 100 (branco), a^* que varia positivo (vermelho) a negativo (verde) e b^* que varia de positivo (amarelo) a negativo (azul). As medições de cor foram realizadas em triplicata.

3.2.10. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Todas as análises feitas em triplicata foram submetidas a análise de variância (ANOVA), teste de Fisher LSD para comparar as médias ao nível de confiança de 95 % ($p < 0,05$) e teste de Hartley como teste de homogeneidade e variância utilizando-se o *software* Statistica 7.0 (StatSoft South America Inc., Tulsa, OK, EUA).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2.2 são apresentados os valores de conteúdo de carboxilas, propriedade de expansão e os principais resultados obtidos nos viscoamilogramas que representam a propriedade de pasta dos amidos de mandioca oxidados.

O conteúdo de carboxilas variou de 0,067 a 0,486 e o volume específico de 3,61 a 7,93 e não foi significativo ($P < 0,05$). A concentração de peróxido de hidrogênio, o pH e os íons metálicos não apresentaram nenhum efeito significativo sobre o conteúdo de carboxilas e a propriedade de expansão.

No entanto observando a Tabela 2.2, resultados mostraram aumento dos grupos carboxílicos mesmo com pequena quantidade de agente oxidante. Os valores para conteúdo de carboxilas é pelo menos duas vezes maior aos encontrados no amido nativo de mandioca. Após a oxidação de amidos é característico o aumento dos grupos carboxílicos, como já reportado em estudos anteriores (PAROVUORI, et al., 1995; KUAKPETOON e WANG, 2006; DIAS et al., 2011).

As amostras oxidadas apresentaram valores para conteúdo de carboxilas entre 0,07 e 0,49 %. O ensaio que apresentou o maior valor para grupos carboxílicos foi oxidado com a utilização do íon férrico e pH 3,0.

Através do desenvolvimento da propriedade de expansão, pôde-se observar que as amostras oxidadas apresentaram maiores volumes específicos comparadas ao amido nativo e variaram de 4,4 a 7,9 mL/g. Pietrzyk et al. (2012) e Matsuguma et al. (2009) também observaram aumento da propriedade de expansão após a oxidação com peróxido de hidrogênio de amido de diferentes fontes botânicas. O maior desenvolvimento de expansão foi observado no amido de mandioca oxidado com a utilização do íon férrico e pH 3,0.

Os picos de viscosidade, bem como a viscosidade final dos amidos oxidados apresentaram valores menores que o amido nativo. A diminuição dos picos de viscosidade segundo Tavares et al. (2010), está associada a dificuldade de reassociação das cadeias de amido após a oxidação, por enfraquecimento das estruturas, dificultando a formação de gel. Os valores de viscosidade foram menores que o nativo variando de 3412 a 913 cP, também

foi possível observar que a temperatura de empastamento aumentou quando comparada ao amido nativo. O menor valor de pico de viscosidade foi encontrado em pH 3,0 e utilização de íon férrico como catalisador da reação.

Tabela 2.2 – Resultados obtidos para conteúdo de carboxilas, propriedade de expansão, viscosidade de pico, temperatura de pasta e viscosidade final dos amidos oxidados com peróxido de hidrogênio e íons metálicos Fe (II) e Cu (II).

Ensaio	%COOH	Expansão mL/g	Visc. Pico* (cP)	T pasta* (°C)	Visc. Final* (cP)
1	0,067±0,002 ^g	6,95±0,05 ^d	3116	66,35	376
2	0,081±0,003 ^f	4,36±0,04 ^f	2384	64,75	578
3	0,207±0,002 ^c	7,13±0,03 ^c	2252	66,35	124
4	0,261±0,003 ^b	3,61±0,05 ^h	1770	65,15	350
5	0,486±0,003 ^a	7,74±0,03 ^b	913	69,15	n.d
6	0,108±0,002 ^d	4,07±0,04 ^g	3140	64	1164
7	0,067±0,002 ^g	7,93±0,04 ^a	2103	67,05	45
8	0,091±0,003 ^e	6,78±0,03 ^e	3412	65,1	1116
P (Hartley)	0,88	0,83	-	-	-
P (ANOVA)	>0,05	>0,05	-	-	-
Nativo	0,027±0,003 ^h	3,4±0,03 ⁱ	3508	63,95	1986

(*) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Fisher ($p < 0,05$). (**) n.d não detectado. *A análise de Propriedade de pasta não foi realizada em triplicata.

Isbell e Frush (1987) relataram que a reação de oxidação do agente oxidante peróxido de hidrogênio é potencializada quando utilizado em presença de íons metálicos. Os resultados encontrados neste trabalho estão de acordo com os autores. Porém o pH mais ácido também contribuiu para a formação de grupos carboxílicos, desenvolvimento da propriedade de expansão e diminuição da viscosidade das pastas de amido. Dias et al. (2011) relataram, em seu estudo sobre a oxidação de amido de mandioca fermentado com peróxido de hidrogênio, a influência positiva do pH ácido durante a reação de oxidação.

Na Tabela 2.3 estão representados os valores de perdas de massa, variação de temperatura e temperatura de pico das amostras de amido oxidadas com peróxido de hidrogênio e íons metálicos analisadas por TG/DTG. Na Figura 2.1 são apresentadas as curvas TG/DTG das amostras.

Tabela 2.3 - Resultados das curvas TG/DTG, dos ensaios preliminares da oxidação do amido de mandioca com peróxido de hidrogênio e íons metálicos Fe (II) e Cu (II).

Ensaio	TG		DTG	
	etapa	$\Delta m/\%$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$
1	1 ^o	11,73	25 - 198	81,91
	Estabilidade	-	198 - 273	-
	2 ^o	77,59	273 - 430	349,77
	3 ^o	9,30	430 - 563	519,12
2	1 ^o	10,84	25 - 194	77,34
	Estabilidade	-	194 - 290	-
	2 ^o	72,24	290 - 447	346,53
	3 ^o	14,72	447 - 596	535,54
3	1 ^o	11,44	25 - 189	83,50
	Estabilidade	-	189 - 274	-
	2 ^o	74,45	274 - 437	350,41
	3 ^o	12,23	437 - 589	516,90
4	1 ^o	11,04	25 - 179	83,22
	Estabilidade	-	179 - 277	-
	2 ^o	74,17	277 - 441	350,66
	3 ^o	12,27	441 - 608	532,16
5	1 ^o	11,25	25 - 180	77,75
	Estabilidade	-	180 - 252	-
	2 ^o	69,41	252 - 419	344,42
	3 ^o	18,19	419 - 552	469,93
6	1 ^o	11,17	25 - 193	80,49
	Estabilidade	-	193 - 273	-
	2 ^o	71,44	273 - 443	347,20
	3 ^o	15,53	443 - 601	544,65
7	1 ^o	9,60	25 - 161	64,58
	Estabilidade	-	161 - 264	-
	2 ^o	74,86	264 - 422	341,64
	3 ^o	12,80	422 - 559	516,41
8	1 ^o	10,07	25 - 173	63,92
	Estabilidade	-	173 - 261	-
	2 ^o	71,91	261 - 437	342,78
	3 ^o	16,29	437 - 584	519,33
Nativo	1 ^o	10,88	25 - 132	69,86
	Estabilidade	-	132 - 273	-
	2 ^o	76,06	273 - 416	344,37
	3 ^o	12,93	416 - 552	522,83

^(*) Δm perda de massa, (%), ΔT variação de temperatura, T_p temperatura de pico

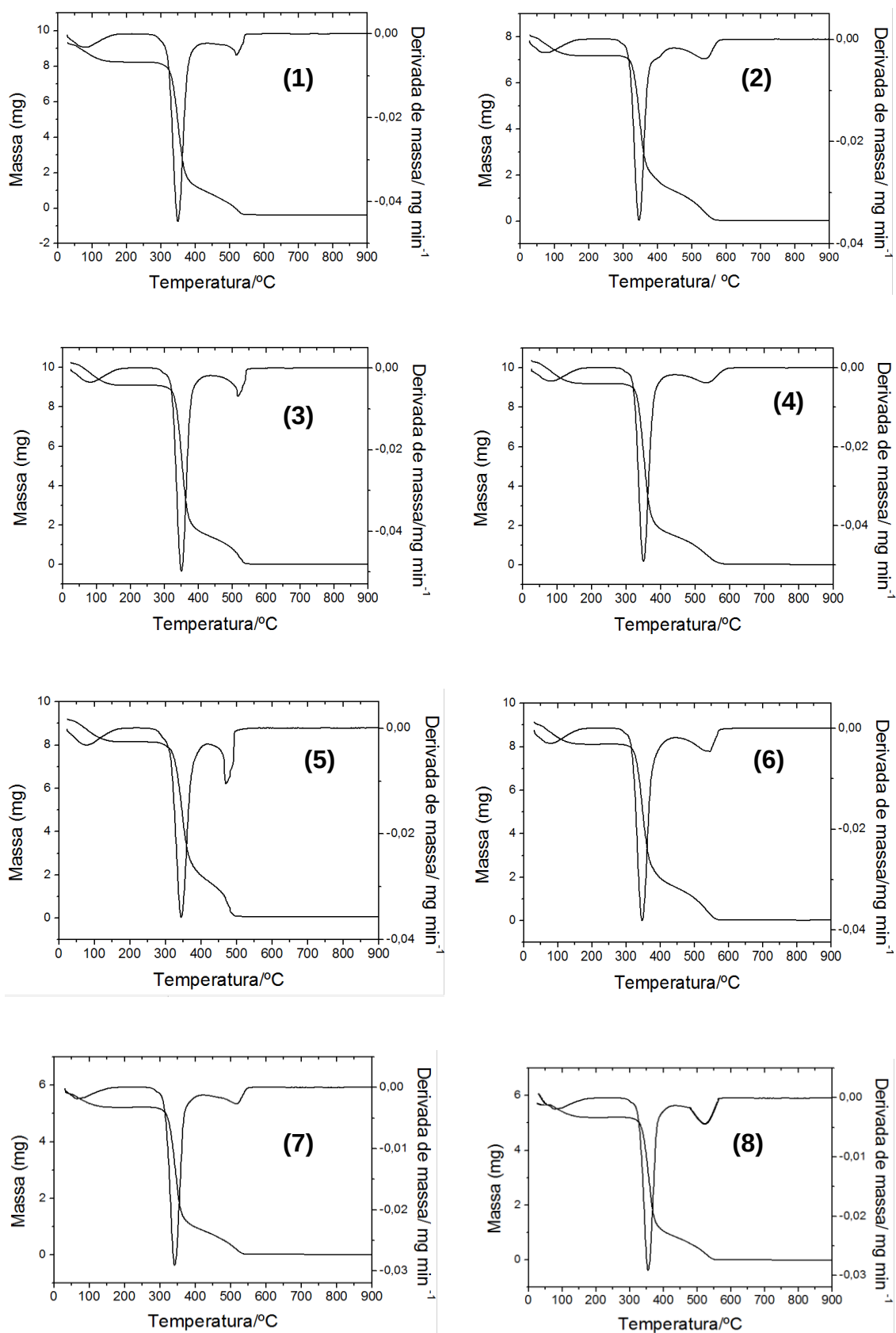


Figura 2.1 – Curvas TG/DTG das amostras preliminares de amido oxidadas com peróxido de hidrogênio e íons Fe (II) ou Cu (II).

As curvas TG/DTG para as amostras são demonstradas na Figura 2.1, podendo-se observar que todas as amostras apresentaram três perdas de massa, conforme já havia sido descrito por Beninca et al. (2012) e Leivas et al. (2012). A primeira perda de massa refere-se a umidade que ocorreu entre a temperatura ambiente e cerca de 200 °C para as amostras de 1 a 8, 190 °C para as amostras 2,3 e 6, 180 °C para as amostras 4 e 5 e 160 °C para a amostra 7, seguida de um patamar de estabilidade, onde as amostras oxidadas com Cu(II) em geral apresentaram maior temperatura de estabilidade do que as oxidadas com Fe (II). Após o patamar de estabilidade as amostras apresentaram mais duas perdas de massa consecutivas atribuídas a decomposição de matéria orgânica. O resíduo final da decomposição de cada amostra foi de 1,38; 2,20; 1,88; 2,52; 1,15; 1,86; 2,74; 1,73 %, respectivamente, enquanto que o amido nativo apresentou um resíduo 0,13 %. Essa diferença pode ser explicada pela adição dos íons Cu (II) e Fe(II) adicionados na oxidação; como a análise TG/DTG foi realizada na faixa de 35 até 800 ° C, toda a matéria orgânica foi degradada.

Em um estudo realizado por Achremowicz et al. (2000) sobre a oxidação de amido de batata catalisado por Cu (II), os autores também observaram o mesmo comportamento encontrado neste trabalho, afirmando que após a oxidação o cobre forma complexos com o amido, o que impede de eliminar o íon durante a lavagem após a oxidação.

As curvas DSC (Figura 2.2) foram realizadas a fim de se monitorar a decomposição térmica das amostras de amido oxidadas. Foi possível observar que todas as amostras apresentaram dois picos endotérmicos, um correspondente a desidratação, e o segundo atribuído a despolimerização das cadeias carbônicas do amido durante a oxidação (AGGARWAL, DOLLIMORE, 1998). Também foram observados dois eventos exotérmicos correspondentes a decomposição da matéria orgânica, cujos resultados são representados na Tabela 2.4. A entalpia do primeiro pico exotérmico variou de 296,6 a 586,2 J/g⁻¹ e do segundo de 365,9 a 712,5 J/g⁻¹.

A amostra 5, que apresentou o menor resíduo final de decomposição TG/DTG (1,15%), também apresentou o comportamento similar ao amido nativo durante a decomposição térmica.

Tabela 2.4 - Resultados de DSC (decomposição) dos ensaios preliminares da oxidação do amido de mandioca com peróxido de hidrogênio e íons metálicos Fe (II) e Cu(II).

		Amostras								
		1	2	3	4	5	6	7	8	Nativo
1 ° pico	T _o /°C	30,33	30,43	26,85	29,98	26,03	30,35	30,21	30,08	28,13
	T _p /°C	51,10	50,20	51,82	51,52	51,50	50,91	62,48	52,28	46,80
	T _c /°C	95,83	91,28	98,93	93,89	59,34	97,03	75,31	93,69	54,11
	ΔH/J g	107,70	118,50	196,10	222,20	170,60	142,20	212,40	199,80	159,30
2 ° pico	T _o /°C	256,77	277,16	264,37	277,71	259,65	263,91	265,76	260,55	282,82
	T _p /°C	301,06	308,04	308,74	309,99	296,13	300,66	309,47	301,49	316,66
	T _c /°C	312,27	315,11	315,71	31652,00	306,32	308,80	316,99	310,47	320,88
	ΔH/J g	494,30	578,20	516,70	579,20	336,40	557,20	555,50	523,91	259,30
3 ° pico	T _o /°C	329,45	329,40	331,31	332,70	340,86	324,83	335,80	325,17	348,01
	T _p /°C	356,06	354,04	359,90	355,91	362,25	350,58	356,54	352,97	362,26
	T _c /°C	393,95	394,68	394,77	395,22	368,31	388,08	394,31	389,29	392,03
	ΔH/J g	452,40	508,10	496,10	586,20	296,60	504,90	541,20	470,50	385,30
4 ° pico	T _o /°C	484,05	457,44	494,27	452,44	478,80	446,52	498,33	446,62	519,25
	T _p /°C	510,88	508,34	513,39	506,40	479,22	513,04	514,64	511,07	520,29
	T _c /°C	520,49	555,20	519,41	559,17	486,44	547,64	518,30	559,39	524,23
	ΔH/J g	712,50	365,90	705,70	391,00	686,00	638,50	600,20	564,90	691,50

(*) T_o “onset” temperatura inicial, T_p temperatura de pico, T_c “endset” temperatura de conclusão, Δ H_{gel} entalpia de gelatinização.

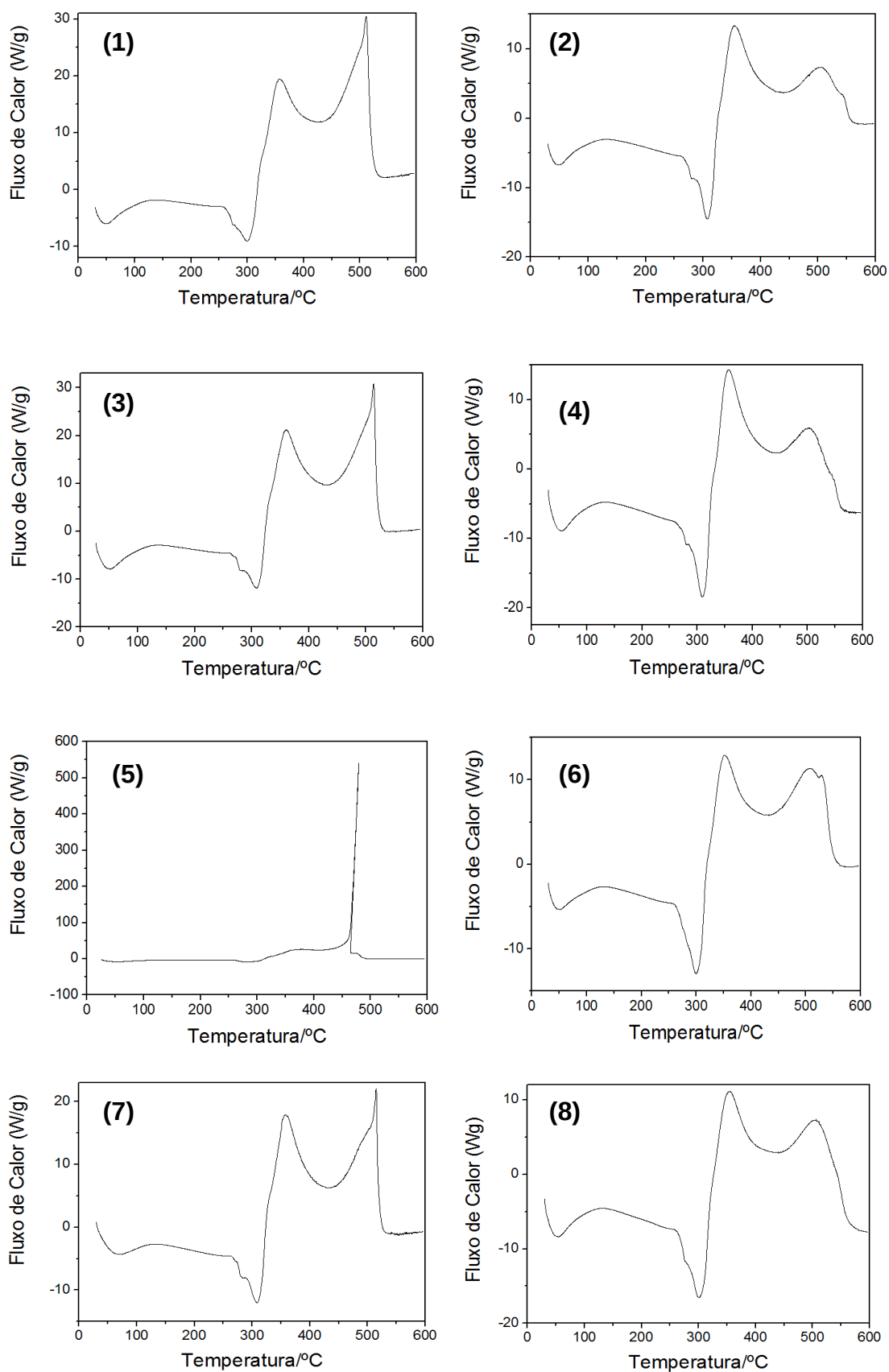


Figura 2.2 – Curvas DSC decomposição térmica dos amidos de mandioca oxidados com peróxido de hidrogênio e íons metálicos Fe(II) ou Cu(II).

Os resultados obtidos por DSC (gelatinização) dos amidos oxidados estão representados na Tabela 2.5. Houve diminuição da temperatura inicial (T_o), temperatura de pico (T_p), temperatura de conclusão (T_c), bem como para entalpia de gelatinização ΔH (Jg^{-1}) que variou de 4,65 a 10,66 $J.g^{-1}$. Os resultados encontrados estão de acordo com Kuakpetoon e Wang (2008) que estudaram a oxidação do amido de milho com diferentes teores de amilose. Na Figura 2.3 são apresentadas as curvas DSC de 50 a 90 °C, com intuito de observar o processo de gelatinização.

Tabela 2.5 - Resultados de DSC de gelatinização dos ensaios preliminares da oxidação do amido de mandioca com peróxido de hidrogênio e íons metálicos Fe (II) ou Cu(II).

Amostras	$T_o/^\circ C$	$T_p/^\circ C$	$T_c/^\circ C$	$\Delta H/J g$
1	60,35	66,11	68,27	10,20
2	60,10	66,22	68,44	10,16
3	61,16	67,36	69,18	9,14
4	60,81	66,10	68,83	4,65
5	61,64	66,79	68,49	7,95
6	60,28	66,88	68,69	9,19
7	61,20	67,42	69,15	6,84
8	60,61	66,69	68,15	10,66
Nativo	62,87	68,78	70,39	17,02

(*) T_o “onset” temperatura inicial, T_p temperatura de pico, T_c “endset” temperatura de conclusão, ΔH_{gel} entalpia de gelatinização.

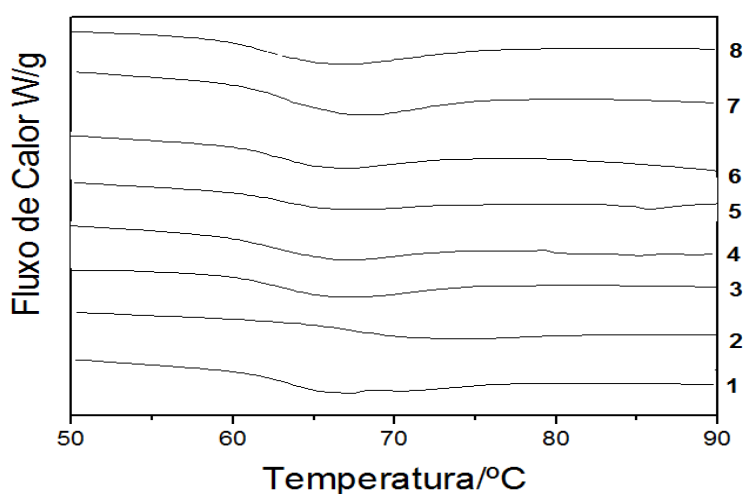


Figura 2.3 – Curvas DSC (gelatinização) dos amidos de mandioca oxidados com peróxido de hidrogênio e íons metálicos Fe (II) ou Cu (II).

Pietrzyk et al. (2012) avaliaram a influência dos íons cúpricos nas propriedades físico-químicas do amido de batata oxidado com peróxido de hidrogênio e também observaram uma diminuição na entalpia de gelatinização.

A diminuição da entalpia pode ser atribuída a despolimerização de amilose e o enfraquecimento das ligações intermoleculares (forma cristalina) do amido devido a oxidação, bem como degradação da superfície granular (rachaduras, poros) (SANDHU et al., 2008; SANGSEETHONGA, TERMVEJSAYANONA, SRIROTH 2010).

Observando os principais picos de cristalinidade do amido de mandioca oxidado representados na Tabela 2.6, verifica-se que houve uma decréscimo do grau de cristalinidade, calculado de acordo com Zhang et al. (2009) e Beninca et al. (2012). A diminuição da cristalinidade pode ser causada pela despolimerização de aglomerados cristalinos presentes na amilopectina causada pela oxidação (PIETRZYK, 2005; ZHANG et al., 2012). Nas Figuras 2.4 e 2.5 estão representados os difratogramas da amostra de amido oxidado e das cinzas de amido oxidado.

Tabela 2.6 - Resultados dos difratogramas e do grau de cristalinidade das amostras de amidos oxidados com peróxido de hidrogênio e Fe (II) ou Cu (II).

Amostra (amido)	Picos (2 θ)			Grau cristalinidade relativa (%)
	1º	2º	3º	
1	15,18	17,14	23,08	23,92
2	15,07	17,18	23,07	23,58
3	15,08	17,07	23,18	24,14
4	15,27	17,88	23,07	23,08
5	15,08	17,28	22,98	23,24
6	15,10	17,98	23,06	23,02
7	14,97	18,07	23,08	23,92
8	15,06	17,14	23,08	23,14
Nativo	15,18	17,03	22,98	28,12

(*) Grau de cristalinidade relativa calculado em porcentagem, picos determinados 2 θ .

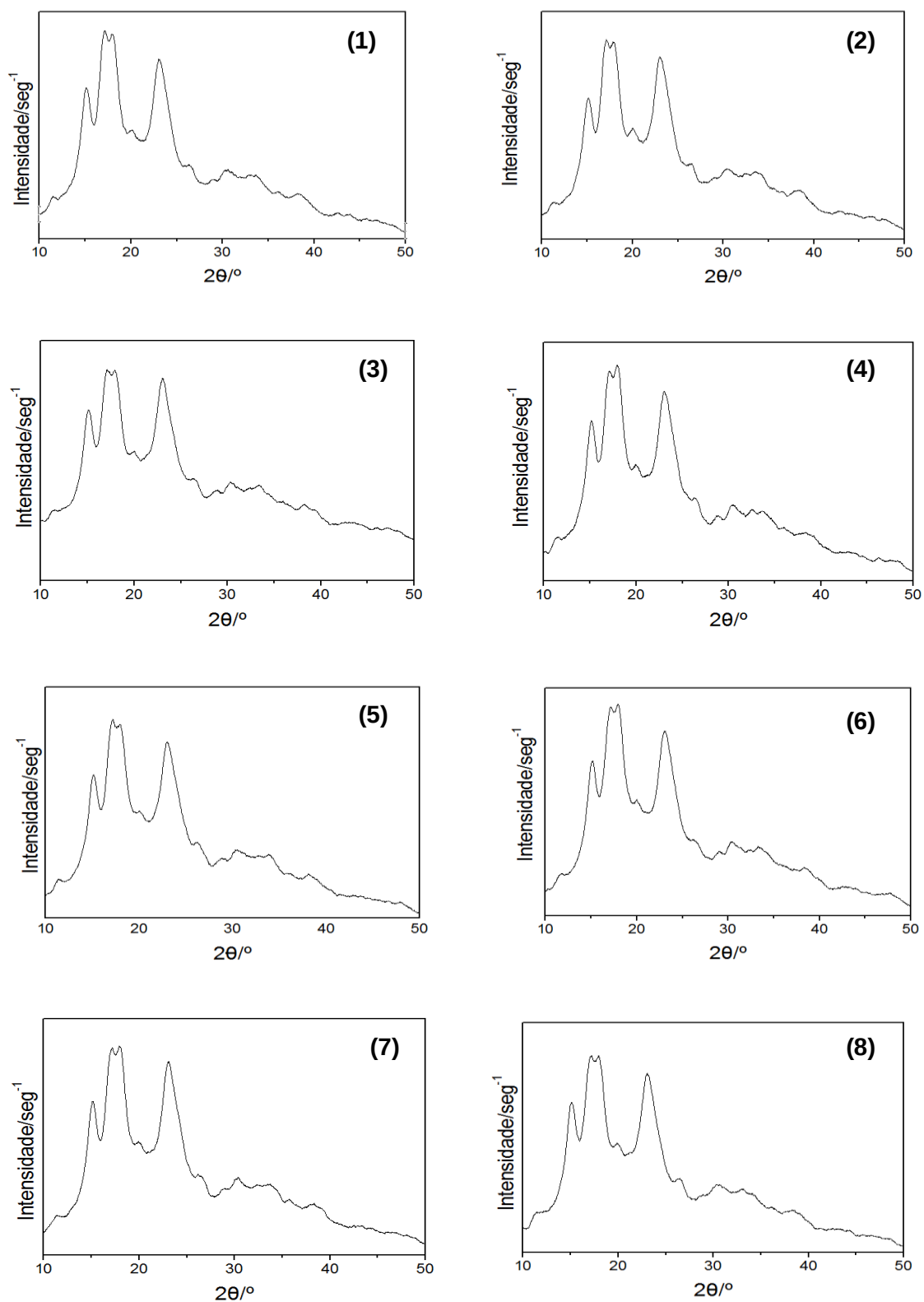


Figura 2.4 - Difratometria de Raios-X do amido de mandioca oxidado com peróxido de hidrogênio e íons metálicos Fe(II) ou Cu(II).

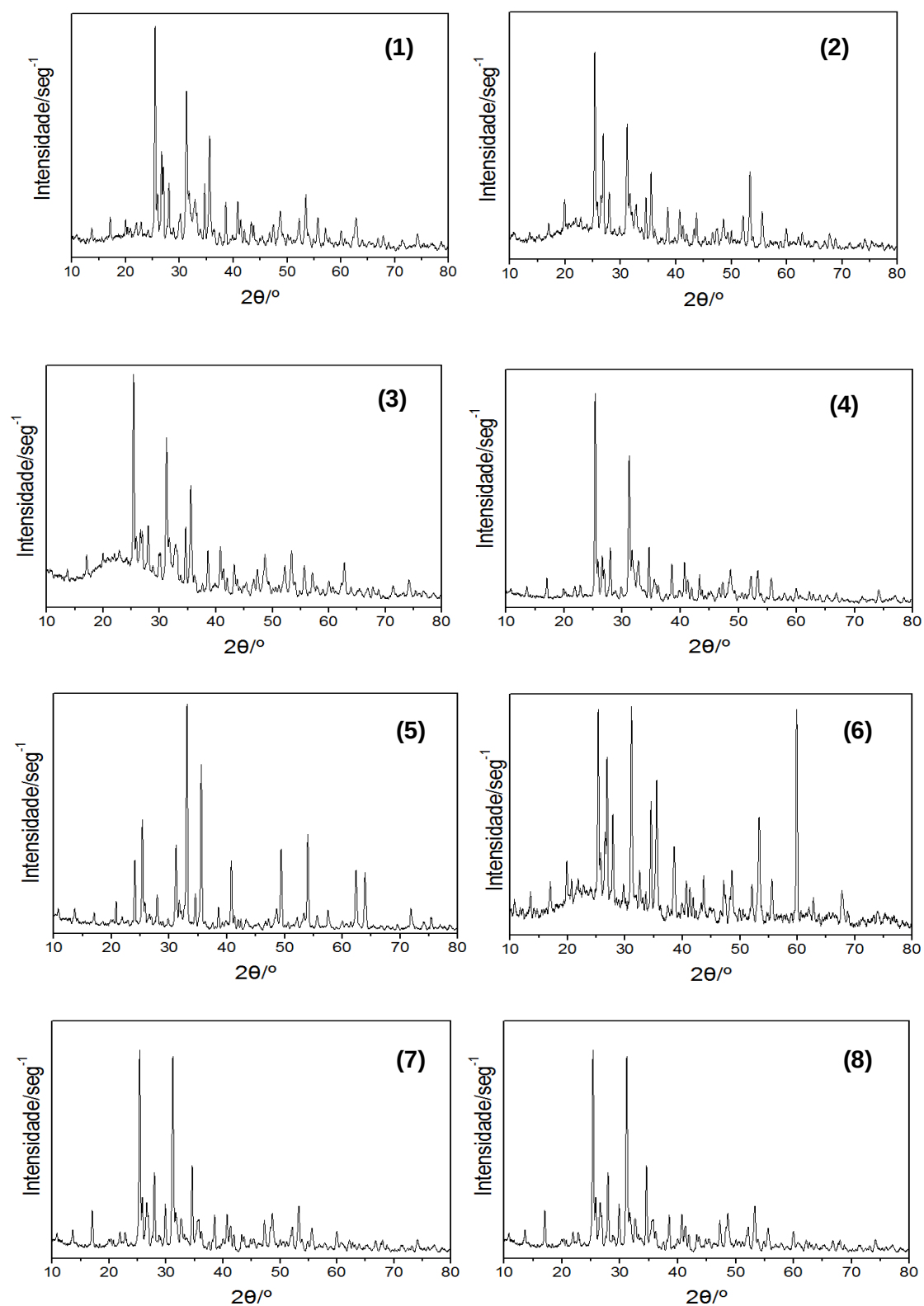


Figura 2.5 - Difratometria de Raios X das cinzas dos amidos de mandioca oxidado com peróxido de hidrogênio e íons metálicos Fe(II) ou Cu(II).

Os valores observados para os três picos principais do amido oxidado estão de acordo com estudos anteriores de difração de raios X de amidos (DEFLOOR; DEHING; DELCOUR, 1998; MOORTHY, 2002; ZHANG et al., 2012).

Na Figura 2.4 pode-se observar os difratogramas das amostras de amido oxidadas, onde é possível ressaltar os três picos entre 15° e 23° correspondentes a cristalinidade, seguidos de uma região amorfa de 30°-50°.

Na Figura 2.5 podemos observar os difratogramas das amostras das cinzas dos amidos oxidados, onde é possível ressaltar a alta intensidade dos picos, o que indica que após toda matéria orgânica ter sido incinerada restaram apenas minerais. No entanto apesar da adição de Fe(II) e Cu(II) durante a reação de oxidação há a interferência de outros íons presentes no amido, como minerais que a planta absorve durante seu crescimento, que podem estar contidos no amido após sua extração.

Além desse fator deve-se levar em consideração que durante a reação o pH (3,0 e 5,0) foi ajustado com HCl e neutralizado com NaOH (pH 7,0) que também interferem na análise.

A determinação de metais através de espectroscopia absorção atômica modo chama, foi expressa para ferro nas amostras oxidadas com Fe(II) e cobre para as amostras oxidadas com Cu(II). As amostras oxidadas com a utilização do íon férrico apresentaram valores bem superiores aos encontrados no amido nativo variando de 0,4872 a 1,0417 mg/L, o que comprova a incorporação do ferro no grânulo comparada ao amido nativo. As amostras oxidadas com utilização de sulfato de cobre, também mostraram a incorporação de Cu (II) nos grânulos comparados ao nativo, variando de 0,0243 a 0,5122 mg/L.

Porém através da quantificação dos metais presentes nas amostras oxidadas, podemos observar na Tabela 2.7, que as amostras de amido recebendo a mesma quantidade de íons metálicos para a reação de oxidação, apresentaram valores distintos. As amostras 1 e 3 foram oxidadas em pH 5,0 com diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio (0,75 e 1,5 %), porém apresentaram quantidades próximas de ferro, enquanto as amostras 5 e 7 oxidadas em pH 3,0 com diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio

(0,75 e 1,5 %) esse comportamento não foi observado, podendo –se dizer que o pH pode influenciar na quantidade de ferro incorporada aos grânulos.

Nas amostras oxidadas com Cu (II) não apenas o pH, mas também concentração de peróxido de hidrogênio influenciaram na quantidade de cobre remanescente na amostra.

A quantidade de ferro incorporado aos grânulos de amido foi superior à de cobre, de acordo com a análise de espectroscopia absorção atômica (modo chama), sendo que apenas a amostra 6 apresentou valores maiores de cobre.

Tabela 2.7 – Concentração de ferro e cobre nas amostras de amido de mandioca oxidado com peróxido de hidrogênio e íons metálicos Fe (II) ou Cu (II).

Amostras oxidadas com Fe (II)	Quantidade de ferro determinada mg/L	Amostras oxidadas com Cu (II)	Quantidade de cobre determinada mg/L
1	0,5455	2	0,1243
3	0,5263	4	0,0243
5	0,4872	6	0,5122
7	1,0417	8	0,1495
Nativo	0,2814	Nativo	0,0010

Os parâmetros de cor L*, a* e b* são demonstrados na Tabela 2.8. Os parâmetros para (*L) demonstraram diferença significativa entre as amostras, sendo que a amostra 5 apresentou o menor valor para L*, indicando que essa amostra é mais escura do que as demais. Para o parâmetro a*, as amostras oxidadas com ferro (1, 3, 5 e 7) apresentaram maior tendência a cor vermelha, do que as amostras oxidadas com Cu (II) (2, 4, 6 e 8). A amostra 6 oxidada com cobre apresentou maior tendência a coloração verde. Os valores de L* são próximos aos encontrados por Pietrzyk et al. (2012), em seu estudo sobre a influência do Cu (II) nas propriedades de amido de batata oxidado com peróxido de hidrogênio.

Tabela 2.8 - Parâmetros de cor das amostras de amido oxidadas com peróxido de hidrogênio e íons metálicos Fe (II) ou Cu (II).

Amostra	L*	a*	b*
1	93,22±1,73 ^{ab}	0,45±0,04 ^c	3,61±0,1 ^c
2	94,71±0,55 ^a	0,13±0,03 ^e	2,75±0,03 ^e
3	95,07±1,18 ^a	0,36±0,04 ^d	3,48±0,05 ^c
4	93,67±1,41 ^{ab}	0,38±0,04 ^d	2,79±0,12 ^{ef}
5	88,02±1,31 ^c	2,47±0,05 ^a	6,93±0,19 ^a
6	94,68±0,76 ^a	-0,12±0,005 ^f	2,33±0,13 ^{def}
7	93,70±0,79 ^{ab}	0,75±0,02 ^b	3,93±0,13 ^b
8	92,69±0,82 ^b	0,17±0,06 ^e	2,11±0,03 ^d
Nativo	94,15±0,91 ^{ab}	0,36±0,05 ^d	2,65±0,04 ^{ef}

(*) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Fisher ($p < 0,05$).

Apesar das amostras apresentarem valores próximos a zero, visualmente não se nota diferença de coloração, no entanto houve diferença significativa entre as amostras para os parâmetros a* e b*.

Para o parâmetro b*, as amostras oxidadas com ferro (1, 3, 5 e 7), apresentaram valores entre 3,48 a 6,93 e as oxidadas com cobre (2, 4, 6 e 8), valores entre 2,11 a 2,79, o que indica que as amostras oxidadas com Fe(II) apresentaram maior tendência a coloração amarela.

Os valores encontrados por Labanowska et al. (2011), em seu estudo sobre a influência do catalisador cobre na oxidação do amido de batata, são superiores aos encontrados neste trabalho, devendo se levar em consideração que as condições são diferentes das realizadas neste estudo.

5. CONCLUSÕES

Por intermédio das análises realizadas foi possível verificar que a concentração de peróxido de hidrogênio, o pH e a utilização de íons metálicos interferem no grau de oxidação do amido de mandioca.

As amostras oxidadas apresentaram maior conteúdo de carboxilas, maior propriedade de expansão e menores viscosidades e temperaturas de pastas, tanto nos resultados obtidos pelo RVA (propriedade de pasta), quanto pelo DSC (gelatinização).

As amostras oxidadas apresentaram teores maiores de ferro e cobre quando comparadas ao nativo durante a decomposição térmica (TG/DTG), o que indica que os íons utilizados na oxidação se incorporam aos grânulos de amido. A determinação de metais pela espectroscopia absorção atômica modo chama, também demonstrou a incorporação dos íons metálicos nos grânulos de amido após a oxidação, isso indica que os íons metálicos não devem ser chamados de catalisadores, pois não saem intactos da reação.

Os parâmetros de cor parâmetros L*, a* e b* possibilitaram observar que as amostras oxidadas com cobre apresentaram maior tendência cores azul e verde, apesar de serem mais claras.

A amostra cinco, oxidada em presença do íon ferro (II), apresentou o maior valor para grupos carboxílicos, maior volume específico e menor viscosidade, demonstrando que valores de pH mais ácidos combinados a pequenas concentrações de peróxido de hidrogênio produziram amidos oxidados com características de interesse tecnológico.

REFERÊNCIAS

ACHREMOWICZ, B.; GUMUL, D.; BALA-PIASEK, A.; TOMASIK, P.; HABERKO, K. Air oxidation of potato starch over Cu(II) catalyst. **Carbohydrate Polymers**, v. 42, p. 45 –50, 2000.

AGGARWAL P, DOLLIMORE D. A thermal analysis investigation of partially hydrolyzed starch. **Thermochimica Acta**, v.319, p. 17-25, 1998.

BENINCA, C.; COLMAN, T. A. D.; LACERDA, L. G.;FILHO, M. A. S. C.; DEMIATE, I. M.; BANNACH G.; SCHNITZLER E. Thermal, reological and structural behavior of cassava starch granules, natural and modified with sodium hypochlorite solutions, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. 2012. DOI: 10.1007/s10973-012-2592-z

CIESIELSKI, W.; LII, C.; YEN, M. T.;TOMASIK, P. Interactions of starch with salts of metals from the transition groups. **Carbohydrate Polymers**, v. 51, p. 47-56, 2003.

DEFLOOR, I.; DEHING, I.; DELCOUR, J. A. Physicochemical properties of cassava starch. **Starch/Stärke**. v.50, p. 58–64, 1998.

DEMIATE, I.M.; CEREDA, M.P. Some physico-chemical characteristics of modified cassava starches presenting baking property. **Energia na Agricultura**, v. 3, p. 36-46, 2000.

DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. R.; HELBIG, E.; MOURA, F. A.; VARGAS, C. G.; CIACCO, C. F. Oxidation of fermented cassava starch using hydrogen peroxide. **Carbohydrate Polymers**, v.86, p.85-191, 2012.

ISABELL H. S.; FRUSH, H, F. L. Mechanisms for hydroperoxide degradation of disaccharides and related compounds. **Carbohydrate Research**, v.161, p.181 – 193, 1987.

KAUR, B.; ARIFFIN, F.; BHAT, R.; KARIM, A. Progress in starch modification in the last decade. **Food Hydrocolloids**, v. 26, p. 398 - 404, 2012.

KUAKPETOON, D., & WANG, Y. J. Locations of hypochlorite oxidation in corn starches varying in amylose content. **Carbohydrate Research**, v. 343, p. 90–100, 2008.

KUAKPETOON, D., & WANG, Y.-J. Structural characteristics and physicochemical properties of oxidized corn starches varying in amylose content. **Carbohydrate Research**, v. 341, p. 1896–1915, 2006.

LABANOWSKA, M., BIDZINSKA, E., DYREK, K., FORTUNA, T., PIETRZYK, S., ROZNOWSKI, J., Sochad, R. P. Cu^{2+} ions as a paramagnetic probe in EPR studies of radicals generated thermally in starch. **Starch/Starke**, v.60, p. 134–325, 2008.

LABANOWSKA, M.; BIDZINSKA, E.; PIETRZYK, S.; JUSZCZAK, L.; FORTUNA, T.; BŁONIARCZYK, K. Influence of copper catalyst on the mechanism of carbohydrate radicals generation in oxidized potato starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, p. 775–785, 2011.

LEIVAS, C. L.; COSTA, F. J. O. G.; ALMEIDA, R. R.; FREITAS, R. J. S.; STERTZ, S. C.; SCHNITZLER E. Structural characteristics, physico-chemical, thermal and pasting properties of potato (*Solanum tuberosum*, L.) flour: study of different cultivars and granulometries. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. 2012. doi:10.1007/s10973-012-2395-2.

MATSUGUMA, L. S.; LACERDA, L. G.; SCHNITZLER, E.; CARVALHO FILHO, M. A. DA S.; FRANCO, C. M. L.; DEMIATE, I. M. Characterization of Native and Oxidized Starches of Two Varieties of Peruvian Carrot (*Arracacia xanthorrhiza*, B.) From Two Production Areas of Paraná State, Brazil. **Brazilian Archives of Biology and Technology**. v.52 p. 701-713, 2009.

MOORTHY S. N. Physicochemical and Functional Properties of Tropical Tuber Starches: A Review. **Starch/Stärke**. n.54, p.559–592, 2002. v. 50, p. 749–757, 2011.

PAROVUORI, P., HAMUNEN, A., FORSELL, P., AUTIO, K., POUTANEN, K. Oxidation of potato starch by hydrogen peroxide. **Starch/Stärke**, v. 47, p.19–23, 1995.

PIETRZYK, S. The changes in the internal structure of starch granules caused by oxidation. **Electronic journal of polish agricultural universities**, n.8, 2005. Disponivel em: < <http://www.ejpau.media.pl/volume8/issue2/art-23.html>>. Acesso 17 jan. 2012.

PIETRZYK, S.; JUSZCZAK, L.; FORTUNA, T.; ŁABANOWSKA, M.; BIDZINSKA, E.; BŁONIARCZYK, K. The influence of Cu(II) ions on physicochemical properties of potato starch oxidised by hydrogen peroxide. **Starch/Stärke**, v.64, p. 272–280, 2012.

SANDHU, K. S., KAUR, M., SINGH, N., LIM, S. T., A comparison of native and oxidized normal and waxy corn starches: Physicochemical, thermal, morphological and pastin properties. **LWT- Food Science and Technology**, v. 41, p.1000–1010, 2008.

SANGSEETHONG, K.; TERMVEJSAYANON, N.; SRIROTH, K. Characterization of physicochemical properties of hypochlorite- and peroxide-oxidized cassava starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 82 p. 446- 453, 2010.

TAVARES, A. C. K.; ZANATTA, E.; ZAVAREZE, E. R.; HELBIG, E.; DIAS, A. R. G. The effects of acid and oxidative modification on the expansion properties of rice flours with varying levels of amylose. **LWT - Food Science and Technology**. v. 43, p. 1213 - 1219, 2010.

TOLVANEN, P.; MAKI-ARVELA, P.; SOROKIN, A.B.; SALMI, T.; MURZIN, D.Yu. Kinetics of starch oxidation using hydrogen peroxide as an environmentally friendly oxidant and an iron complex as a catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 154, p. 52–59, 2009.

TOLVANEN, P.; SOROKIN, A.; ARVELA, P. M.; LEVENEUR, S.; MURZIN, D.; SALMI, T. Batch and Semibatch Partial Oxidation of Starch by Hydrogen Peroxide in the Presence of an Iron Tetrasulfophthalocyanine Catalyst: The Effect of Ultrasound and the Catalyst Addition Policy. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 749–757, 2011.

WANG, Y.J.; WANG, L. Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. **Starch/Starke**, v.52, p.207-217, 2003.

ZHANG, S.-D., ZHANG, Y.-R., WANG, X.-L., & WANG, Y.-Z. High carbonyl content oxidized starch prepared by hydrogen peroxide and its thermoplastic application. **Starch/Starke**, v. 61, p. 646–655, 2009.

ZHANG, Y. - R.; WANG, X.-L.; ZHAO, G. -M.; WANG, Y. -Z. Preparation and properties of oxidized starch with high degree of oxidation. **Carbohydrate Polymers**, v.87 p. 2554– 2562, 2012.

CAPITULO 3

OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE OXIDAÇÃO DE AMIDO DE MANDIOCA POR PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO UTILIZANDO A METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

Resumo

Os amidos nativos têm sido modificados devido as suas propriedades características, nem sempre serem desejadas em determinados processos. A oxidação é uma forma de modificação química dos grânulos de amido e exige o controle de diversas variáveis. A fim de otimizar o processo de oxidação de amido de mandioca, o presente trabalho avaliou as propriedades físico-químicas do amido de mandioca oxidado com peróxido de hidrogênio. As amostras de amido de mandioca foram tratadas em pHs de 2,30 - 5,70, sob concentrações 0,5 - 5,5 % de H_2O_2 (v/m) (b.s) e tempos de reação de 28 - 62 minutos, seguindo um planejamento DCCR. O efeito das respectivas variáveis foi avaliado através do Método de Superfície de Resposta. O pH, a concentração de peróxido de hidrogênio e o tempo de reação tiveram influência no processo de oxidação e na propriedade de expansão, conteúdo de carboxilas, poder redutor, solubilidade a 50 e 80 °C, poder de inchamento 50 e 80 °C e ciclo de congelamento e descongelamento após 24 e 48 horas. As variáveis não apresentaram efeito significativo apenas para ciclo de congelamento e descongelamento após 72 horas. A viscosidade das pastas de amido de mandioca oxidada diminuiu, tanto para viscosidade de pico quanto para viscosidade final. As melhores condições de ensaio foram encontradas no ponto central do experimento.

Palavras Chave: amido mandioca, variáveis, coeficiente de regressão.

Abstract

Native starches are modified due to their characteristic properties, which are not always desirable in certain processes. The oxidation is a form of chemical modification of starch granules that requires the control of selected variables. In order to optimize the oxidation process of cassava starch, the present study evaluated the physicochemical properties of cassava starch oxidized with hydrogen peroxide. Samples of cassava starch were treated at pH values of 2.30 - 5.70, in concentrations of 0.5 - 5.5 % H_2O_2 (v / w) (db) in reaction times of 28 - 62 minutes, following planning DCCR. The effect of the variables was evaluated using the Response Surface Method. The pH, concentration of hydrogen peroxide and reaction time influenced the oxidation process, reflecting in the dependent variables expansion property, carboxyl content, reducing power, solubility at 50 and 80 ° C, swelling power at 50 and 80 ° C and freezing and thawing cycles (24 and 48 hours). The variables showed no significant effect only for third freeze-thaw cycle (72 hours). The viscosity of oxidized cassava starch pastes decreased, both for peak viscosity and for final viscosity. The best assay conditions were found at the center point of the experiment.

Keywords: cassava starch, variables, regression coefficient.

1. INTRODUÇÃO

O amido a principal forma de reserva de energia presente nos vegetais, sendo um polímero natural, composto pelos polissacarídeos amilose e amilopectina, extraído comercialmente de alguns grãos e tuberosas sob a forma de grânulos. As diferentes fontes botânicas fornecem amidos distintos quanto a forma dos grânulos, teor de amilose e amilopectina e conseqüentemente propriedades funcionais diferenciadas (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004; BREUNINGER et al., 2009; LEIVAS et al 2012).

A utilização dos amidos de mandioca na indústria de alimentos é muito ampla, no entanto apresentam certas limitações que dificultam sua utilização na forma nativa em determinados produtos. A fim de ampliar sua aplicação, os amidos nativos são submetidos a diferentes modificações que suprimem algumas dessas características indesejadas tendo suas propriedades tecnologicamente melhoradas (BEMILLER, 1997; DEMIATE e CEREDA, 2000, KAUR et al., 2012; GARRIDO et al., 2012).

Existem diversas formas de se modificar os amidos nativos, sendo que a oxidação é uma forma de modificação química, que ocorre através de processos oxidativos dos grânulos de amido. Neste tipo de modificação ocorre a oxidação de algumas hidroxilas livres da cadeia polimérica a ácidos carboxílicos por ação de um agente oxidante específico (por ex., peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio). O processo de oxidação resulta em amidos com alterações na propriedade de expansão, produzem géis menos viscosos e maior claridade de pasta, sendo utilizados em sistemas que necessitam dessas características (SIKORA et al., 2004; TOLVANEN et al, 2009, 2011).

Dentre os diversos agentes oxidantes o peróxido de hidrogênio vem se tornando o preferido, pois, apesar de promover uma oxidação mais branda, o mesmo se decompõe em oxigênio e água, sendo considerado ambientalmente correto (EL-SHEIKH et al., 2010; DIAS et al, 2011; PIETRZYK et al., 2012).

Durante a oxidação do amido, é de fundamental importância o controle das variáveis da reação, o pH, a concentração de agente oxidante e o tempo de reação bem como a origem botânica do amido, influenciam no tipo e na quantidade de grupos funcionais formados nas moléculas de amido. A utilização de diferentes níveis de peróxido de hidrogênio produzem amidos com

diferentes propriedades de pasta e propriedade de expansão, ou seja, amidos com características específicas (PAROVUORI, et al., 1995; ACHREMOWICZ et al., 2000; SANGSEETHONG, K.; TERMVEJSAYANON, N.; SRIROTH, 2010; DIAS et al, 2007; 2011).

Neste contexto a metodologia de superfície de resposta, que pode ser de grande utilidade para a otimização da oxidação de amido de mandioca nativo, foi empregada.

2. OBJETIVOS

- GERAL

Oxidar o amido de mandioca nativo com peróxido de hidrogênio utilizando um planejamento DCCR e empregar a metodologia de superfície de resposta para avaliação das variáveis sobre os resultados de caracterização dos amidos.

- ESPECÍFICO

Oxidar o amido de mandioca nativo com peróxido de hidrogênio empregando um planejamento DCCR tendo como variáveis independentes pH, concentração de peróxido de hidrogênio e tempo de reação e como dependentes os resultados da caracterização físico-química;

Caracterizar as amostras de amidos de mandioca oxidados quanto as suas propriedades físico-químicas;

Avaliar os efeitos entre os diferentes tratamentos e o grau de oxidação frente às propriedades físico-químicas dos amidos, por meio da metodologia de superfície de resposta;

Determinar a propriedade térmica da amostra de amido oxidado, referente ao ponto central para representar o experimento.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

Amido de mandioca nativo foi fornecido pela empresa Pasquini (Nova Esperança - PR - Brasil) e o peróxido de hidrogênio p.a. 50% (marca: Synth; fabricante: Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda) foi adquirido de empresa fornecedora de reagentes químicos.

3.2. MÉTODOS

3.2.1. REALIZAÇÃO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Realizou-se um experimento DCCR com três pontos centrais e seis pontos axiais de acordo com Rodrigues e lemma (2009), para averiguar o efeito do pH (X_1), concentração de peróxido de hidrogênio (X_2) e tempo de reação (X_3), sob temperatura aproximada de 25 °C. Os níveis das variáveis e o planejamento completo são apresentados na Tabela 3.1 e 3.2. Os níveis das variáveis reais foram definidos por meio dos testes preliminares mencionados no Capítulo 2 item 3.2.1., estipulando-se como ponto central para pH (X_1) 4,00, valor entre os testados preliminarmente (3,00 e 5,00). Para concentração de peróxido de hidrogênio (X_2) e o tempo de reação (X_3), o ponto central foi superior ao testado preliminarmente (0,75 % e 1,5 % para 3 %), para concentração de peróxido de hidrogênio e 30 minutos para 45 minutos, de tempo de reação. O aumento dos valores dos pontos centrais para pH e concentração de peróxido de hidrogênio possibilitou um estudo mais amplo das variáveis.

Tabela 3.1 - Níveis das variáveis pH (X_1), concentração de peróxido de hidrogênio (v/m) (X_2) e tempo de reação em minutos (X_3) do planejamento DCCR com três pontos centrais e seis pontos axiais.

Variáveis	Níveis				
	-1,68	-1	0	+1	+ 1,68
X1	2,30	3,00	4,00	5,00	5,70
X2	0,5	1,5	3	4,5	5,5
X3	28	35	45	55	62

Tabela 3.2 – Planejamento DCCR, X_1 corresponde ao pH, X_2 a concentração em percentagem de peróxido de hidrogênio (v/m de amido b.s.) e X_3 o tempo de reação (min.).

Tratamento	Variáveis codificadas			Variáveis reais		
	X_1	X_2	X_3	X_1	X_2	X_3
1	-1	-1	-1	3	1,5	35
2	-1	-1	+1	3	1,5	55
3	-1	+1	-1	3	4,5	35
4	-1	+1	+1	3	4,5	55
5	+1	-1	-1	5	1,5	35
6	+1	-1	+1	5	1,5	55
7	+1	+1	-1	5	4,5	35
8	+1	+1	+1	5	4,5	55
9	-1,68	0	0	2,30	3	45
10	+1,68	0	0	5,70	3	45
11	0	-1,68	0	4	0,5	45
12	0	+1,68	0	4	5,5	45
13	0	0	-1,68	4	3	28
14	0	0	+1,68	4	3	62
15	0	0	0	4	3	45
16	0	0	0	4	3	45
17	0	0	0	4	3	45

3.2.2. OXIDAÇÃO DO AMIDO POR PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Os amidos oxidados foram obtidos por intermédio de adaptações dos métodos descritos por Parovuori et al. (1995) e Dias et al. (2011). Em um béquer, 200 g de amido foram dispersos em 300 mL de água destilada a temperatura aproximada de 25 °C. Realizou-se o ajuste de pH da solução e adicionou-se 0,05 g de sulfato ferroso Fe (II) e em seguida o peróxido de hidrogênio na concentração estabelecida. As reações procederam durante o tempo ajustado segundo planejamento experimental, bem como o pH e a concentração de peróxido de hidrogênio. Os pHs foram ajustados e mantidos com NaOH 0,25 N e HCl 0,25 N durante toda a reação.

Após o tempo das reações, as amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo com uso de funil de Buchner, e lavadas com 2000 mL de água destilada. Novamente foram dispersas em 1000 mL de água destilada e filtradas igualmente. As amostras de amido oxidado foram secas em estufa com circulação e renovação de ar a 40 °C por 48 horas.

3.2.3. DETERMINAÇÃO PROPRIEDADE DE EXPANSÃO

A propriedade de expansão foi determinada de acordo com Demiate e Cereda (2000), conforme descrito no Capítulo 2, item 3.2.3.

3.2.4. CONTEÚDO DE CARBOXILAS

O conteúdo de carboxilas foi determinado de acordo com Parovuori et al. (1995), como descrito anteriormente no Capítulo 2, item 3.2.2.

3.2.5. DETERMINAÇÃO DO PODER REDUTOR

O poder redutor foi determinado seguindo-se a metodologia descrita pelo *International Starch Institute* (2001), onde é utilizada a redução de cianeto ferrico para cianeto ferroso pelo amido, tendo a geração de um precipitado composto com zinco. Os íons férricos em excesso reduzem o iodo, que é titulado com tiosulfato de sódio. Uma alíquota de 0,250g de amostra foi dispersa em 25 mL de água destilada, sendo gelatinizada por 5 minutos a temperatura de 70 °C sob agitação continua. Adicionou-se, então, 25 mL de ferricianeto de potássio (0,05 N), sob agitação que foi mantido em ebulição por 15 minutos. A solução foi resfriada e adicionada de 60 mL de solução de zinco e 4g de iodeto de potássio e titulada com tiosulfato de sódio (0,05N) até o ponto de viragem.

O poder redutor (mg Cu/ g amido) foi calculado conforme a Equação 1:

$$PR = \frac{(B-A) \times 1000 \times M \times 6,354}{g \times D} \quad (\text{Eq. 1})$$

B = mL tiosulfato branco

A= mL tiosulfato amostra

M = Molaridade tiosulfato

g = gramas da amostra

D = % de matéria seca

3.2.6. SOLUBILIDADE E INCHAMENTO

Realizou-se uma suspensão de amido de 0,5 g em 40 mL de água destilada, que foi levada a banho - maria nas temperaturas de 50 e 80 °C por 30 minutos com agitação contínua. Após gelatinização, as amostras foram levadas para centrifuga a 2.000 g por 10 minutos, para separação das fases. O sobrenadante foi cuidadosamente coletado e seco para quantificação da fração solúvel e os grânulos de amido intumescidos, foram pesados. A solubilidade foi expressa em porcentagem de peso e o inchamento a relação entre o ganho de peso da amostra inicial.

A solubilidade e o poder de inchamento foram determinados através adaptação da metodologia descrita por LEACH; MCCOWEN E SCHOCH (1959) e TAKIZAWA et al., (2004).

3.2.7. CICLOS DE CONGELAMENTO E DESCONGELAMENTO

Uma dispersão de 10 % (m/m) amido em água destilada foi gelatinizada a temperatura de ebulição por 10 minutos. Para a realização da análise foram pesados em três sacos plásticos, 30 g de gel de cada amostra e armazenados em freezer a – 15 °C. Após 24 horas de congelamento as amostras foram descongeladas por 4 h em estufas a 40 °C.

O gel foi retirado do saco plástico e filtrado em funil de buchner e então pesado para verificação da perda de água. Essa metodologia foi aplicada para as amostras em 24, 48 e 72 horas de congelamento. As amostras de 24 horas passaram apenas por um ciclo de congelamento e descongelamento, já as amostras de 48 horas e 72 horas passaram por dois e três ciclos, respectivamente. Os resultados foram expressos em porcentagem de perda de água.

3.2.8. PROPRIEDADE DE PASTA (RVA)

A propriedade de pasta das amostras foi determinada através do equipamento RVA 4 (Newport Scientific, Australia). Uma dispersão de 8 % de amido base seca em 28 g de massa total foi preparada. A dispersão foi submetida a 50 °C por um minuto e aquecida a 95 °C numa taxa de 6 °C min⁻¹, permanecendo nesta temperatura durante cinco minutos. Em seguida, a pasta foi resfriada a 50 °C, numa taxa de 6 °C min⁻¹, e mantida nesta temperatura por dois minutos. O viscoamilógrafo manteve a rotação a 160 rpm durante todo o experimento.

A viscosidade máxima desenvolvida durante o período de aquecimento e a viscosidade final foi expressa em centipoise (Cp).

3.2.9. TERMOGRAVIMETRIA (TG) E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG)

As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas com o sistema de análise térmica TGA-50 (Shimadzu, Japão), em que as amostras foram aquecidas de 35 °C até 600 °C, usando cadinho de alumina aberto com aproximadamente 6,0 mg de cada amostra, sob um fluxo de ar com vazão de 150 mL min⁻¹ a uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹. O instrumento foi preliminarmente calibrado com peso padrão e com oxalato de cálcio monohidratado. Todas as percentagens de perda de massa foram determinadas utilizando o software de análise de dados TA-60 WS. A termogravimetria derivada (DTG) foi verificada com o mesmo software auxiliando na determinação das temperaturas de perda de massa.

3.2.10. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

As curvas DSC foram obtidas em equipamento DSC-Q200 (TA-Instruments, EUA), em dois programas de aquecimento. O primeiro foi realizado seguindo os mesmos parâmetros da análise termogravimétrica: as

amostras foram aquecidas de 30°C a 600°C, utilizando cadinho de alumínio com tampa perfurada e aproximadamente 6,0 mg de cada amostra sob um fluxo de ar com vazão de 150 mL min⁻¹ a uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

No segundo aquecimento, as curvas de DSC foram realizadas com o objetivo de estudar o processo gelatinização: as curvas foram registradas sob um fluxo de ar de 50 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, foram pesadas cerca de 2,5 mg de amido que foi misturado com água deionizada em uma proporção de 1:4 (amido de m/m: água) a mistura foi mantida em repouso durante 60 minutos, para equilíbrio do teor de umidade. Os cadinhos de alumínio foram hermeticamente fechados. O instrumento foi previamente calibrado com índio de alto grau de pureza de 99,99%, $T_f = 156,6\text{ °C}$, $\Delta H = 28,56\text{ J g}^{-1}$.

3.2.11. A ANÁLISE ESTATÍSTICA

Todos os dados foram submetidos a análise estatística.

Os dados foram apresentados como média e desvio padrão do conjunto (DPC). Todas as variáveis tiveram sua homogeneidade de variância testada pelo teste de Hartley. Foi realizada, para os dados físico-químicos, a ANOVA, seguida pelo teste de Fisher LSD, os valores inferiores a $P < 0,05$ foram consideradas significativas. Para avaliar o efeito das variáveis independentes sobre as respostas, a metodologia de superfície de resposta foi aplicada. Uma equação polinomial de segunda ordem foi utilizada para ajustar os dados experimentais das variáveis estudadas. O modelo proposto para a resposta (Y) foi:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 \quad (\text{Eq.})$$

Onde Y é a resposta prevista, β_0 é uma constante, β_1 , β_2 e β_3 são efeitos lineares, β_{11} , β_{22} e β_{33} são quadráticas, β_{12} , β_{13} e β_{23} são efeitos de

interações e X1, X2 e X3 são os níveis de pH, peróxido de hidrogênio e tempo de reação, respectivamente.

A significância estatística dos termos de regressão nas equações foi examinada por ANOVA para cada resposta. Os termos encontrados como estatisticamente não significativos foram excluídos do modelo inicial e os dados experimentais foram submetidos apenas às diferenças significativas ($P < 0,05$) dos parâmetros. Todas as análises estatísticas foram realizadas utilizando-se o *software* Statistica 7.0 (StatSoft South America Inc., Tulsa, OK, EUA).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores médios dos parâmetros para propriedade de expansão, conteúdo de carboxilas e poder redutor do amido de mandioca oxidado com peróxido de hidrogênio são apresentados na Tabela 3.3. Todas as respostas apresentaram homogeneidade de variância ($P > 0,01$) e diferença estatística ($P < 0,05$) entre os ensaios.

A propriedade de expansão do amido de mandioca oxidado diferiu estatisticamente ($P < 0,001$) com valores entre 6,4 e 10,6 mL/g. Os valores mais elevados para propriedade de expansão foram observados no ponto central do experimento com uma concentração de peróxido de hidrogênio a 3,0 %, pH 4,0 e tempo de reação de 45 minutos (ensaios 15,16 e 17).

A análise de regressão linear múltipla dos valores de expansão mostrou que o modelo foi significativo ($P < 0,01$), e não apresentou falta de ajuste ($P = 0,22$), explicando 60,89 % a variação nos dados; as superfícies de resposta podem ser observadas na Figura 3.1. Menores tempos de reação (X_3) afetaram as propriedades de expansão do amido de mandioca oxidado e o coeficiente de regressão quadrático foi negativo e significativo, como observado na equação 2.

$$Y = 9.96 - 0.79 X_3^2 \quad (\text{Eq. 2})$$

A expansão de amidos oxidados envolve o tamanho das moléculas de amilose e amilopectina em regiões amorfas do grânulo (Vatanasuchart, et al. 2005). Os valores encontrados para expansão neste estudo, estão abaixo dos relatados por Dias et al. (2011) que investigaram a oxidação com peróxido de hidrogênio do amido de mandioca fermentado, porém estão de acordo aos encontrados por Tavares et al. (2010), que verificaram as modificações em farinha de arroz com alto teor de amilose.

Os amidos que apresentam um alto grau de oxidação, ou seja, diminuição das cadeias, com formação de grupos carbonila e carboxila, podem apresentar a formação de outros grupos secundários, que provavelmente não permitem a formação de alto grau expansão (Bertolini et al., 2001; Dias et al., 2011).

Deve-se levar em consideração que os produtos gerados na oxidação, bem como sua intensidade, dependem de fatores que influenciam na reação, como pH, concentração do reagente, temperatura, fonte botânica e tempo (Isbell e Frush, 1987).

O conteúdo de carboxilas variou significativamente ($P < 0,001$) de 0,40 a 0,91%. O ensaio número 15 apresentou os maiores valores para conteúdo de carboxilas. A aplicação da superfície de resposta do teor de carboxilas mostrou que o modelo foi significativo ($P < 0,05$), e não apresentou falta de ajuste ($P = 0,23$) e que explicou 64,81% de toda a variância dos dados; a superfície de resposta pode ser observada na Figura 3.2. Os menores tempos de reação (X_3) tiveram um efeito negativo nos níveis de carboxilas do amido de mandioca oxidado e o coeficiente de regressão quadrático foi negativo e significativo, segundo a equação 3.

$$Y = 0.84 - 0.13 X_3^2 \quad (\text{Eq. 3})$$

O conteúdo de carboxilas e o grau de degradação das moléculas são indicativos da intensidade da oxidação. A reação com peróxido de hidrogênio é considerada uma reação muito rápida, devido a formação de grupos carboxílicos e carbonílicos em um curto período de tempo (ISBELL E FRUSH, 1987; FRY 1998).

Sangseethonga; Termvejsayanona; Sriroth (2010) estudaram as propriedades físico-químicas de amido de mandioca oxidado com peróxido de hidrogênio e observaram que o conteúdo de carboxilas varia muito pouco com o tempo de reação entre 30 a 300 min. pois o peróxido de hidrogênio reage rapidamente com o amido.

A média de valores encontrados para grupos carboxílicos estão acima aos encontrados por TETHOOL et al. (2012), que oxidaram amido de sago (*Metroxylon sago*) com peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio sob radiação UV, bem como aos encontrados por Dias et al (2011).

O maior conteúdo de grupos carboxílicos nos amidos oxidados, pode ter sido ocasionado pela fragmentação da cadeia, através dos tratamentos oxidativos aplicados, como já descrito por Takizawa et al. (2004).

Tabela 3.3 – Resultados para propriedade de expansão, conteúdo de carboxilas e poder redutor do amido de mandioca oxidado com peróxido de hidrogênio.

Tratamentos	Expansão mL/g	Carboxilas%	Poder redutor mgCu/g
1	8,4 ^{cd}	0,50 ^f	33,2 ^a
2	8,5 ^{cd}	0,56 ^{ef}	26,1 ^{bcdef}
3	8,3 ^{cde}	0,51 ^f	30,3 ^{ab}
4	9,7 ^b	0,40 ^g	28,7 ^{bcd}
5	7,7 ^{def}	0,60 ^e	29,9 ^{abc}
6	9,4 ^b	0,40 ^g	25,9 ^{cdef}
7	8,2 ^{def}	0,56 ^{ef}	22,1 ^f
8	7,5 ^{ef}	0,69 ^d	22,1 ^f
9	8,4 ^{cd}	0,81 ^{bc}	24,2 ^{ef}
10	7,3 ^f	0,80 ^{bc}	27,3 ^{bcde}
11	7,8 ^{def}	0,83 ^b	24,8 ^{def}
12	9,2 ^{bc}	0,51 ^f	29,1 ^{abc}
13	8,3 ^{de}	0,56 ^{ef}	29,6 ^{abc}
14	6,4 ^g	0,51 ^f	26,1 ^{bcdef}
15	9,5 ^b	0,91 ^a	29,7 ^{abc}
16	10,6 ^a	0,82 ^b	30,7 ^{bcde}
17	9,9 ^{ab}	0,75 ^b	29,6 ^{abc}
DPC	1,14	0,16	3,62
P (Hartley)	0,06	0,84	0,18
P (ANOVA)	<0,001	<0,001	<0,001
Nativo	2,7±0,4	0,033±0,04	21,2±1,1

(*) DPC: desvio padrão do conjunto. (**) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Fisher ($p < 0,05$).

O poder redutor variou de 22,09 e 33,22 mg Cu/g, o modelo foi significativo ($P < 0,01$), com falta de ajuste ($P = 0,03$) o que poderia explicar 60 % de toda a variação dos dados. Os valores de pH muito ácidos (X_1) tiveram influência negativa no poder redutor do amido de mandioca e o coeficiente de regressão quadrático foi negativo e significativo. Os menores tempos de reação (X_3), também tiveram um efeito negativo no poder redutor do amido de mandioca, bem como a interação do pH (X_1) com a concentração do peróxido de hidrogênio (X_2). A interação entre maior concentração de peróxido de hidrogênio (X_2) e tempo de reação (X_3), tiveram efeito positivo no poder redutor do amido de mandioca. A menor concentração de peróxido de hidrogênio (X_2)

influenciou negativamente o poder redutor e o coeficiente de regressão quadrático foi negativo, como pode ser observado na equação 4.

$$Y = 29.98 - 0.95X_1 - 1.35X_3 - 1.43X_1X_2 + 1.20X_2X_3 - 1.37X_1^2 - 0.93X_2^2 \text{ (Eq. 4)}$$

Segundo Takizawa et al. (2004), durante a oxidação ocorre degradação parcial dos polissacarídeos, diminuindo a massa molar e expondo as terminações redutoras, o que pode explicar o aumento do poder redutor dos amidos oxidados.

Matsuguma et al. (2009) oxidaram com peróxido de hidrogênio e caracterizaram amidos de mandioca-salsa, e verificaram aumento do poder redutor das amostras oxidadas.

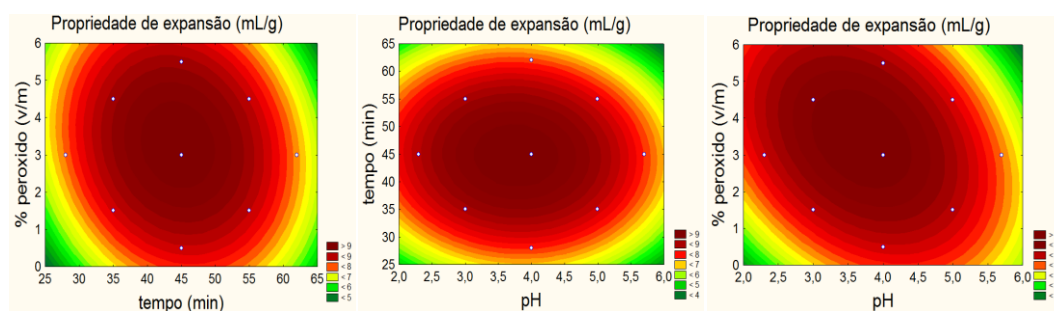


Figura 3.1 - Efeito do pH, concentração de peróxido de hidrogênio e tempo de reação na propriedade de expansão dos amidos de mandioca oxidados.

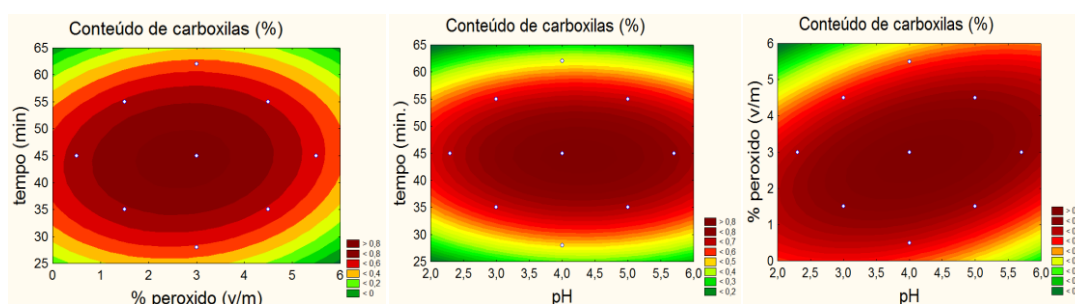


Figura 3.2 - Efeito do pH, concentração de peróxido de hidrogênio e tempo de reação no conteúdo de carboxilas dos amidos de mandioca oxidados.

Os valores médios para solubilidade a 50 e a 80 °C e poder de inchamento a 50 e a 80 °C do amido de mandioca oxidado com peróxido de hidrogênio são apresentados na Tabela 3.4. Todas as respostas apresentaram homogeneidade de variância ($P > 0,01$) e diferença estatística ($P < 0,05$) entre os ensaios.

A solubilidade a 50 °C do amido de mandioca oxidado variou estatisticamente de 0,40 a 3,34 %. Os valores mais elevados para solubilidade podem ser observados no ensaio quatro, com pH 3,0, concentração de peróxido de hidrogênio de 4,5 %(m/m) e tempo de reação de 55 minutos.

A análise de regressão linear múltipla dos valores de solubilidade mostrou que o modelo foi significativo ($P < 0,01$) o que poderia explicar a 61,92 % de variação nos dados, mas houve falta de ajuste ($P = 0,02$). O pH (X_1) mais ácido teve efeito negativo a solubilidade a 50 °C. O aumento da concentração de peróxido de hidrogênio (X_2) e do tempo de reação (X_3) tiveram efeito positivo a solubilidade a 50 °C. As interações entre pH (X_1) mais elevado e concentração de peróxido de hidrogênio (X_2) mais elevada também tiveram efeito positivo a solubilidade a 50° C. A utilização de pH ácido combinado a curto tempo de reação não apresentou efeito positivo sobre a solubilidade a 50° C, como podemos observar na equação 5.

$$Y = 0.78 - 0.26 X_1 + 0.19X_2 + 0.18X_3 - 0.59X_1X_2 + 0.25X_1X_3 + 0.34X_3^2 \quad (\text{Eq. 5})$$

A solubilidade a 80 °C do amido de mandioca oxidado variou estatisticamente de 62,3 a 81,2%. Os valores mais elevados para solubilidade 80 °C ocorreram no ensaio treze, com pH 4,0, concentração de peróxido de hidrogênio de 3 % (m/m) e tempo de reação de 28 minutos.

A análise de regressão linear múltipla dos valores de solubilidade 80 °C mostrou que o modelo foi significativo ($P < 0,05$) o que poderia explicar a 68,58 % de toda variação nos dados, e não apresentou falta de ajuste ($P = 0,12$); a superfície de resposta pode ser observada na Figura 3.3. A interação entre maior concentração de peróxido de hidrogênio (X_2) e maior tempo de reação (X_3) teve efeito positivo na solubilidade a 80°C, como mostra a equação 6.

$$Y = 75.27 + 4.25X_2X_3 \quad (\text{Eq. 6})$$

Tabela 3.4 – Resultados para poder de inchamento e solubilidade a 80 °C e 50 °C para os amidos oxidado com peróxido de hidrogênio.

Tratamentos	SS% (50°C)	PI g/g(50°C)	%SS (80°C)	g/g PI (80°C)
1	1,55 ^c	2,36 ^d	75,41 ^{cd}	16,88 ^{ef}
2	0,60 ^{ef}	2,46 ^{bcd}	62,42 ^h	20,98 ^{bcd}
3	2,27 ^b	2,33 ^d	68,05 ^{fg}	21,04 ^{bcd}
4	3,34 ^a	2,35 ^d	76,04 ^{bcd}	11,31 ^g
5	0,53 ^{ef}	2,33 ^d	68,74 ^{fg}	23,07 ^{ab}
6	2,40 ^b	2,33 ^d	67,74 ^{fg}	25,63 ^a
7	0,72 ^{def}	2,55 ^{abcd}	62,29 ^h	22,90 ^{ab}
8	0,93 ^d	2,74 ^{ab}	74,34 ^{cd}	18,17 ^{def}
9	0,63 ^{def}	2,80 ^a	77,15 ^{bc}	21,04 ^{bcd}
10	0,40 ^f	2,68 ^{abc}	67,59 ^{fg}	21,37 ^{bc}
11	0,53 ^{ef}	2,48 ^{bcd}	66,71 ^g	19,03 ^{cde}
12	0,76 ^{de}	2,44 ^{bcd}	78,85 ^{ab}	18,29 ^{def}
13	1,28 ^c	2,24 ^d	81,19 ^a	15,48 ^f
14	1,41 ^c	2,29 ^d	70,73 ^{ef}	23,12 ^{ab}
15	0,93 ^d	2,39 ^{cd}	77,22 ^{bc}	19,75 ^{cde}
16	0,76 ^{de}	2,29 ^d	74,21 ^{cd}	19,69 ^{cde}
17	0,80 ^{de}	2,46 ^{bcd}	73,55 ^{de}	18,89 ^{cde}
DPC	0,81	0,22	5,73	3,57
P (Hartley)	0,89	0,02	0,31	0,98
P (ANOVA)	<0,001	0,02	<0,001	<0,001
Nativo	0,36±0,07	1,94±0,1	24,47±1,5	26,76±1,5

(*) DPC: desvio padrão do conjunto. (**) P.I: poder de inchamento, S.S: solubilidade. (**) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Fisher ($p < 0,05$).

O poder de inchamento a 50 °C do amido de mandioca oxidado variou estatisticamente ($P < 0,001$) entre os ensaios, que foi de 2,24 a 2,80 g/g. A análise de regressão linear múltipla dos valores de poder de inchamento 50°C mostrou que o modelo foi significativo ($P < 0,01$), e não apresentou falta de ajuste ($P = 0,39$), o que poderia explicar 80,43 % de toda a variação nos dados, a superfície de resposta pode ser observada na Figura 3.4. Os valores de mais ácidos de pH (X_1) tiveram efeito negativo no poder de inchamento a 50°C do amido de mandioca e o coeficiente de regressão quadrático foi negativo e significativo, como mostra a equação 7.

$$Y = 2.38 - 0.11 X_1^2 \quad (\text{Eq. 7})$$

O poder de inchamento a 80 °C do amido de mandioca oxidado variou estatisticamente ($P < 0,001$) de 11,3 e 25,6 g/g. A análise de regressão linear múltipla dos valores de poder de inchamento 80 °C mostrou que o modelo foi significativo ($P < 0,01$), o que poderia explicar 62,95 % de toda variação de dados, porém houve falta de ajuste ($P = 0,02$), no entanto os valores de pH (X_1) menos ácidos interferiram positivamente no poder de inchamento a 80 °C, enquanto que as menores concentrações de peróxido de hidrogênio (X_2), tiveram efeito negativo no poder de inchamento a 80 °C. A interação de menor concentração de peróxido de hidrogênio e com menores tempos de reação (X_3), também tiveram efeito negativo, como mostra a equação 8.

$$Y = 19.43 + 1.47 X_1 - 1.05 X_2 - 2.64 X_2 X_3 + 0.68 X_1^2 \quad (\text{Eq. 8})$$

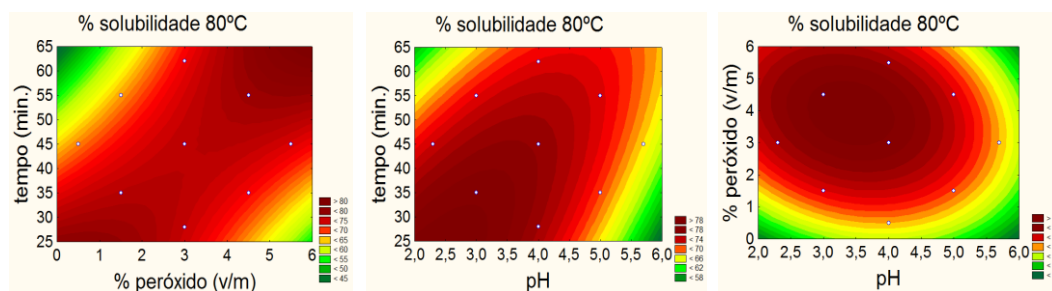


Figura 3.3 - Efeito do pH, concentração de peróxido de hidrogênio e tempo de reação na solubilidade a 80°C dos amidos de mandioca oxidados.

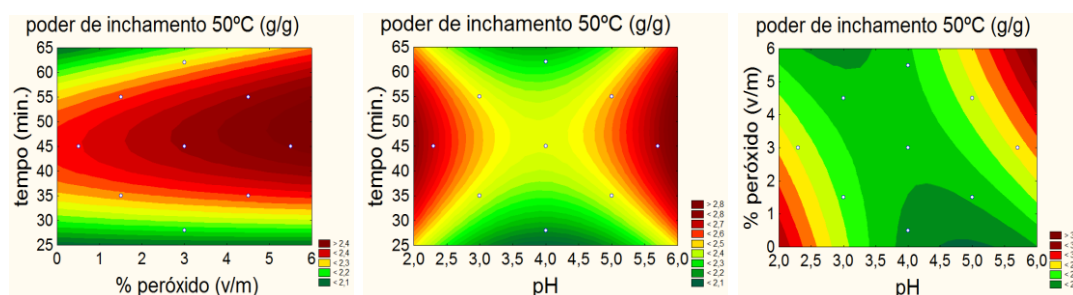


Figura 3.4 - Efeito do pH, concentração de peróxido de hidrogênio e tempo de reação no poder de inchamento a 50°C dos amidos de mandioca oxidados.

Quando uma dispersão de amido é aquecida, ocorre um relaxamento da estrutura cristalina, e os grupos de amilose e amilopectina se associam com moléculas de água, provocando um aumento no inchamento e na solubilidade

do grânulo (HOOVER, 2001). Os baixos valores encontrados para poder de inchamento, podem ser atribuído a oxidação do amido, pois após a oxidação os grânulos apresentam ligações mais fracas, portanto mais facilmente interrompidas, o que dificulta a associação da amilose e amilopectina com a água (TAKIZAWA et al. 2004).

A solubilidade dos grânulos de amido aumenta após a reação de oxidação, o que é resultado da despolimerização dos polissacarídeos constituintes do amido, havendo lixiviação da amilose (ADEBOWALE, AFOLABI, LAWAL, 2002; SANDHU et al. 2008). De acordo com Pietrzyk et al (2012), que relataram a influência do Cu(II) como catalisador sobre as propriedades de amido de batata oxidado com peróxido de hidrogênio, também houve um aumento na solubilidade e uma diminuição no poder de inchamento, após a reação de oxidação.

Os valores médios encontrados para os ciclos de congelamento e descongelamento (24, 48 e 72 h) do amido de mandioca oxidado com peróxido de hidrogênio são apresentados na Tabela 3.5. Todas as respostas apresentaram homogeneidade de variância ($P > 0,01$) e diferença estatística ($P < 0,05$) entre os ensaios.

O 1º ciclo de congelamento e descongelamento em 24 horas variou de 33,98 a 49,77% de perda de água, os dados mostraram que o modelo foi significativo ($P < 0,01$), e não apresentou falta de ajuste ($P = 0,05$), o que poderia explicar 82,52% de toda a variação nos dados, a superfície de resposta pode ser observada na Figura 3.5. A interação de pH (X_1) e concentração de peróxido de hidrogênio (X_2), teve efeito positivo na perda de água durante o primeiro ciclo de congelamento e descongelamento, enquanto a interação entre menores pHs e menores tempos de reação (X_3), e a interação de menores concentração de peróxido de hidrogênio (X_2) e tempo de reação (X_3), diminuíram significativamente a perda de água durante o 1º ciclo. O pH, a concentração de peróxido de hidrogênio e o tempo de reação quadrático foi negativo e significativo, como mostra a equação 9.

$$Y = 48.87 + 2.08X_1X_2 - 3.00X_1X_3 - 1.99X_2X_3 - 2.77X_1^2 - 2.45X_2^2 - 2.83X_3^2$$

(Eq. 9)

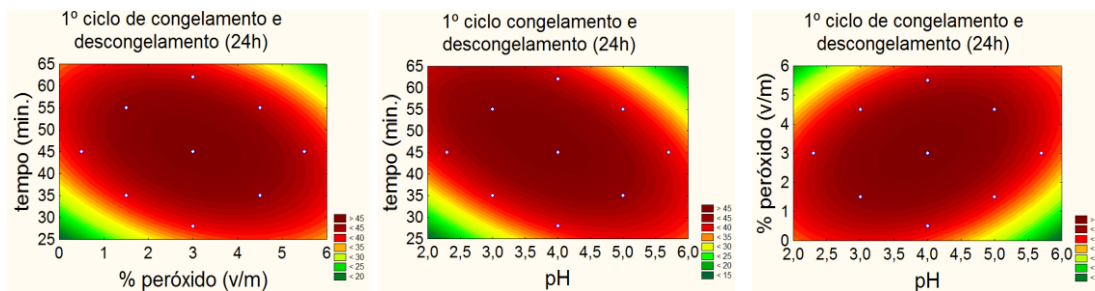


Figura 3.5 - Efeito do pH, concentração de peróxido de hidrogênio e tempo de reação no 1º ciclo de congelamento e descongelamento (24H) dos amidos de mandioca oxidados.

O 2º ciclo de congelamento e descongelamento em 48 horas variou de 43,52 a 68,59% de perda de água, os dados mostraram que o modelo foi significativo ($P < 0,001$), o que poderia explicar 47,73% de toda variação de dados, porém apresentou falta de ajuste ($P = 0,03$).

Os menores valores de pH (X_1) e a concentração de peróxido de hidrogênio (X_2) diminuíram significativamente a perda de água no 2º ciclo de congelamento e descongelamento. A interação entre pH (X_1) com concentração de peróxido de hidrogênio, bem como a interação de pH e tempo de reação (X_3), interferiram positivamente na perda de água após o 2º ciclo de congelamento e descongelamento, como mostra a equação 10.

$$Y = 58.82 - 1.94X_1 - 1.81X_2 + 3.63X_1X_2 + 2.91X_1X_3 \quad (\text{Eq. 10})$$

O 3º ciclo de congelamento e descongelamento em 72 horas variou estatisticamente ($p < 0,001$) de 61,4 a 71,62% de perda de água. O pH, a concentração de peróxido de hidrogênio e o tempo de reação não apresentaram nenhum efeito significativo sobre o 3º ciclo de congelamento e descongelamento, por conseguinte, não se apresenta um modelo de regressão para essa variável.

As amostras de amido oxidadas apresentaram um aumento crescente, após cada ciclo de congelamento e descongelamento. Essa análise tem a finalidade de simular o que pode ocorrer com alimentos que possuam amido em sua formulação durante o armazenamento.

Tabela 3.5 - Resultados encontrados para ciclos de congelamento e descongelamento expressos em porcentagem de perda de água dos amidos oxidados com peróxido de hidrogênio.

Tratamento	1º ciclo (24h)	2º ciclo (48h)	3º ciclo (72h)
1	39,89 ^{def}	68,38 ^a	64,59 ^{cdef}
2	47,39 ^{ab}	60,24 ^{cd}	61,88 ^f
3	36,84 ^{gh}	56,00 ^{ef}	62,66 ^{ef}
4	45,19 ^b	51,70 ^g	67,07 ^{bc}
5	33,98 ⁱ	43,52 ^h	69,49 ^{ab}
6	38,31 ^{fg}	53,33 ^{fg}	69,27 ^{ab}
7	48,05 ^a	51,96 ^g	63,94 ^{cdef}
8	35,60 ^{hi}	53,00 ^{fg}	61,37 ^f
9	39,78 ^{ef}	57,66 ^{de}	71,62 ^a
10	42,74 ^c	62,39 ^{bc}	66,82 ^{bc}
11	42,26 ^{cd}	65,03 ^b	66,49 ^{bcde}
12	42,08 ^{cde}	57,95 ^{de}	64,95 ^{cdef}
13	40,23 ^{cdef}	62,80 ^{bc}	63,35 ^{cdef}
14	41,95 ^{cde}	68,59 ^a	66,76 ^{bcd}
15	48,18 ^a	57,17 ^{de}	63,22 ^{cdef}
16	48,57 ^a	59,72 ^{cd}	65,93 ^{bcde}
17	49,77 ^a	58,04 ^{de}	62,82 ^{def}
DPC	481	6,52	3,44
P (Hartley)	0,75	0,04	0,03
P (ANOVA)	<0,001	<0,001	<0,001
Nativo	7,37±0,8	45,44±2,24	54,87±2,2

(*) DPC: desvio padrão do conjunto. (**) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Fisher ($p < 0,05$).

Sanchez et al. (2010) estudaram a propriedade e a estabilidade de pasta de amidos de diferentes fontes botânicas, e observaram que o amido de mandioca é pouco susceptível a liberação de água após ciclos de congelamento e descongelamento. Esse comportamento para o amido de mandioca também foi observado por Takizawa et al. (2004), que caracterizaram diferentes amidos modificados com permanganato de potássio e ácido láctico. Após a oxidação os amidos apresentaram aumento de liberação de água.

Pietrzyk et al. (2012), em seu estudo sobre a influência dos íons de Cu (II) na oxidação de amido de batata com peróxido de hidrogênio, também observaram aumento da liberação de água nos ciclos de congelamento e descongelamento após o tratamento oxidativo.

Essa maior liberação de água em pastas de amido oxidado já foi associada por Parovuori et al. (1995), a estrutura do amido, que após a oxidação é enfraquecida e também com a diminuição da massa molar dos polímeros.

Na Tabela 3.6 estão apresentados os principais valores obtidos dos viscoamilogramas que representam a propriedade de pasta dos amidos de mandioca oxidados. Os amidos oxidados apresentaram diminuição do pico de viscosidade com uma variação de 1635 a 2763 cP. A análise de regressão linear múltipla dos valores de viscosidade de pico mostrou que o modelo foi significativo ($P < 0,01$) o que poderia explicar a 78,19 % de variação nos dados, porém houve falta de ajuste ($P = 0,001$). Os pHs (X_1) mais ácidos, as menores concentrações de peróxido de hidrogênio (X_2) e menores tempos de reação (X_3), interferiram negativamente na viscosidade de pico bem como a interação de pHs mais ácidos com menores concentrações de peróxido. A interação de pHs mais alcalinos com maiores tempos de reação tiveram efeito positivo na viscosidade de pico, bem como a concentração de peróxido de hidrogênio quadrática e o tempo de reação quadrático, como demonstra a equação 11.

$$Y = 2144.83 - 115.86X_1 - 142.46X_2 - 95.63X_3 - 60.04X_1X_2 + 118.620X_1X_3 + 73.65X_2^2 + 48.25X_3^2 \quad (\text{Eq.11})$$

A temperatura de pasta não foi significativa ($P > 0,05$). O pH a concentração de peróxido de hidrogênio e o tempo de reação não apresentaram nenhum efeito significativo sobre as propriedades de pasta, por conseguinte, não se apresenta um modelo de regressão para essas variáveis.

A viscosidade final teve efeito significativo ($P < 0,001$) o que poderia explicar 73,56% de toda variação dos dados, porém apresentou falta de ajuste ($P = 0,006$). Todas as variáveis apresentaram efeito positivo na viscosidade final como mostra a equação 12.

$$Y = 637,95 + 0,005X_1 + 0,019X_{12} + 0,002X_2 + 0,006X_{22} + 0,007X_3 + 0,012X_{32} + 0,003X_1X_2 + 0,008X_1X_3 + 0,004X_2X_3 \quad (\text{Eq. 12})$$

Tabela 3.6 - Viscosidade de pico, temperatura de pasta e viscosidade final em centipoise dos amidos oxidados com peróxido de hidrogênio.

Tratamento	Visc. Pico (cP)	Temp. pasta (°C)	Visc. Final (cP)
1	2762.67 ^a	67,2	238.33 ^f
2	2662.67 ^{ab}	68,1	255.33 ^{ef}
3	2606.00 ^b	67,7	317.33 ^c
4	2217.00 ^{de}	68,1	171.00 ^g
5	2380.00 ^c	67,5	392.00 ^b
6	2406.33 ^c	67,4	300.67 ^{cd}
7	1635.00 ⁱ	67,1	257.33 ^{ef}
8	2068.67 ^{fg}	67,6	122.33 ^h
9	2010.33 ^g	67,6	252.33 ^{ef}
10	2115.00 ^{efg}	67,1	259.33 ^a
11	2334.00 ^{cd}	67,2	222.33 ^f
12	2175.00 ^{ef}	67,5	234.67 ^f
13	2562.33 ^b	67,9	257.67 ^{ef}
14	1803.00 ^h	67,1	238.67 ^f
15	2181.33 ^e	67,6	279.67 ^{de}
16	2143.00 ^{ef}	67,6	280.67 ^{de}
17	2144.00 ^{ef}	67,5	280.33 ^{de}
DPC	300.26	0.59	76.34
P (Hartley)	0.05	0.84	0.61
P (ANOVA)	<0.001	0.66	<0.001
Nativo	3508±21,7	64,7±0,3	1986±4,3

(*) DPC: desvio padrão do conjunto. (**) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Fisher ($p < 0,05$).

A elevada capacidade de expansão de amidos já foi associada a baixos valores de picos de viscosidade por Mestres e Rouau (1997), que avaliaram a influência da fermentação no amido de mandioca e por Tavares *et al.* (2010) que verificaram as propriedades de expansão em farinha de arroz após oxidação. Porém, é importante salientar que a presença de grupos carbonila e carboxila também estão associados a baixos picos de viscosidade por Parovuori *et al.* (1995).

Dias et al. (2011), em seu estudo sobre a oxidação de amido de mandioca fermentado por peróxido de hidrogênio, observaram diminuição da viscosidade do amido de mandioca após a oxidação, bem como a diminuição da viscosidade final, o que também foi observado neste estudo.

A diminuição do pico de viscosidade e da viscosidade final também foi observada por Tavares et al. (2010), que avaliaram a influência da oxidação na farinha de arroz com alto conteúdo de amilose e por Pietrzyk et al. (2012).

A baixa viscosidade dos picos está associada a dificuldade de reassociação das cadeias de amido após a oxidação, dificultando a formação do gel (TAVARES et al., 2010).

O ponto central do experimento (pH 4, concentração de peróxido de hidrogênio 3% v/m e tempo de reação 45 minutos), realizado foi o que apresentou os maiores valores para grupos carboxílicos, propriedade de expansão, poder redutor, viscosidade de pico e viscosidade final. Sendo considerado o melhor ponto para a otimização do processo de oxidação.

As análises TG/DTG e DSC (decomposição térmica e gelatinização) foram realizadas apenas para a amostra 16, como demonstrativo de um todo; optou-se pela escolha do experimento do ponto central, já que a análise RVA demonstrou que as amostras apresentaram valores próximos, para pico de viscosidade, viscosidade final e temperatura de pico.

A tabela 3.7 apresenta os valores das curvas TG/DTG. O perfil da curva 16 TG/DTG apresentou 3 perdas de massa. A primeira correspondente à desidratação, seguido de um período de estabilidade, e segunda e terceira perda de massa correspondente a decomposição da matéria orgânica, esse comportamento é observado em estudos anteriores (BENINCA et al., 2012; LEIVAS et al., 2012).

O resíduo final de decomposição (cinzas) da amostra dezesseis foi maior que o do amido nativo com 1,83 e 0,13% respectivamente. A quantidade de resíduo final na amostra dezesseis quando comparada ao amido nativo pode ser atribuída ao íon férrico adicionado na reação e ao NaHO e HCl utilizados no ajuste de pH. As curvas DTG estão sobrepostas às curvas de TG como mostra a Figura 3.6.

Tabela 3.7 - Resultados das curvas TG/DTG, do amido nativo e do tratamento 16 da oxidação do amido de mandioca com peróxido de hidrogênio.

Ensaio	TG Resultados		DTG Resultados	
	etapa	$\Delta m/\%$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$
16	1º	10,58	22 – 184	69,74
	Estabilidade	-	184 – 274	-
	2º	74,60	274 – 445	358,40
	3º	12,99	445 – 597	545,98
Nativo	1º	10,88	22 – 132	69,86
	Estabilidade	-	132 – 273	-
	2º	76,06	273 – 416	344,37
	3º	12,93	416 – 552	522,83

(*) Δm perda de massa, (%), ΔT variação de temperatura, T_p temperatura de pico.

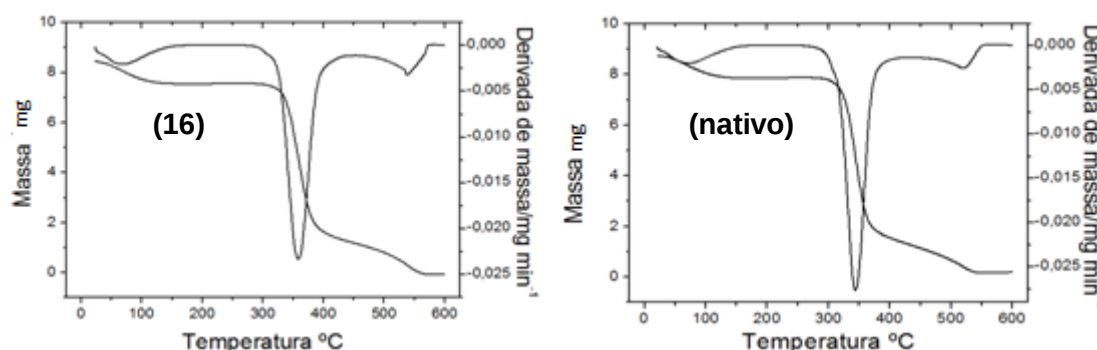


Figura 3.6 – Curva TG/DTG da amostra 16 de amido oxidado com peróxido de hidrogênio e do amido nativo.

As curvas DSC foram obtidas a fim de monitorar o processo de decomposição térmica das amostras, a amostra dezesseis mostrou um pico endotérmico correspondente a desidratação e dois picos exotérmicos consecutivos referentes a decomposição da matéria orgânica, cujos resultados são representados na Tabela 3.8. A entalpia do amido oxidado foi inferior ao do nativo no primeiro e segundo pico, no entanto no terceiro pico a entalpia foi maior, como pode ser observado na Figura 3.7

Tabela 3.8 – Resultados das curvas DSC (decomposição térmica), do amido nativo e do tratamento 16 da oxidação do amido de mandioca com peróxido de hidrogênio.

Amostra		$T_o/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{J g}$
16	1º pico	26,61	53,74	62,10	234,3
	2º pico	339,1	358,4	390,5	276,8
	3º pico	510,73	511,47	505,97	858,2
Nativo	1º pico	33,31	102,24	114,70	304,0
	2º pico	317,22	373,74	382,00	540,62
	3º pico	486,33	575,72	521,50	219,0

(*) T_o "onset" temperatura inicial, T_p temperatura de pico, T_c "endset" temperatura de conclusão, ΔH_{gel} entalpia de gelatinização

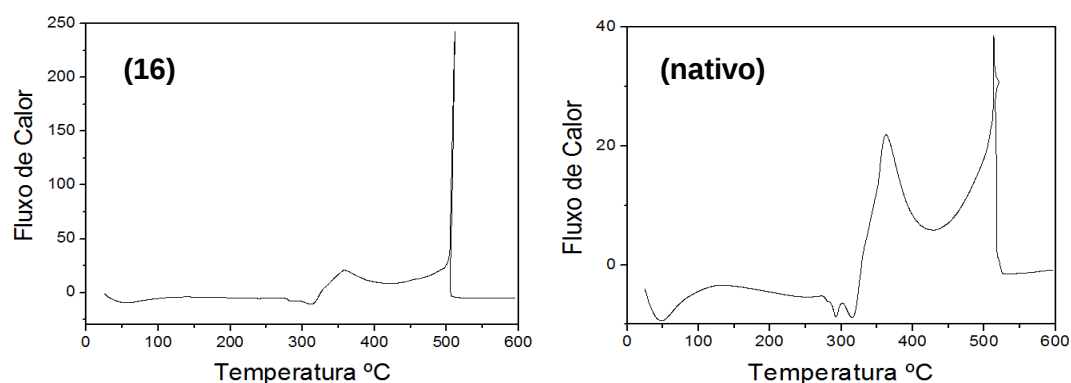


Figura 3.7 – DSC decomposição térmica da amostra 16 oxidada com peróxido de hidrogênio e do amido nativo.

O estudo da gelatinização da amostra 16 oxidada com peróxido de hidrogênio em comparação ao amido nativo pode ser observado nas curvas DSC (gelatinização) Figura 3.7.

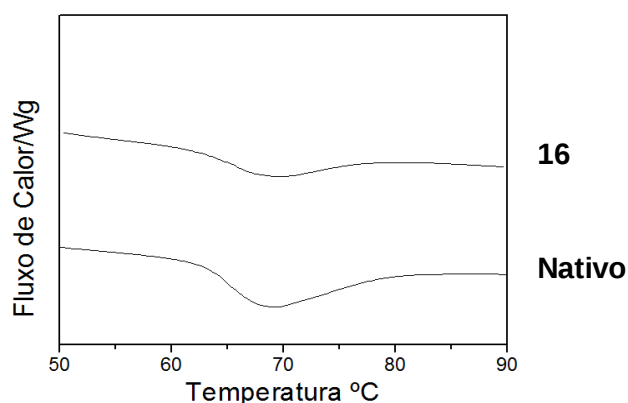


Figura 3.8 – Curvas DSC gelatinização da amostra 16 oxidada com peróxido de hidrogênio e do amido nativo.

Na Tabela 3.9 estão representados os resultados das curvas DSC.

Tabela 3.9 – Resultados das curvas DSC (gelatinização) do amido nativo e do tratamento 16 da oxidação do amido de mandioca com peróxido de hidrogênio.

Amostra	$T_o/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\text{gel}}/\text{J g}^{-1}$
16	52,47	58,62	63,33	9,17
Nativo	58,98	64,60	68,53	10,89

(*) T_o “onset” temperatura inicial, T_p temperatura de pico, T_c “endset” temperatura de conclusão, ΔH_{gel} entalpia de gelatinização.

Por intermédio dos resultados apresentados na Tabela 3.9 é possível verificar uma diminuição da temperatura inicial (T_o), temperatura de pico (T_p), temperatura de conclusão (T_c) e da entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}) do amido oxidado quando comparado ao amido nativo. Esse comportamento também foi observado em estudos anteriores de amidos oxidados (KUAKPETOON e WANG, 2006; PIETRZYK et al., 2012).

5. CONCLUSÃO

Aplicação do peróxido de hidrogênio como agente oxidante proporcionou o aumento da propriedade de expansão, do conteúdo de carboxilas, do poder redutor, e da solubilidade.

O pH, a concentração de peróxido de hidrogênio e o tempo de reação tiveram influência no processo de oxidação e nas propriedades físico-químicas do amido de mandioca, menos no terceiro ciclo de congelamento e descongelamento (72 h) e na temperatura de pasta (RVA), onde não houve efeito significativo de nenhuma das variáveis.

O ponto central do experimento (pH 4, concentração de peróxido de hidrogênio 3% v/m e tempo de reação 45 minutos), apresentou os maiores valores para grupos carboxílicos, propriedade de expansão, poder redutor, viscosidade de pico e viscosidade final. Sendo considerado a melhor região para a otimização do processo de oxidação.

Após a oxidação os amidos apresentaram maior tendência a sinérese, liberando maior quantidade de água nos ciclos sucessivos de congelamento e descongelamento. A viscosidade das pastas de amido de mandioca oxidada diminuiu, tanto quando se considerou a viscosidade de pico quanto a viscosidade final. Essas características podem indicar degradação da estrutura granular.

As curvas TG/DTG demonstram resultados característicos para análises termogravimétricas de amidos, com um maior resíduo na amostra oxidada. As curvas DSC gelatinização demonstraram que o amido oxidado apresenta menor entalpia de gelatinização.

REFERÊNCIAS

- ACHREMOWICZ, B., GUMUL, D., BALA-PIASEK, A., TOMASIK, P., HABERKO, K. Air oxidation of potato starch over Cu(II) catalyst. **Carbohydrate Polymers**, v. 42, p. 45–50, 2000.
- ADEBOWALE, K.O., AFOLABI, T.A., & LAWAL, O.S. Isolation, chemical modification and physicochemical characterisation of Bambarra groundnut (*Voandzeia subterranean*) starch and flour. **Food Chemistry**, v.78, p.305–311, 2002.
- BEMILLER, J. N. Starch modification: challenges and properties. **Starch/Starke**, v.49, n.4, p. 31-127, 1997.
- BENINCA, C.; COLMAN, T. A. D.; LACERDA, L. G.; FILHO, M. A. S. C.; DEMIATE, I. M.; BANNACH G.; SCHNITZLER E. Thermal, reological and structural behavior of cassava starch granules, natural and modified with sodium hypochlorite solutions, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. 2012. DOI: 10.1007/s10973-012-2592-z
- BERTOLINI, A.C., MESTRES, C., LOURDIN, D., DEL VALLE, G., COLONNA, P. Relationship between thermomechanical properties and baking expansion of sour cassava starch (*Polvilho Azedo*). **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.81, p.429–435, 2001.
- BREUNINGER, W. F.; PIYACHOMKWAN, K.; SRIROTH, K. Tapioca/Cassava Starch: Production and use. **Starch: Chemistry and Technology**. New York: Elsevier, p. 541 – 568, 2009.
- DEMIATE, I.M.; CEREDA, M.P. Some physico-chemical characteristics of modified cassava starches presenting baking property. **Energia na Agricultura**, v. 15, p. 36-46, 2000.

DIAS, A. R. G.; ELIAS, M. C.; OLIVEIRA, M.; HELBIG, E. Oxidação de amidos de mandioca e de milho comum fermentados: desenvolvimento da propriedade de expansão. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, p 794-799, 2007.

DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. R.; HELBIG, E.; MOURA, F. A.; VARGAS, C. G.; CIACCO, C. F. Oxidation of fermented cassava starch using hydrogen peroxide. **Carbohydrate Polymers**, v.86, p.85-191, 2011.

EL-SHEIKH, M. A., RAMADAN, M. A., EL-SHAFIE, A. Photo-oxidation of rice starch. Part I: using hydrogen peroxide. **Carbohydrate Polymers**, n. 80, p. 266–269, 2010.

FRY, S. C. Oxidative scission of plant cell wall polysaccharides by ascorbate-induced hydroxyl radicals. **Biochemical Journal**, v.332, p.507–515, 1998.

GARRIDO, L. H.; SCHNITZLER, E.; ZORTÉA, M. E. B.; ROCHA, T. S.; DEMIATE, I. M. Physicochemical properties of cassava starch oxidized by sodium hypochlorite. **Journal of Food Science and Technology**. 2012. doi:10.1007/s13197-012-0794-9

HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. **Carbohydrate Polymers**, v.45, p. 253-267, 2001.

INTERNATIONAL STARCH INSTITUTE. Determination of reductive Power in starch. Disponível em: < <http://starch.dk/isi/methods/35rcu.htm> >. Acesso em: 11 jul. 2011.

KAUR, B.; ARIFFIN, F.; BHAT, R.; KARIM, A. Progress in starch modification in the last decade. **Food Hydrocolloids**, v. 26, p. 398 - 404, 2012.

KUAKPETOON, D., & WANG, Y.-J. Structural characteristics and physicochemical properties of oxidized corn starches varying in amylase content. **Carbohydrate Research**, n.341, v. p.1896–1915, 2006.

LEACH, H.W.; Mc COWEN, L.D.; SCHOCH, T.J. Structure of the starch granule. I. Swelling and solubility patterns of various starches. **Cereal Chemistry**, v. 36, p. 534-544, 1959.

LEIVAS, C. L.; COSTA, F. J. O. G.; ALMEIDA, R. R.; FREITAS, R. J. S.; STERTZ, S. C.; SCHNITZLER E. Structural characteristics, physico-chemical, thermal and pasting properties of potato (*Solanum tuberosum*, L.) flour: study of different cultivars and granulometries. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. 2012. doi:10.1007/s10973-012-2395-2.

MATSUGUMA, L. S.; LACERDA, L. G.; SCHNITZLER, E.; CARVALHO FILHO, M. A. DA S.; FRANCO, C. M. L.; DEMIATE, I. M. Characterization of Native and Oxidized Starches of Two Varieties of Peruvian Carrot (*Arracacia xanthorrhiza*, B.) From Two Production Areas of Paraná State, Brazil. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.52 p. 701-713, 2009.

MESTRES, C., ROUAU, X. Influence of natural fermentation and drying conditions on the physicochemical characteristics of cassava starch. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 74, p. 147-155, 1997.

PAROVUORI, P., HAMUNEN, A., FORSELL, P., AUTIO, K., POUTANEN, K. Oxidation of potato starch by hydrogen peroxide. **Starch/Starke**, v. 47, p.19–23, 1995.

PIETRZYK, S.; JUSZCZAK, L.; FORTUNA, T.; LABANOWSKA, M.; BIDZINSKA, E.; BLONIARCZYK, K. The influence of Cu(II) ions on physicochemical properties of potato starch oxidised by hydrogen peroxide. **Starch/Starke** v. 64, p. 272–280, 2012.

RIBEIRO, E. P., SERAVALLI, E. A. G. **Química de Alimentos**. São Paulo: Edgard Blücher, 2004.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. 2º ed. Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, Campinas – SP, 2009.

SANCHEZ, T., DUFOUR, D.; MORENO, I. X.; CEBALLOS, H. Comparison of Pasting and Gel Stabilities of Waxy and Normal Starches from Potato, Maize, and Rice with Those of a Novel Waxy Cassava Starch under Thermal, Chemical, and Mechanical Stress. **Journal Agriculture Food Chemistry**, 2010. DOI:10.1021/jf1001606.

SANDHU, K. S., KAUR, M., SINGH, N., LIM, S. T., A comparison of native and oxidized normal and waxy corn starches: Physicochemical, thermal, morphological and pastin properties. **LWT - Food Science and Technology**, v. 41, p.1000–1010, 2008.

SANGSEETHONG, K.; TERMVEJSAYANON, N.; SRIROTH, K. Characterization of physicochemical properties of hypochlorite- and peroxide-oxidized cassava starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 82 p. 446- 453, 2010.

SIKORA, M.; JUSZCZAK, L.; SADY, M.; KRAWONTKA, J. Use of Modified Starches as Thickeners of Cocoa syrups. **Food Science and Technology International**, v.10, n. 5, p. 347-354, 2004.

TAKIZAWA, F. F.; SILVA, G. O.; KONKEL, F. E.; DEMIATE, I. M. Characterization of Tropical Starches Modified with Potassium Permanganate and Lactic Acid. **Brazilian Archives of Biology and Technology**. v.47, p.921-931, 2004.

TAVARES, A. C. K., ZANATTA, E., ZAVAREZE, E. R., HELBIG, E., DIAS, A. R. G. The effects of acid and oxidative modification on the expansion properties of rice flours with varying levels of amylose. **LWT – Food Science and Technology**, v. 43, p. 1213 –1219, 2010.

TETHOOL, E. F.; JADING, A.; SANTOSO, B. Characterization of physicochemical and baking expansion properties of oxidized sago starch using hydrogen peroxide and sodium hypochlorite catalyzed by UV irradiation. **Food Science and Quality Management**, v.10, p.1-10, 2012.

TOLVANEN, P.; MAKI-ARVELA, P.; SOROKIN, A.B.; SALMI, T.; MURZIN, D.Yu. Kinetics of starch oxidation using hydrogen peroxide as an environmentally friendly oxidant and an iron complex as a catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 154, p. 52–59, 2009.

TOLVANEN, P.; SOROKIN, A.; ARVELA, P. M.; LEVENEUR, S.; MURZIN, D.; SALMI, T. Batch and semibatch partial oxidation of starch by hydrogen peroxide in the presence of an iron tetrasulfophthalocyanine catalyst: the effect of ultrasound and the catalyst addition policy. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 749–757, 2011.

VATANASUCHARTA, N.; NAIVIKULB, O.; CHAROENREINB, S.; SRIROTH, K. Molecular properties of cassava starch modified with different UV irradiations to enhance baking expansion. **Carbohydrate Polymers**, v.61, p. 80–87, 2005.

CAPITULO 4

AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE OXIDAÇÃO DO AMIDO DE MANDIOCA COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM METANOL

Resumo

A utilização de amido na indústria alimentícia é muito ampla, entretanto os amidos nativos apresentam certas características que limitam a sua utilização. A fim de ampliar sua aplicação, os amidos nativos são submetidos a diferentes modificações. O emprego de agentes oxidantes como peróxido de hidrogênio para a modificação é crescente, pois apesar desse promover uma oxidação mais branda, o mesmo se decompõe em oxigênio e água, sendo ambientalmente correto. Outra forma de modificação é a álcool ácida, que com a utilização de álcool, permite que menores concentrações de ácidos sejam utilizadas, além de melhorar o grau da modificação. No presente trabalho foi investigada a oxidação do amido de mandioca com peróxido de hidrogênio em meio composto por metanol anidro. As amostras de amido de mandioca foram tratadas em diferentes valores de pH 2,30 - 5,70, sob concentrações de 0,5 - 5,5 % de H_2O_2 (v/m, b.s) e tempos de reação de 28 - 62 minutos seguindo o planejamento DCCR. O efeito das respectivas variáveis foi avaliado através do Método de Superfície de Resposta. O pH, a concentração de peróxido de hidrogênio e o tempo de reação tiveram influência no processo de oxidação e na propriedade de expansão, conteúdo de carboxilas, poder redutor, solubilidade a 50 e 80 °C, poder de inchamento 50 e 80 °C e ciclo de congelamento e descongelamento após 48 horas. As variáveis não apresentaram efeito significativo apenas para os ciclos de congelamento e descongelamento após 24 e 72 horas. Os picos de viscosidade aparente (RVA) apresentaram valores maiores que os do amido nativo em alguns tratamentos, o que pode ser explicado por um possível inter cruzamento oxidativo. As curvas TG/DTG mostraram comportamento característico para análises termogravimétricas de amidos e as curvas DSC decomposição e gelatinização apresentaram maiores temperatura para o amido oxidado e menor entalpia de gelatinização. Como o amido é um polímero grande e complexo, diversas

interações químicas podem ocorrer com o metanol anidro e peróxido de hidrogênio e estudos mais aprofundados desta interação devem ser realizados para melhor entendimento da reação.

Palavras chaves: oxidação, metanol anidro, peróxido de hidrogênio

Abstract

The use of starch in the food industry is very wide, native starches however have certain characteristics that limit applications. In order to extend its use, native starches are subjected to different modifications. The use of oxidizing agents such as hydrogen peroxide for the modification is growing, because despite that it promotes mild oxidation, it decomposes in oxygen and water, being environmentally correct. Other modification is acid-alcohol, than with the use of alcohol, allows lower concentrations of acid, besides improving the degree of modification. The present study investigated the oxidation of cassava starch with hydrogen peroxide in medium composed of anhydrous methanol. Samples of cassava starch were treated at pH values of 2.30, 3.00 - 5.70, in concentrations of 0.5 - 5.5 % H_2O_2 (v / W) (db) in reaction times of 28 - 62 minutes following planning DCCR. The effect of the variables was evaluated using the Response Surface Method. The pH, concentration of hydrogen peroxide and reaction time influenced in the oxidation process and the expansion property, carboxyl content, reducing power, solubility at 50 and 80 °C, swelling power at 50 and 80 °C and freezing- thawing cycles after 48 hours. The variables showed no significant effect only for the cycles of freezing and thawing, after 24 and 72 hours. The peak viscosity (RVA) showed values higher than those of native starch in some treatments which may be explained by possible oxidative crosslinking. The TG/DTG curves showed characteristic behavior of starches for thermogravimetric analysis. The curves DSC decomposition and gelatinisation, showed higher temperature the on starch oxidized and lower gelatinization enthalpy. As the starch polymer is large and complex, diverse chemical interactions may occur with anhydrous methanol, and with hydrogen peroxide. More studies of this interaction should be carried out to better understand the reaction.

Keywords: oxidation, anhydrous methanol, hydrogen peroxide.

1. INTRODUÇÃO

São inúmeras as utilizações de amidos pelas indústrias, no entanto, os amidos nativos têm certas limitações para muitas aplicações. Os amidos de diferentes fontes botânicas apresentam características distintas, dificultando assim sua utilização pelas indústrias. A fim de desenvolver suas características e aumentar sua aplicação, os amidos nativos são submetidos a diferentes tipos de modificações, para melhorar uma ou mais características de interesse tecnológico (LIN, LEE e CHANG, 2003; KAUR *et al.*, 2012).

A oxidação é uma forma de modificação que vem sendo estudada para alterar propriedades dos amidos, considerando-se variáveis como a concentração de agentes oxidantes, o pH, a temperatura e o tempo de reação (PAROVUORI *et al.*, 1995; DIAS *et al.*, 2011). Diversos agentes oxidantes podem ser utilizados para esse tipo de modificação, contudo o emprego do peróxido de hidrogênio vem crescendo, pois durante a reação inevitavelmente, esse se decompõe em oxigênio e água, sendo considerado um agente ambientalmente correto (WANG & WANG, 2003; SANGSEETHONG, TERMVEJSAYANON e SRIROTH, 2010).

Outra forma de modificação é a álcool-ácida, onde os amidos são dispersos em soluções alcoólicas adicionadas de ácidos com concentração conhecida, em temperatura e tempo de reação controlados. O álcool utilizado e a concentração de ácido empregada, bem como o ácido utilizado, o tempo e a temperatura da reação, interferem na modificação do amido (LUO *et al.*, 2011; CHANG, LIN e CHANG, 2006).

A utilização de álcool permite que menores concentrações de ácidos sejam utilizadas durante a reação, além disso, através da utilização de meio reacional alcoólico é possível melhorar o grau de modificação das moléculas constituintes do amido (MA e ROBYT, 1987; LIN, LII e CHANG, 2005).

Ambas as modificações visam melhorar as características dos amidos, porém tanto a oxidação quanto a modificação álcool-ácida dependem de fatores, como o tipo de agente oxidante, o tipo de álcool utilizado, a concentração do agente oxidante ou de ácido a ser adicionada durante a modificação, entre outras condições tais como pH e tempo de reação.

LIN et al. (2012) avaliaram a influência da modificação álcool-ácido nas características do amido de arroz e observaram que com a utilização de metanol durante a reação foi necessário menos ácido para a modificação da estrutura do amido, além de o amido apresentar menor viscosidade, maior poder de inchamento, maior temperatura de gelatinização e diminuição da cadeia. Os autores propuseram que novos estudos fossem realizados sobre o comportamento de diferentes fontes botânicas de amido, e de diferentes modificações como, por exemplo, a oxidação.

2. OBJETIVOS

- GERAL

Oxidar e caracterizar o amido de mandioca nativo com peróxido de hidrogênio utilizando como meio reacional o metanol anidro.

- ESPECÍFICOS

Oxidar o amido de mandioca nativo com peróxido de hidrogênio utilizando um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) tendo como variáveis pH, concentração de peróxido de hidrogênio e tempo de reação;

Caracterizar os amidos de mandioca oxidados quanto a suas propriedades físico- químicas;

Determinar as propriedades térmicas das amostras de amidos que apresentarem maior uniformidade para os resultados da caracterização físico-química.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

O amido de mandioca nativo foi fornecido pela empresa Pasquini (Nova Esperança - PR - Brasil), enquanto o peróxido de hidrogênio p.a. 50 % (marca: Synth; fabricante: Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda) e o metanol anidro p.a. 99,98 % (marca: Biotec; fabricante: Labmaster Ltda) foram adquiridos de empresas fornecedoras de reagentes químicos para laboratórios.

3.2. MÉTODOS

Para a oxidação dos amidos de mandioca com peróxido de hidrogênio em solução metanólica, utilizou-se um planejamento experimental 2^3 com três pontos centrais e seis pontos axiais, conforme foi descrito no capítulo 3, para averiguar o efeito do pH, concentração de peróxido de hidrogênio e tempo de reação em temperatura de aproximadamente 25 °C. Utilizou-se o mesmo método descrito no capítulo 3, porém o meio aquoso da reação foi substituído por metanol anidro.

A caracterização físico-química das amostras de amido oxidado com peróxido de hidrogênio em solução metanólica foi realizada por intermédio da determinação do conteúdo de carboxilas, do poder redutor, da propriedade de expansão, solubilidade e inchamento, comportamento da pasta frente a ciclos de congelamento e descongelamento, bem como, a análise instrumental de viscosidade aparente (RVA). A análise estatística também foi realizada seguindo-se a metodologia descrita no Capítulo 3.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores médios de propriedade de expansão, conteúdo de carboxilas e poder redutor do amido de mandioca oxidado são apresentados na Tabela 4.1. Todas as respostas apresentaram homogeneidade de variância ($P < 0,01$) e diferença estatística ($P < 0,05$) entre os ensaios.

As amostras oxidadas apresentaram valores para propriedade de expansão entre 2,4 e 4,8 mL/g, que variaram estatisticamente ($P < 0,01$). Os maiores valores para expansão, foram observados no tratamento oito do experimento, com uma concentração de peróxido de hidrogênio de 4,5 % (v/m), pH 5,0 e 55 minutos de tempo de reação.

A análise de regressão linear múltipla dos valores de expansão mostrou que o modelo foi significativo ($P < 0,01$) e não apresentou falta de ajuste ($P = 0,47$), o que explica 72,84% de toda variação nos dados. Menores valores de concentração peróxido de hidrogênio (X_2) apresentaram efeito negativo na propriedade de expansão do amido de mandioca e o coeficiente de regressão quadrática foi negativo, bem como menores tempos de reação (X_3) também apresentaram efeitos negativos sobre a propriedade de expansão, com um coeficiente de regressão quadrático negativo e significativo, como pode ser observado pela Equação (1).

$$Y = 4,42 - 0,50X_2^2 - 0,46 X \quad (\text{Eq. 1})$$

Os resultados encontrados na literatura para a propriedade de expansão de amidos oxidados são de duas a quatro vezes maiores que os encontrados neste estudo (TAKIZAWA et al., 2004; VATANASUCHART et al., 2005; SILVA et al., 2008; DIAS et al, 2011a).

Pode-se observar em comparação com o amido de mandioca nativo que apresentou uma expansão de 2,7 mL/g, que essas amostras apresentaram aumento na propriedade de expansão com diferença significativa entre os resultados.

O teor de carboxilas variou significativamente ($P < 0,001$) de 0,37 a 0,53 % (m/m). Os valores mais elevados para conteúdo de carboxilas foram

observados no ponto central do experimento com uma concentração de peróxido de hidrogênio de 3,0 %, pH 4,0 e tempo de reação de 45 minutos.

A análise de regressão linear múltipla dos valores de conteúdo de carboxilas mostrou que o modelo foi significativo ($P < 0,01$), não mostrando falta de ajuste ($P = 0,06$), explicando 88,11% de toda a variância dos dados. Os valores mais baixos de pH da reação (X_1) interferiram negativamente no teor de grupos carboxílicos do amido de mandioca e o coeficiente quadrático da regressão foi negativo e significativo. Ou seja, quando se diminuiu o pH, houve diminuição do conteúdo de carboxilas, do mesmo modo que os menores tempo de reação (X_3), diminuíram o conteúdo de carboxilas do amido de mandioca oxidado, de acordo com a equação (2).

$$Y = 0,53 - 0,046X_1^2 - 0,023X_3^2 \quad (\text{Eq. 2})$$

Tabela 4.1 – Resultados para expansão, carboxilas e poder redutor dos tratamentos de amido oxidado com peróxido de hidrogênio em solução metanólica.

Tratamentos	Expansão mL/g	Carboxilas %	Poder Redutor mgCu/g
1	2,94 ^{hij}	0,43 ^{de}	50,86 ^{efg}
2	2,43 ^k	0,50 ^{ab}	49,34 ^{fg}
3	2,82 ^{ij}	0,44 ^{cd}	43,08 ^h
4	3,61 ^{dc}	0,39 ^{efgh}	52,88 ^{de}
5	2,68 ^{jk}	0,38 ^{gh}	54,91 ^{bcd}
6	3,34 ^{efg}	0,47 ^{bc}	56,71 ^{abc}
7	2,98 ^{hij}	0,37 ^h	48,85 ^g
8	4,01 ^c	0,51 ^{ab}	51,08 ^{efg}
9	3,97 ^c	0,40 ^{efgh}	53,39 ^{de}
10	3,07 ^{ghi}	0,37 ^h	51,13 ^{efg}
11	2,96 ^{hij}	0,50 ^{ab}	45,36 ^h
12	3,19 ^{fgh}	0,42 ^{def}	52,29 ^{def}
13	3,49 ^{ef}	0,38 ^{fgh}	54,43 ^{cd}
14	2,77 ^{ijk}	0,42 ^{defg}	48,93 ^g
15	3,93 ^{cd}	0,53 ^a	57,73 ^{ab}
16	4,45 ^b	0,53 ^a	57,96 ^{ab}
17	4,86 ^a	0,53 ^a	58,14 ^a
DPC	0,67	0,06	4,5
P (Hartley)	0,32	0,24	0,98
P (ANOVA)	$p < 0,0001$	$p < 0,0001$	$p < 0,0001$
Nativo	2,743±0,4	0,033±0,04	21,18±1,1

(*) DPC: desvio padrão do conjunto. (**) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Fisher ($p < 0,05$).

A formação dos grupos carboxílicos durante a reação de oxidação ainda não é bem compreendida, mas estudos anteriores mostram que primeiramente as hidroxilas nas moléculas de amido são oxidadas a carbonila e posteriormente a grupos carboxílicos. No entanto o tipo de oxidante utilizado e as condições de reação podem interferir nesta formação (KUAKPETOON e WANG,2006).

As amostras apresentaram aumento do conteúdo de carboxilas após a oxidação com peróxido de hidrogênio em solução metanólica. Os maiores valores para carboxilas foram observados nos pontos centrais (15, 16 e 17) e nas amostras 8 e 11, que apresentaram valores acima de 0,50 %. O peróxido de hidrogênio reage rapidamente com o amido em presença de catalisador metálico, segundo Isabell e Frush (1987), o que pode explicar a pequena variação de grupos carboxílicos entre os diferentes tratamentos, utilizando diferentes tempos de reação.

Sangseethong, Termvejsayanon e Sriroth (2010), oxidaram amido de mandioca com peróxido de hidrogênio e encontraram valores menores para o conteúdo de carboxilas. Os resultados encontrados neste experimento estão de acordo com os reportados por Tolvanen et al. (2011), que estudaram as modificações ocorridas na oxidação de amido de batata com peróxido de hidrogênio em presença de ferro, sob ultrassom. Os menores valores encontrados para carboxilas foram encontrados nas amostras 7 e 10, no entanto esses valores são superiores ao encontrado no amido nativo.

O poder redutor variou significativamente ($P < 0,001$) de 43,08 a 58,14 mgCu/g de amido. Os valores mais elevados foram observados no ponto central do experimento. A análise de regressão linear múltipla dos valores de expansão mostrou que o modelo foi significativo ($P < 0,01$), o que explicou 56,52% de toda variação nos dados, porém apresentou falta de ajuste ($P = 0,005$). A concentração de peróxido de hidrogênio interferiu significativamente no poder redutor e o coeficiente quadrático foi negativo e significativo, como mostra a equação 3.

$$Y = 57,92 - 3,18X_2^2 \quad (\text{Eq. 3})$$

O poder redutor indica quanto o amido foi degradado durante a oxidação. Os valores encontrados para poder redutor dos amidos oxidados, são próximos aos relatados por Matsuguma et al. (2009), que caracterizaram o amido de mandioca oxidado com peróxido de hidrogênio. De acordo com Takizawa et al. (2004), os polímeros de glicose são parcialmente degradados pelo processo oxidativo, diminuindo sua massa molar e deixando os terminais redutores em maior evidência, os quais podem ser oxidados a ácidos carboxílicos.

A Figura 4.1 representa os gráficos de superfície de resposta demonstrando os efeitos de pH (X_1), concentração de peróxido de hidrogênio (X_2) e tempo de reação (X_3) no desenvolvimento da propriedade de expansão.

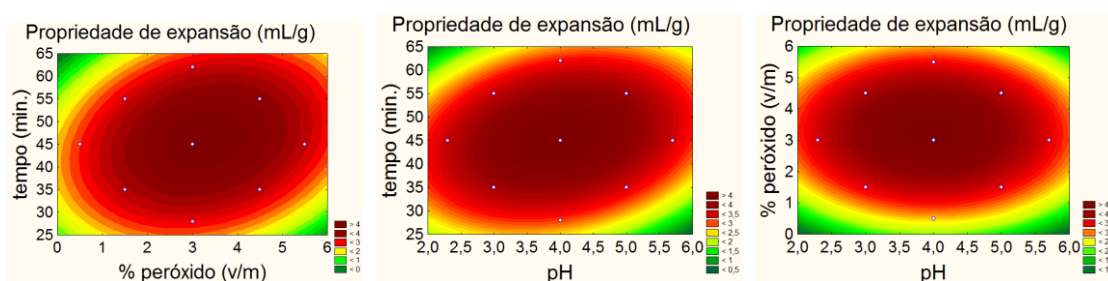


Figura 4.1 - Efeito do pH, concentração de peróxido e tempo de reação na propriedade de expansão dos amidos de mandioca oxidados com peróxido de hidrogênio em solução metanólica.

A Figura 4.2 representa os gráficos de superfície de resposta demonstrando os efeitos de pH (X_1), concentração de peróxido de hidrogênio (X_2) e tempo de reação (X_3) no desenvolvimento de grupos carboxílicos.

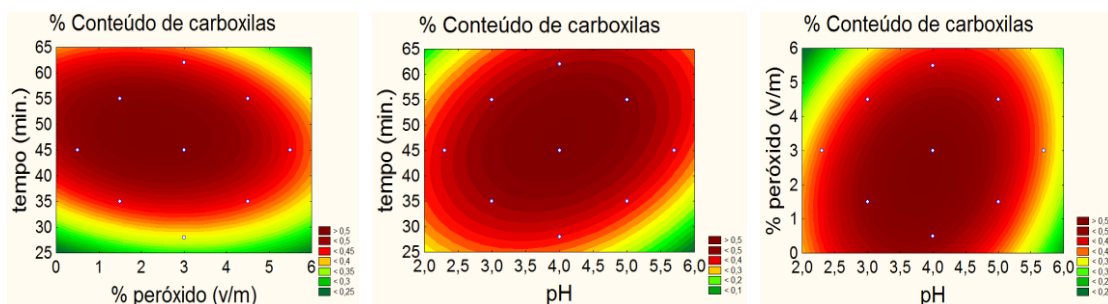


Figura 4.2- Efeito do pH, concentração de peróxido e tempo de reação na formação de grupos carboxílicos dos amidos de mandioca oxidados com peróxido de hidrogênio em solução metanólica.

Na Tabela 4.2 estão representados as medias de poder de inchamento a 50 e 80°C e a solubilidade a 50 e 80 °C.

As amostras de amido de mandioca oxidado apresentaram valores de poder de inchamento a 80 °C entre 24,04 g/g amido e 31,3 g/g amido. Os menores resultados foram encontrados nos tratamentos 1 e 3 e o maior no tratamento 10. Para poder de inchamento a 50 °C os valores estão entre 2,18 g/g amido e 2,51 g/g havendo diferença significativa ($P < 0,001$).

A análise de regressão linear múltipla dos valores de poder de inchamento a 50 e a 80 °C mostrou que o modelo foi significativo ($P < 0,01$), explicando 82,26 % de toda variação de dados para poder de inchamento a 50 °C e 74,67 % a 80 °C. Porém, o modelo apresentou falta de ajuste ($P = 0,03$) tanto para a análise a 50 °C ($P = 0,001$) quanto a 80 °C. A interação de maiores pHs (X_1) e maior concentração de peróxido de hidrogênio (X_2) teve efeito positivo no poder de inchamento a 50 °C do amido de mandioca, enquanto a interação de pHs mais ácidos (X_1) e menores tempos de reação (X_3) interferiram negativamente no poder de inchamento a 50 °C, como pode ser observado na Equação (4).

$$Y = 2,35 + 0,075X_1X_2 - 0,095X_1X_3 \quad (\text{Eq. 4})$$

As menores concentrações de peróxido de hidrogênio tiveram efeito negativo no poder de inchamento a 80 °C, com um coeficiente de regressão quadrático negativo, conforme a Equação (5).

$$Y = 29,45 - 1,18X_2^2 \quad (\text{Eq. 5})$$

Os valores encontrados para solubilidade a 80 °C estão entre 11,6 % e 34,6 % e entre 0,3 e 0,8 % a 50°C, sendo que ambas as análises foram significativas ($P < 0,001$).

A análise de regressão linear múltipla dos valores de solubilidade a 50 e 80 °C, mostrou que o modelo foi significativo ($P < 0,01$), que poderia explicar 67,63% de toda variação de dados para solubilidade a 50 °C e 79,93 % a 80 °C. Porém, os modelos apresentaram falta de ajuste com ($P = 0,02$) a 50 °C e

($P=0,001$) a 80 °C. A interação entre menores pHs e menores concentrações de peróxido de hidrogênio interferiram negativamente na solubilidade do amido de mandioca a 50 °C, como pode ser observado na Equação (6).

$$Y = 0,64 - 0,12X_1 X_2 \quad (\text{Eq. 6})$$

O aumento do pH (X_1) contribuiu para o aumento da solubilidade a 80 °C; a diminuição da concentração de peróxido de hidrogênio (X_2) teve efeito negativo nos níveis de solubilidade a 80 °C, com um coeficiente quadrático negativo. A interação de menores pHs (X_1) e menores concentração de peróxido de hidrogênio (X_2), diminuiu os níveis de solubilidade a 80 °C, como pode ser observado na Equação (7).

$$Y = 32,22 + 2,85X_1 - 3,52X_2^2 - 4,03 X_1X_2 \quad (\text{Eq. 7})$$

O inchamento dos grânulos de amido acontece em regiões amorfas, próximas das regiões cristalinas (Hoover e Vasanthan, 1994). Pietrzyk et al. (2012) estudaram o amido de batata oxidado com peróxido de hidrogênio, e observaram que o valor de solubilidade diminuiu sem a utilização de catalisador e após a oxidação com a utilização de catalisador os valores para solubilidade foram ainda menores.

Segundo Luo et al. (2011), a degradação da amilopectina pode promover o rompimento da estrutura granular e o aumento da lixiviação após aquecimento do amido em água. A diminuição do poder de inchamento em alguns tratamentos pode ter ocorrido devido a degradação da amilopectina, através do tratamento de oxidação em solução metanólica.

Tabela 4.2 – Resultados para poder de inchamento e solubilidade a 50 e a 80 °C para as amostras de amido de mandioca oxidadas em solução metanólica.

Tratamentos	g/g P.I 50 °C	g/g P.I 80 °C	%S.S 50 °C	%S.S 80 °C
1	2,19 ^d	24,04 ^f	0,43 ^f	13,36 ^j
2	2,43 ^a	29,2 ^{abcd}	0,76 ^a	17,03 ⁱ
3	2,22 ^{cd}	24,09 ^f	0,39 ^{fg}	28,15 ^d
4	2,43 ^{abc}	27,24 ^{de}	0,77 ^a	24,98 ^{fg}
5	2,18 ^d	28,65 ^{bcd}	0,26 ^h	34,07 ^a
6	2,23 ^{cd}	27,03 ^{de}	0,39 ^{fg}	32,78 ^{ab}
7	2,5 ^{ab}	27,74 ^{cde}	0,71 ^b	32,01 ^c
8	2,34 ^{bcd}	31,3 ^a	0,35 ^g	25,94 ^{ef}
9	2,50 ^{ab}	30,26 ^{abc}	0,37 ^g	28,35 ^d
10	2,51 ^{ab}	30,94 ^{ab}	0,57 ^e	26,87 ^{de}
11	2,19 ^d	25,65 ^{ef}	0,59 ^e	21,66 ^h
12	2,32 ^{bcd}	28,09 ^{cde}	0,59 ^e	25,22 ^g
13	2,35 ^{bcd}	27,71 ^{cde}	0,43 ^f	30,77 ^c
14	2,2 ^d	29,3 ^{abcd}	0,37 ^g	33,98 ^a
15	2,27 ^{cd}	29,15 ^{abcd}	0,67 ^{bc}	32,95 ^{bc}
16	2,38 ^{bcd}	29,46 ^{abcd}	0,65 ^{cd}	31,97 ^{bc}
17	2,39 ^{bcd}	29,54 ^{abcd}	0,61 ^{de}	32,02 ^{bc}
DPC	0,17	2,45	0,16	5,07
P (Hartley)	0,40	0,89	0,89	0,18
P (ANOVA)	P<0,001	P<0,001	P<0,0001	P<0,0001
Nativo	1,94±0,1	26,76±2,01	0,36±0,07	24,47±1,5

(*) DPC: desvio padrão do conjunto. (**) P.I Poder de Inchamento, S.S Sólidos Solúveis. (***) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Fisher (p<0,05).

Os valores encontrados por Luo et al. (2011), que avaliaram a modificação álcool-ácida com diferentes alcoóis anidros foram superiores aos encontrados neste estudo e os autores afirmaram que com a utilização de alcoóis de cadeias carbônicas maiores, há maior desenvolvimento da solubilidade dos amidos modificados. Deve-se levar em consideração que os autores observaram esse comportamento, durante a modificação álcool-ácida, estudos com diferentes alcoóis anidros devem ser realizados para se verificar essa afirmação na reação de oxidação de amidos.

De acordo com Pietrzyk et al. (2012), o amido de batata oxidado com peróxido de hidrogênio, também apresentou aumento da solubilidade em comparação com o amido nativo. Os resultados encontrados por Chang et al. (2006), que estudaram as propriedades do amido de milho ceroso e regular no

tratamento álcool-ácido em diferentes alcoóis anidros, estão de acordo com o presente estudo já que observou-se aumento da solubilidade, após o tratamento.

Os valores médios para ciclos de congelamento e descongelamento do amido de mandioca oxidado são apresentados na Tabela 4.3 por intermédio da porcentagem de água liberada em relação a massa inicial da pasta de amido oxidado. Todas as respostas apresentaram homogeneidade de variância ($P < 0,01$) e diferença estatística ($P < 0,05$) entre os ensaios.

O 1º ciclo de congelamento e descongelamento em 24 h variou de 10,4 a 27,7 % de perda de água, porém os resultados não foram significativos. O pH, a concentração de peróxido de hidrogênio e o tempo de reação não apresentaram nenhum efeito significativo sobre o 1º ciclo de congelamento e descongelamento. Desta forma não se apresenta um modelo de regressão para essa variável.

O 2º ciclo de congelamento e descongelamento em 48 h variou de 31,7 a 46,8 % de perda de água, havendo diferença significativa ($P < 0,01$). O tratamento 5 apresentou a menor liberação de água após o 2º ciclo. A análise de regressão linear múltipla dos valores do 2º ciclo de congelamento e descongelamento mostrou que o modelo foi significativo ($P < 0,01$), o que poderia explicar 73,02 % de toda variação de dados, porém apresentou falta de ajuste ($P = 0,004$). Os pHs mais ácidos tiveram efeito negativo na liberação de água no 2º ciclo e maiores concentração de peróxido de hidrogênio (X_2) tiveram efeito positivo na liberação de água do segundo ciclo e o coeficiente de regressão quadrática foi negativo e significativo, como pode ser observado na Equação 8.

$$Y = 37,75 - 3,27 X_1 + 3,37 X_2^2 \quad (\text{Eq. 8})$$

O 3º ciclo de congelamento e descongelamento em 72 h variou de 46,4 a 58,1% de perda de água, porém assim como o 1º ciclo os resultados não apresentaram diferença significativa. Assim sendo, o pH, a concentração de peróxido de hidrogênio e o tempo de reação não apresentaram nenhum efeito significativo sobre o 3º ciclo de congelamento e descongelamento, não apresentando um modelo de regressão para essa variável.

Tabela 4.3 – Resultados encontrados para ciclos de congelamento e descongelamento dos amidos oxidados com peróxido de hidrogênio em solução metanólica, expressos em percentagem de perda de água.

Nº	1º ciclo	2º ciclo	3º ciclo
1	10,4 ⁱ	44,0 ^{bc}	58,1 ^a
2	12,7 ^g	45,2 ^{ab}	46,9 ^{gh}
3	20,2 ^d	45,1 ^{ab}	46,4 ^h
4	19,8 ^d	46,8 ^a	49,0 ^{fgh}
5	10,0 ^h	31,7 ^h	49,7 ^{efgh}
6	27,0 ^b	43,1 ^{cde}	53,8 ^{bc}
7	27,7 ^a	44,7 ^{bcd}	50,2 ^{defg}
8	18,6 ^e	35,3 ^g	49,5 ^{efgh}
9	27,4 ^{ab}	42,9 ^{de}	55,3 ^{ab}
10	18,4 ^e	32,3 ^h	51,2 ^{cdef}
11	21,2 ^c	46,0 ^{ab}	48,3 ^{fgh}
12	19,5 ^d	46,5 ^{ab}	50,7 ^{cdef}
13	22,9 ^c	41,9 ^e	56,0 ^{ab}
14	20,0 ^d	32,6 ^h	55,0 ^{ab}
15	12,8 ^f	37,9 ^f	52,9 ^{bcde}
16	12,9 ^f	37,9 ^f	53,2 ^{bcd}
17	12,9 ^f	37,8 ^f	53,3 ^{bcd}
DPC	4,8	4,3	3,8
P (Hartley)	0,89	0,96	0,97
P (ANOVA)	P<0,001	P<0,001	P<0,001
Nativo	7,37±0,8	45,44±2,24	54,87±2,2

(*) DPC: desvio padrão do conjunto. (**) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Fisher ($p < 0,05$).

Os ciclos de congelamento e descongelamento têm função de simular o que acontece durante o processo de armazenamento de alimentos contendo amido. De acordo com um estudo realizado por Sanchez *et al.* (2010), o amido de mandioca é pouco susceptível a liberação de água após congelamento e descongelamento. A maior liberação de água a partir de pastas de amidos oxidados está associada com a fraca estrutura do amido e com o baixo peso molecular dos polímeros (PAROVUORI *et al.*, 1995).

Após a oxidação do amido de mandioca pode-se observar que houve um aumento de liberação de água no primeiro ciclo, seguido por uma diminuição no segundo ciclo e um aumento no terceiro ciclo. Algumas amostras apresentaram resultados parecidos com o nativo e outras apresentaram menor ou maior liberação de água, o que sugere menor ou maior grau de oxidação do grânulo.

Na Tabela 4.4 estão representados os principais valores obtidos dos viscoamilogramas e que representam a propriedade de pasta dos amidos de mandioca oxidados com peróxido de hidrogênio em solução metanólica. As amostras de amido apresentaram picos de viscosidade elevados, o que não é característico de amidos oxidados.

A viscosidade de pico variou de 3284 á 4015 cP, correspondentes aos tratamentos 4 e 5 respectivamente, havendo diferença significativa ($P < 0,01$). A análise de regressão linear múltipla dos valores de pico de viscosidade mostrou que o modelo foi significativo ($P < 0,01$), o que pode explicar 78,195 de toda variação de dados, porém apresentou falta de ajuste ($P = 0,001$). No entanto os pHs (X_1) mais alcalinos e maiores concentrações de peróxido de hidrogênio (X_2) tiveram efeito positivo na viscosidade de pico, como pode ser observado na Equação 9.

$$Y = 3397 + 0,003 X_1 + 0,021 X_2 \quad (\text{Eq. 9})$$

A temperatura de pasta variou de 65,9 a 66,6 °C e não foi significativa ($P > 0,05$). O pH a concentração de peróxido de hidrogênio e o tempo de reação não apresentaram nenhum efeito significativo sobre as propriedades de pasta, por conseguinte, não se apresenta um modelo de regressão para essas variáveis.

A viscosidade final variou de 1973 a 2204, apresentando diferença significativa ($P < 0,001$). A análise de regressão linear múltipla dos valores de viscosidade final mostrou que o modelo foi significativo ($P < 0,001$), o que pode explicar 47,41% de toda variação de dados, porém apresentou falta de ajuste ($P = 0,0004$). Todas as variáveis pH (X_1), concentração de peróxido de hidrogênio (X_2) e o tempo de reação (X_3) apresentaram efeito significativo e positivo sobre a viscosidade final, como mostra a equação 10.

$$Y = 2001,59 + 0,0003X_1 + 0,0002X_1^2 + 0,010X_2 + 0,0011X_2^2 + 0,0072X_3 + 0,0034X_3^2 + 0,016X_1X_2 + 0,0039X_1X_3 + 0,0058X_2X_3 \quad (\text{Eq. 10})$$

As amostras apresentaram picos de viscosidade próximos ao do amido nativo, com um aumento da temperatura de empastamento e viscosidade final

próxima à do amido nativo. Ferrini *et al.* (2008), estudando o efeito do tratamento ácido-metanol de amido de mandioca observaram a diminuição do pico de viscosidade e da viscosidade final, porém com o aumento das temperaturas de empastamento em comparação com o amido nativo.

Dias *et al.* (2011), em um estudo sobre a oxidação em amido de mandioca fermentado utilizando peróxido de hidrogênio, observaram a diminuição do pico de viscosidade e da viscosidade final, no entanto com aumento da temperatura de empastamento.

Tabela 4.4 – Viscosidade de pico, temperatura de pasta e viscosidade final em centipoise dos amidos oxidados com peróxido de hidrogênio em solução metanólica.

Tratamento	Visc. Pico (cP)	Temp. pasta (°C)	Visc. Final (cP)
1	3819 ^c	66,2	2025 ^{defg}
2	3476 ^{gh}	66,5	2003 ^{efg}
3	3557 ^{fg}	66,3	2035 ^{def}
4	3284 ^j	66,6	1983 ^{fg}
5	4015 ^a	65,9	2204 ^a
6	3870 ^{bc}	66,3	2144 ^{ab}
7	3877 ^{bc}	66,2	2199 ^a
8	3684 ^{de}	66,1	2095 ^{bc}
9	3485 ^g	66,3	2172 ^a
10	3734 ^d	66,3	2076 ^{cd}
11	3934 ^{ab}	66,3	2043 ^{def}
12	3579 ^f	66,3	2037 ^{def}
13	3341 ^{ij}	66,3	1973 ^g
14	3617 ^{ef}	66,5	2063 ^{cd}
15	3401 ^{hi}	66,4	2001 ^{efg}
16	3403 ^{hi}	66,6	2005 ^{efg}
17	3400 ^{hi}	66,5	2003 ^{efg}
DPC	225,23	0,22	80,32
P (Hartley)	0,45	0,21	0,16
P (ANOVA)	P<0,001	0,59	P<0,001
Nativo	3508	64,75	1986

(*) DPC: desvio padrão do conjunto. (**) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Fisher ($p < 0,05$).

Sangseethong, Termvejsayanon e Sriroth (2010) caracterizaram as propriedades físico-químicas de amido de mandioca oxidado com peróxido de hidrogênio e observaram diminuição da viscosidade dos amidos.

Tethool *et al.* (2012) caracterizaram amido de sagu oxidado por peróxido de hidrogênio e catalisado por irradiação UV e observaram aumento nos picos de viscosidade após a reação de oxidação. Estudos anteriores mostram que pode ocorrer a formação de hemiacetal, ligação cruzada de oxidação, que ocorrem principalmente com a amilopectina das moléculas, aumentando a massa molar e, conseqüentemente, a viscosidade de pasta (KUAKPETOON e WANG, 2006; TETHOOL *et al.*, 2012).

A utilização do metanol anidro mostra um comportamento diferenciado para a reação de oxidação que é considerada uma reação complexa. Neste contexto estudos mais aprofundados da interação entre os grânulos de amido e o metanol durante a reação de oxidação devem ser realizados, com o intuito de se compreender o comportamento da reação em meio anidro.

As análises TG/DTG e DSC (decomposição térmica e gelatinização) foram realizadas para a amostra 16, o ponto central do experimento.

Na Tabela 4.5 estão representados os valores de TG e DTG e as curvas podem ser observadas na Figura 4.3, para a amostra 16 e amido nativo, ambas estão de acordo com os resultados encontrados por Beninca *et al.* (2012) e Leivas *et al.* (2012), apresentando três perdas de massa.

Tabela 4.5 - Resultados das curvas TG/DTG, do tratamento 16 da oxidação do amido de mandioca com peróxido de hidrogênio em solução metanólica.

Tratamento	TG Resultados		DTG Resultados	
	etapa	$\Delta m/\%$	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$
16	1 ^o	9,274	22 – 156	68,15
	Estabilidade	-	156 – 270	-
	2 ^o	75,95	270 – 434	339,06
	3 ^o	12,58	434 – 556	516,01
Nativo	1 ^o	10,88	22 – 132	69,86
	Estabilidade	-	132 – 273	-
	2 ^o	76,06	273 – 416	344,37
	3 ^o	12,93	416 – 552	522,83

(*) Δm perda de massa, (%), ΔT variação de temperatura, T_p temperatura de pico.

A amostra 16 apresenta, sua primeira perda de massa entre a temperatura ambiente e cerca de 156 °C, representando a perda de umidade, seguida de um patamar de estabilidade térmica. Após a temperatura de 270 °C há duas perdas de massa consecutivas. Ambas podem ser atribuídas a decomposição da matéria orgânica contida na amostra. O resíduo final de

decomposição (cinzas) da amostra 16 foi de 2,19 mg enquanto que para o amido nativo 0,13 mg. Essa grande diferença de resíduos na decomposição das amostras se deve ao íon metálico Fe (II) utilizado como catalisador na reação de oxidação (TOLVENEN et al., 2009; 2011).

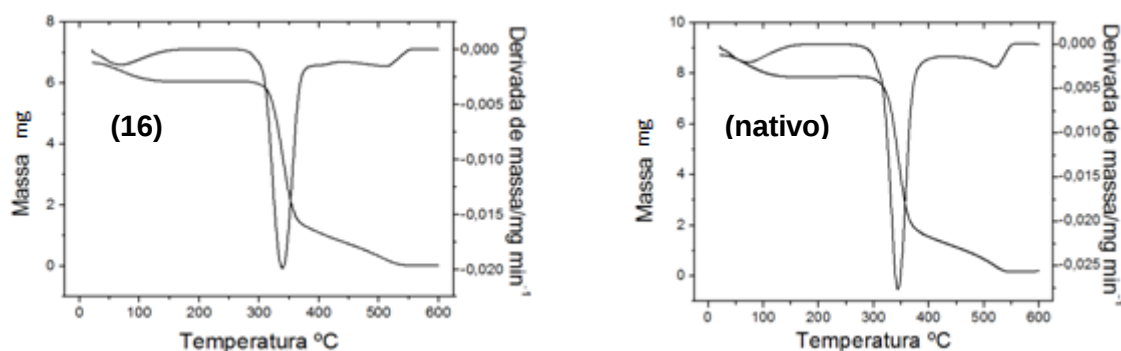


Figura 4.3 – Curva TG/DTG da amostra 16 oxidada com peróxido de hidrogênio em solução metanólica e do amido nativo.

As curvas DSC foram obtidas com intuito de monitorar o processo de decomposição térmica das amostras, tanto a amostra 16 quanto o amido nativo demonstraram um pico endotérmico correspondente a desidratação, seguido de dois picos exotérmicos consecutivos, atribuídos a decomposição da matéria orgânica, onde os resultados estão representados na Tabela 4.6.

Na Figura 4.4 são representadas as curvas DSC decomposição térmica, onde se observa o evento exotérmico e endotérmico do tratamento 16 oxidado com peróxido de hidrogênio em solução metanólica e do amido nativo.

Tabela 4.6 – Resultados das curvas DSC decomposição térmica, do tratamento 16 da oxidação do amido de mandioca com peróxido de hidrogênio em solução metanólica.

Amostra		T _o /°C	T _p /°C	T _c /°C	ΔH/J g
16	1º pico	25,19	45,65	85,75	227,5
	2º pico	330,22	355,49	387,45	596,9
	3º pico	521,84	522,12	527,72	570,6
Nativo	1º pico	33,31	102,24	114,70	304,0
	2º pico	317,22	373,74	382,00	540,6
	3º pico	486,33	575,72	521,50	219,0

(*) To “onset” temperatura inicial, Tp temperatura de pico, Tc “endset” temperatura de conclusão, ΔH_{gel} entalpia de gelatinização

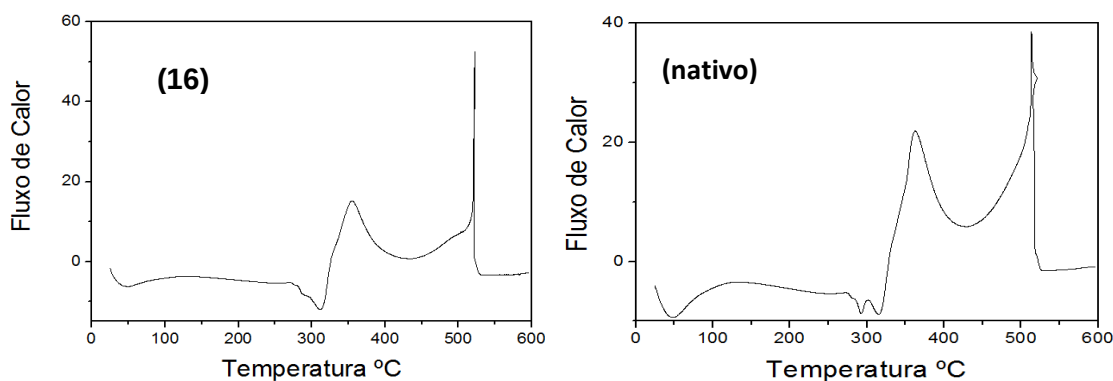


Figura 4.4 – DSC (decomposição térmica) da amostra 16 oxidada com peróxido de hidrogênio e solução metanólica e amido nativo.

A fim de se estudar a propriedade de gelatinização do tratamento 16 oxidado com peróxido de hidrogênio em solução metanólica em comparação ao amido nativo, as curvas DSC gelatinização estão de mostradas na Figura 4.5.

É possível observar uma diminuição da entalpia de gelatinização da amostra 16 quando comparada ao nativo. Esse comportamento é atribuído ao enfraquecimento das reações químicas internas do grânulo que ocorrem após a oxidação (KUAKPETOON e WANG, 2001; PIETRZYK et al., 2012). Os valores obtidos nas curvas DSC gelatinização são apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Resultados das curvas DSC gelatinização, do tratamento 16 da oxidação do amido de mandioca com peróxido de hidrogênio em solução metanólica.

Amostras	$T_o/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{gel}}/\text{J g}^{-1}$
16	56,38	64,53	68,24	10,02
Nativo	58,98	64,60	68,53	10,89

(*) T_o “onset” temperatura inicial, T_p temperatura de pico, T_c “endset” temperatura de conclusão, ΔH_{gel} entalpia de gelatinização.

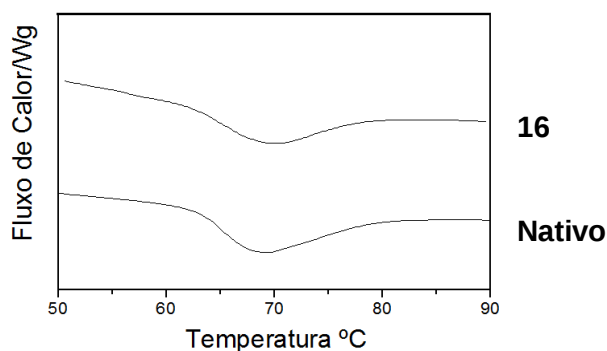


Figura 4.5 – DSC (gelatinização) da amostra 16 oxidada com peróxido de hidrogênio em solução metanólica e amido nativo.

5. CONCLUSÃO

O tratamento de amido de mandioca com peróxido de hidrogênio proporcionou o desenvolvimento da propriedade de expansão, aumento do conteúdo de carboxilas e do poder redutor em relação ao amido nativo, porém os resultados encontrados são inferiores quando comparados com o amido oxidado com peróxido de hidrogênio em meio aquoso.

Pela aplicação do planejamento experimental, pode-se observar que as variáveis pH, concentração de peróxido de hidrogênio e tempo de reação interferem na oxidação do amido de mandioca em meio metanólico, no entanto por intermédio do coeficiente de regressão a variável que mais interferiu na reação de oxidação foi a concentração de peróxido de hidrogênio, seguida pelo tempo de reação.

Maiores concentrações de peróxido de hidrogênio e maiores e menores tempos de reação devem ser testados, na oxidação de amidos em meio alcoólico anidro, para a otimização do processo.

Os picos de viscosidade aparente (RVA) apresentaram valores maiores que os do amido nativo em muitos tratamentos, o que pode ser explicado por um possível intercruzamento oxidativo.

As curvas TG/DTG mostram três perdas de massa e um nível de estabilidade características para análises termogravimétricas de amidos. As curvas DSC decomposição térmica e gelatinização demonstraram que o amido oxidado apresenta maiores temperaturas de decomposição e menor entalpia de gelatinização.

Como o amido é constituído de polímeros grandes e complexos e podem ocorrer diversas interações químicas com o agente oxidante e o metanol anidro, estudos mais aprofundados desta interação devem ser realizados para melhor entendimento da reação.

REFERÊNCIAS

BENINCA, C.; COLMAN, T. A. D.; LACERDA, L. G.; FILHO, M. A. S. C.; DEMIATE, I. M.; BANNACH G.; SCHNITZLER E. Thermal, reological and structural behavior of cassava starch granules, natural and modified with sodium hypochlorite solutions, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. 2012. DOI: 10.1007/s10973-012-2592-z

CHANG, Y. HO.; LIN, J. HUA.; CHANG, S. YU. Physicochemical properties of waxy and normal corn starches treated in different anhydrous alcohols with hydrochloric acid. **Food Hydrocolloids**, v. 20, p. 332–339, 2006.

DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE E. da R.; HELBIG, E.; MOURA, F. A. de.; VARGAS, C. G.; CIACCO, C. F. Oxidation of fermented cassava starch using hydrogen peroxide. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p. 185-191, 2011a.

DIAS, A. R.G.; ZAVAREZE, E. DA R.; ELIAS, M. C.; HELBIG, E.; SILVA, D. O. DA.; CIACCO, C. F. Pasting, expansion and textural properties of fermented cassava starch oxidised with sodium hypochlorite. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, p. 268–275, 2011b.

FERRINI, L. M. K.; ROCHA, T. S.; DEMIATE, I. M.; FRANCO, C. M. L. Effect of Acid-Methanol Treatment on the Physicochemical and Structural Characteristics of Cassava and Maize Starches. **Starch/Stärke**, v. 60, p.417–425, 2008.

HOOVER, R.; VASANTHAN, T. Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of cereal, legume, and tuber starches. **Carbohydrate Research**, v.252, p.33–53, 1994.

ISABELL H. S.; FRUSH, H, F. L. Mechanisms for hydroperoxide degradation of disaccharides and related compounds. **Carbohydrate Research**, v.161, p.181 – 193, 1987.

KAUR, B.; ARIFFIN, F.; BHAT, R.; KARIM, A. A. Progress in starch modification in the last decade. **Food Hydrocolloids**, v. 26, p. 398-404, 2012.

KUAKPETOON, D., WANG, Y. J., Characterization of different starches oxidized by hypochlorite. **Starch/Starke**, v. 53, p.211-218. 2001.

KUAKPETOON, D., & WANG, Y.-J. Structural characteristics and physicochemical properties of oxidized corn starches varying in amylase content. **Carbohydrate Research**, n.341, v. p.1896–1915, 2006.

LEIVAS, C. L.; COSTA, F. J. O. G.; ALMEIDA, R. R.; FREITAS, R. J. S.; STERTZ, S. C.; SCHNITZLER E. Structural characteristics, physico-chemical, thermal and pasting properties of potato (*Solanum tuberosum*, L.) flour: study of different cultivars and granulometries. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. 2012. doi:10.1007/s10973-012-2395-2.

LEONEL, M.; GARCIA, A. C. B.; REIS, M. M. Caracterização físico-química e microscópica de amidos de batata-doce, biri, mandioca e taioba e propriedades de expansão após modificação fotoquímica. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 2, p. 129-137, 2004.

LIN, J. H.; LEE, S. Y.; CHANG, Y. H. Effect of acid–alcohol treatment on the molecular structure and physicochemical properties of maize and potato starches. **Carbohydrate Polymers**, v.53 p.475–482, 2003.

LIN, J. H.; LII, C. Y.; CHANG, Y. H. Change of granular and molecular structures of waxy maize and potato starches after treated in alcohols with or without hydrochloric acid. **Carbohydrate Polymers**, v. 59, p. 507-515, 2005.

LIN, J. H.; PAN, C. L.; SINGH, H.; CHANG, Y. HO. Influence of molecular structural characteristics on pasting and thermal properties of acid-methanol-treated rice starches. **Food Hydrocolloids**, v. 26, p. 441- 447, 2012.

LUO, Z., G.; FU, X.; GAO, Q., Y.; YU, S., J. Effect of acid hydrolysis in the presence of anhydrous alcohols on the structure, thermal and pasting properties of normal, waxy and high-amylose maize starches. **International Journal of Food Science and Technology** v.46, p. 429–435, 2011.

MA, W. P.; ROBYT, J. F. Preparation and characterization of soluble starches having different molecular sizes and composition by acid hydrolysis in different alcohols. **Carbohydrate Research**, Amsterdam, v. 166, p. 283-297, 1987.

MATSUGUMA, L. S.; LACERDA, L. G.; SCHNITZLER, E.; CARVALHO FILHO, M. A. DA S.; FRANCO, C. M. L.; DEMIATE, I. M. Characterization of Native and Oxidized Starches of Two Varieties of Peruvian Carrot (*Arracacia xanthorrhiza*, B.) From Two Production Areas of Paraná State, Brazil. **Braz. Arch. Biol. Technol.** v.52 p. 701-713, 2009.

MESTRES, C.; ROUAU, X. Influence of natural fermentation and drying conditions on the physico-chemical characteristics of cassava starch. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 2, p. 147-155, 1997.

PAROVUORI, P., HAMUNEN, A., FORSELL, P., AUTIO, K., POUTANEN, K. Oxidation of potato starch by hydrogen peroxide. **Starch/Starke**, v. 47, p.19–23, 1995.

PIETRZYK, S.; JUSZCZAK, L.; FORTUNA, T.; ŁABANOWSKA, M.; BIDZINSKA, E.; BŁONIARCZYK, K. The influence of Cu(II) ions on physicochemical properties of potato starch oxidised by hydrogen peroxide. **Starch/Starke**, v.64, p. 272–280, 2012.

SANCHEZ, T., DUFOUR, D.; MORENO, I. X.; CEBALLOS, H. Comparison of Pasting and Gel Stabilities of Waxy and Normal Starches from Potato, Maize, and Rice with Those of a Novel Waxy Cassava Starch under Thermal, Chemical, and Mechanical Stress. **Journal Agriculture Food Chemistry**, 2010. DOI:10.1021/jf1001606.

SANGSEETHONGA, K.; TERMVEJSAYANONA, N.; SRIROTH, K. Characterization of physicochemical properties of hypochlorite- and peroxide-oxidized cassava starches **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 446–453, 2010.

SILVA, R. M.; FERREIRA, G. F.; SHIRAI, M. A.; HAAS, A.; SCHERER, M. L.; FRANCO, C. M. L.; DEMIATE, I. M. Características físico-químicas de amidos modificados com permanganato de potássio/ácido láctico e hipoclorito de sódio/ácido láctico. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, p.66-77, 2008.

TAKIZAWA, F. F.; SILVA, G. O.; KONKEL, F. E.; DEMIATE, I. M. Characterization of Tropical Starches Modified with Potassium Permanganate and Lactic Acid. **Brazilian Archives of Biology and Technology**. v.47, p.921-931, 2004.

TAVARES, A. C. K.; ZANATTA, E.; ZAVAREZE, E. R.; HELBIG, E.; DIAS, A. R. G. The effects of acid and oxidative modification on the expansion properties of rice flours with varying levels of amylose. **LWT - Food Science and Technology**. v. 43, p. 1213e1219, 2010.

TETHOOL, E. F.; JADING, A.; SANTOSO, B. Characterization of physicochemical and baking expansion properties of oxidized sago starch using hydrogen peroxide and sodium hypochlorite catalyzed by UV irradiation. **Food Science and Quality Management**, v.10, p.1-10, 2012.

TOLVANEN, P.; MAKI-ARVELA, P.; SOROKIN, A.B.; SALMI, T.; MURZIN, D. Y. Kinetics of starch oxidation using hydrogen peroxide as an environmentally friendly oxidant and an iron complex as a catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 154, p. 52–59, 2009.

TOLVANEN, P.; SOROKIN, A.; ARVELA, P. M.; LEVENEUR, S.; MURZIN, D.; SALMI, T. Batch and Semibatch Partial Oxidation of Starch by Hydrogen Peroxide in the Presence of an Iron Tetrasulfophthalocyanine Catalyst: The Effect of Ultrasound and the Catalyst Addition Policy. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 749–757, 2011.

VATANASUCHARTA, N.; NAIVIKULB, O.; CHAROENREINB, S.; SRIROTH, K. Molecular properties of cassava starch modified with different UV irradiations to enhance baking expansion. **Carbohydrate Polymers**, v.61, p. 80–87, 2005.

WANG, Y.J.; WANG, L. Physicochemical properties of common and waxy cor starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. **Starch/Starke**, v. 52, p. 207-217, 2003.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As amostras oxidadas com utilização de íons metálicos Fe (II) e Cu(II) apresentaram resíduos, o que indica que houve incorporação dos íons aos grânulos de amido.

As amostras oxidadas com a utilização de Fe (II) apesar de apresentarem maiores quantidades de resíduos quando comparadas as oxidadas com Cu (II) demonstraram maior propriedade de expansão e menores picos de viscosidade quando combinado a pH mais ácido. Essas são características de interesse tecnológico e por isso o Fe (II) foi utilizado para todo o planejamento experimental.

O pH, a concentração de peróxido de hidrogênio e o tempo de reação tiveram influência em todo o processo de oxidação e nas propriedades físico-químicas do amido de mandioca.

O planejamento experimental aplicado foi adequado para otimizar a oxidação do amido de mandioca por peróxido de hidrogênio, no entanto a oxidação em metanol anidro o mesmo planejamento não apresentou uma boa adequação, devido a falta de ajuste de varias equações. Isso indica que a oxidação do amido de mandioca em metanol anidro deve ser testada em diferentes valores para as variáveis escolhidas.

Os resultados encontrados para oxidação de amido em meio aquoso, foram melhores que os encontrados na oxidação em meio anidro, com relação as características físico-químicas dos amidos oxidados.

Através dos coeficientes de regressão pode-se concluir que a reação de oxidação em metanol anidro apresentou melhores resultados em maior concentração de peróxido de hidrogênio e maiores tempos de reação.

A metodologia de oxidação em meio anidro deve ser estudada com diferentes alcoóis e diferentes fontes botânicas de amido, antes de ser comparada diretamente com a oxidação convencional, em meio aquoso.