

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
PRÓ- REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*  
MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

**MARINA MORENA PEREIRA ANDRADE**

**PROPRIEDADES TÉRMICAS, REOLÓGICAS E ESTRUTURAIS DO AMIDO DE  
MANDIOCA MODIFICADO COM ÁCIDOS LÁTICO E ACÉTICO E SECO SOB  
DIFERENTES CONDIÇÕES**

**PONTA GROSSA**

**2014**

**MARINA MORENA PEREIRA ANDRADE**

**PROPRIEDADES TÉRMICAS, REOLÓGICAS E ESTRUTURAIS DO AMIDO DE  
MANDIOCA MODIFICADO COM ÁCIDOS LÁTICO E ACÉTICO E SECO SOB  
DIFERENTES CONDIÇÕES**

Dissertação apresentada como requisito  
para obtenção do título de Mestre em  
Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Professor Dr. Egon  
Schnitzler

**PONTA GROSSA**

**2014**

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

A553      Andrade, Marina Morena Pereira  
            Propriedades térmicas, reológicas e  
            estruturais do amido de mandioca  
            modificado com ácidos láctico e acético e  
            seco sob diferentes condições/ Marina  
            Morena Pereira Andrade. Ponta Grossa,  
            2014.  
            118f.

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

            Orientador: Prof. Dr. Egon Schnitzler.

            1.Amido de mandioca. 2.Análise térmica.  
            3.Ácido- modificado. 4.Gelatinização.  
            5.Viscosidade. I.Schnitzler, Egon. II.  
            Universidade Estadual de Ponta Grossa.  
            Mestrado em Ciência e Tecnologia de  
            Alimentos. III. T.

CDD: 664.2

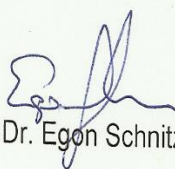
## TERMO DE APROVAÇÃO

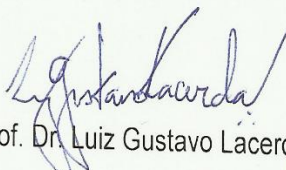
**Marina Morena Pereira Andrade**

*Propriedades térmicas, reológicas e estruturais do amido de mandioca modificado com ácidos láctico e acético e seco sob diferentes condições.*

Dissertação aprovada como requisito parcial 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. Egon Schnitzler - UEPG

  
Prof. Dr. Luiz Gustavo Lacerda – Univ. Positivo

  
Prof. Dr. Marco Aurélio da Silva Carvalho Filho – Univ. Positivo

  
Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate - UEPG

Ponta Grossa, 26 de fevereiro de 2014.

Dedico este trabalho aos meus pais, Zunir e Eliete, e às minhas irmãs, Anna Luíza e Maria Rosa, por todo amor, apoio e incentivo em todos os dias da minha vida.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por estar sempre ao meu lado, me dando saúde e força, e que me permitiu mais essa conquista.

Aos meus pais, que tanto amo, Zunir e Eliete, que nunca mediram esforços para garantir minha formação pessoal e profissional e por todo o apoio e incentivo despendido nesta fase da minha vida. Sem vocês nada disso seria possível.

Ao meu orientador Prof. Dr. Egon Schnitzler, pela confiança no meu trabalho, pela amizade, por todo ensinamento compartilhado, não apenas para o desenvolvimento deste trabalho, mas como os ensinamentos referentes à vida, um exemplo de humildade, seriedade e dedicação que levarei para toda a vida.

À Msc. Cristina, que foi muito mais do que uma colega e que será para sempre uma grande amiga, pessoa maravilhosa que tive a sorte de conhecer e fez com que os meus dias no CTA, entre inúmeras análises, fossem mais felizes, além de toda dedicação e contribuição para a realização deste trabalho.

Ao doutorando Tiago, por sua paciência e sabedoria em transmitir todo seu conhecimento, tanto prático como teórico, os quais foram essenciais para elaboração dessa dissertação. Por sempre solucionar os problemas enfrentados e compartilhar valiosas sugestões para a melhoria deste trabalho, minha gratidão e amizade serão eternas.

Ao Prof. Dr. Ivo Demiate, que com todo seu conhecimento e sabedoria contribuíram para a melhoria deste trabalho.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Neiva Rosso pelo acompanhamento do desenvolvimento deste trabalho e pelo compartilhamento dos ensinamentos.

Aos professores do Programa do Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos pelos conhecimentos transmitidos.

Aos funcionários do Centro de Tecnologia Agroalimentar (CTA) e dos Laboratórios Multiusuários (C-Labmu) pela contribuição para o desenvolvimento deste trabalho.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo auxílio financeiro.

A todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, muito obrigada!

## **Resumo**

O amido é uma das mais importantes fontes de reserva de carboidratos nas plantas e também a principal fonte destes compostos na dieta humana, devido à sua abundância na natureza, apresentando, além de suas propriedades nutricionais, função de espessante, texturizante, geleificante, entre outras. Entretanto, os amidos nativos são estruturalmente fracos e de aplicações muito restritas nas tecnologias industriais, sendo necessárias modificações. O amido de mandioca, matéria prima para a produção do polvilho azedo, que é um produto artesanal e passa por um processo fermentativo de duração variável, apresentando muita variação em suas características de qualidade, sendo que sua característica de expansão é atribuída principalmente à reação que ocorre entre os ácidos orgânicos formados durante a fermentação com a radiação de luz ultravioleta (UV) durante a secagem solar. Dessa forma, este trabalho busca analisar a modificação do amido de mandioca com diferentes concentrações de ácido láctico, ácido acético e ação combinada de ambos, durante diferentes tempos de permanência na solução ácida e com diferentes processos de secagem, com e sem a ação da radiação UV. As amostras foram investigadas utilizando as técnicas termoanalíticas: termogravimetria – TG; termogravimetria derivada - DTG, e calorimetria exploratória diferencial - DSC, Análise Viscoamilográfica (RVA), Difração de raios X em pó, microscopia de força atômica, pelo método não-contato (NC-AFM). Os resultados obtidos permitiram verificar o comportamento térmico, temperaturas de gelatinização, entalpia e propriedades de pasta e estruturais foram determinados. Verificou que com o aumento da concentração do ácido láctico, este atua mais profundamente nas propriedades de pasta das amostras, há um aumento na cristalinidade relativa, uma grande variação na rugosidade média e diâmetro médio e um ocorre um aumento nas temperaturas iniciais e de pico de gelatinização. O aumento de permanência da amostra na solução de ácido acético, apresentou um decréscimo nos valores de entalpia de gelatinização, aumentou a viscosidade de pico, não interferiu na rugosidade média e aumentou o diâmetro médio. Ao se misturar os ácidos láctico e acético, o aumento do tempo de permanência na solução, aumentou a temperatura de pico de gelatinização, a maior viscosidade foi observada na amostra que permaneceu 48 horas na solução e foi seca com lâmpada de luz UV, os diâmetros médio não apresentaram diferença, uma grande variação foi observada na rugosidade média, e praticamente não observou diferença na cristalinidade relativa das amostras.

## **Palavras- chave**

Amido de mandioca, análise térmica, ácido- modificado, gelatinização, viscosidade.

## Abstract

Starch is one of the most important sources of carbohydrate reserves in plants and it is also the main source of these compounds in the human diet, due to its abundance in nature. In addition to its nutritional properties, it is used as a thickener, and for texturising and gelling, among other functions. However, native starches are structurally weak and have very limited applications in industrial technologies, where modifications are necessary. Cassava starch is used as the raw material for the production of sour cassava starch (*polvilho azedo*), which is a handmade product that goes through a fermentation process of variable length, with much variation in its quality. Its expansion characteristics are mainly attributed to the reaction that occurs between the organic acids that are formed during fermentation through ultraviolet radiation (UV) light during solar drying. Thus, this paper seeks to analyse the modification of cassava starch with different concentrations of lactic acid, acetic acid and a combination of both, during different periods of immersion in the acid solution, and with different drying processes, with and without the action of UV radiation. The samples were investigated using the following thermoanalytical techniques: thermogravimetry (TG); derivative thermogravimetry (DTG); differential scanning calorimetry (DSC); rapid visco analysis (RVA); and x-ray diffraction powder, atomic force microscopy, non-contact method (NC-AFM). The results showed the thermal behaviour and gelatinisation temperatures; the enthalpy and pasting and structural properties were also determined. It was found that increasing concentrations of lactic acid acted more deeply in the pasting properties of the samples; there was an increase in relative crystallinity, a large variation in average diameter and average roughness, and there was an increase in the initial and peak temperatures of gelatinisation. An increased period of time for the sample in the acetic acid solution resulted in a decrease in gelatinisation enthalpy values, an increase in the peak viscosity; there was no affect the roughness but there was an increase in the average diameter. When a mixture of lactic and acetic acids was used, an increased period of time in the solution increased the peak gelatinisation temperature. The highest viscosity was observed in the sample that remained for 48 hours in the solution and was dried with a UV lamp. The average diameters showed no difference; a large variation was observed in the average roughness, and there was virtually no observed difference in the relative crystallinity of the samples.

## Keywords

Cassava starch, thermal analysis, acid-modified, gelatinization, viscosity.

## LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

|                  |                                                 |
|------------------|-------------------------------------------------|
| UV:              | Ultravioleta                                    |
| TG:              | Termogravimetria                                |
| DTG:             | Termogravimetria derivada                       |
| DSC:             | Calorimetria exploratória diferencial           |
| NC-AFM:          | Microscopia de força atômica método não contato |
| RVA:             | <i>Rapid visco analyser</i>                     |
| To               | Temperatura “onset” inicial                     |
| Tp               | Temperatura de pico                             |
| Tc               | Temperatura de conclusão                        |
| $\Delta H$       | Variação de entalpia                            |
| $\Delta H_{gel}$ | Entalpia de gelatinização                       |
| cP               | Centipoise                                      |
| Da               | Diâmetro médio                                  |
| Ra               | Rugosidade média                                |

## LISTA DE ABREVIATURAS CAPÍTULO 2

Amostra (a): amido de mandioca nativo (polvilho doce);

Amostra (b): polvilho azedo;

Amostra (c): amido de mandioca modificado com solução de ácido láctico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e seco em estufa;

Amostra (d): amido de mandioca modificado com solução de ácido láctico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e seco ao sol;

Amostra (e): amido de mandioca modificado com solução de ácido láctico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e seco com lâmpada de luz UV;

Amostra (f): amido de mandioca modificado com solução de ácido láctico  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e seco em estufa;

Amostra (g): amido de mandioca modificado com solução de ácido láctico  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e seco ao sol;

Amostra (h): amido de mandioca modificado com solução de ácido láctico  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e seco com lâmpada de luz UV;

Amostra (i): amido de mandioca modificado com solução de ácido láctico  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e seco em estufa;

Amostra (j): amido de mandioca modificado com solução de ácido láctico  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e seco ao sol;

Amostra (k): amido de mandioca modificado com solução de ácido láctico  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e seco com lâmpada de luz UV.

### **LISTA DE ABREVIATURAS CAPÍTULO 3**

Amostra (a): amido de mandioca modificado com solução de ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  por 24 horas e seco em estufa;

Amostra (b): amido de mandioca modificado com solução de ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  por 24 horas e seco ao sol;

Amostra (c): amido de mandioca modificado com solução de ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  por 24 horas e seco com lâmpada de luz UV;

Amostra (d): amido de mandioca modificado com solução de ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  por 48 horas e seco em estufa;

Amostra (e): amido de mandioca modificado com solução de ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  por 48 horas e seco ao sol;

Amostra (f): amido de mandioca modificado com solução de ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  por 48 horas e seco com lâmpada de luz UV.

### **LISTA DE ABREVIATURAS CAPÍTULO 4**

Amostra (a): amido de mandioca modificado com a mistura de solução de ácido láctico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  por 24 horas e seco em estufa;

Amostra (b): amido de mandioca modificado com a mistura de solução de ácido láctico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  por 24 horas e seco ao sol;

Amostra (c): amido de mandioca modificado com a mistura de solução de ácido láctico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  por 24 horas e seco com lâmpada de luz UV;

Amostra (d): amido de mandioca modificado com a mistura de solução de ácido láctico 0,1 mol L<sup>-1</sup> com ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup> por 48 horas e seco em estufa;

Amostra (e): amido de mandioca modificado com a mistura de solução de ácido láctico 0,1 mol L<sup>-1</sup> com ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup> por 48 horas e seco ao sol;

Amostra (f): amido de mandioca modificado com a mistura de solução de ácido láctico 0,1 mol L<sup>-1</sup> com ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup> por 48 horas e seco com lâmpada de luz UV.

## LISTA DE FIGURAS CAPÍTULO 1

|                                                                                  | <b>Página</b> |
|----------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| Figura 1: Molécula de glicose: unidade formadora do amido.                       | 26            |
| Figura 2: Estrutura química da amilose e da amilopectina.                        | 27            |
| Figura 3: Mecanismo da hidrólise ácida do amido.                                 | 33            |
| Figura 4: Esquema representativo dos principais componentes de uma termobalança. | 38            |
| Figura 5: Representação das curvas TG e DTG.                                     | 39            |
| Figura 6: Curva genérica para um experimento DSC.                                | 40            |
| Figura 7: Representação esquemática das temperaturas de transição.               | 41            |
| Figura 8: Parâmetros para cálculo de diâmetro e rugosidade média.                | 42            |
| Figura 9: Parâmetros para cálculo do grau de cristalinidade.                     | 43            |
| Figura 10: Parâmetros obtidos através das curvas RVA.                            | 45            |

## LISTA DE FIGURAS CAPÍTULO 2

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Página |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| <p>Figura 1: Curvas TG/DTG <b>A:</b> (a) amido de mandioca nativo (polvilho doce), (b) polvilho azedo. <b>B:</b> amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,1 mol L<sup>-1</sup> e secos em (c) estufa com circulação de ar, (d) sol, (e) lâmpada com radiação ultravioleta. <b>C:</b> amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,2 mol L<sup>-1</sup> e secos em (f) estufa com circulação de ar, (g) sol e (h) lâmpada com radiação ultravioleta. <b>D:</b> amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,5 mol L<sup>-1</sup> e secos em (i) estufa com circulação de ar, (j) sol e (k) lâmpada de radiação ultravioleta.</p>                | 60     |
| <p>Figura 2: Curvas DSC de gelatinização: <b>A:</b> (a) amido de mandioca nativo (polvilho doce), (b) polvilho azedo. <b>B:</b> amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,1 mol L<sup>-1</sup> e secos em (c) estufa com circulação de ar, (d) sol, (e) lâmpada com radiação ultravioleta. <b>C:</b> amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,2 mol L<sup>-1</sup> e secos em (f) estufa com circulação de ar, (g) sol e (h) lâmpada com radiação ultravioleta. <b>D:</b> amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,5 mol L<sup>-1</sup> e secos em (i) estufa com circulação de ar, (j) sol e (k) lâmpada de radiação ultravioleta.</p> | 63     |
| <p>Figura 3: Curvas de RVA: <b>A:</b> (a) amido de mandioca nativo (polvilho doce), (b) polvilho azedo. <b>B:</b> amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,1 mol L<sup>-1</sup> e secos em (c) estufa com circulação de ar, (d) sol, (e) lâmpada com radiação ultravioleta. <b>C:</b> amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,2 mol L<sup>-1</sup> e secos em (f) estufa com circulação de ar, (g) sol e (h) lâmpada com radiação ultravioleta. <b>D:</b> amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,5 mol L<sup>-1</sup> e secos em (i) estufa com circulação de ar, (j) sol e (k) lâmpada de radiação ultravioleta.</p>               | 67     |
| <p>Figura 4: Micro-imagens obtidas pela NC- AFM: (a) amido de mandioca nativo (polvilho doce), (b) polvilho azedo, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,1 mol L<sup>-1</sup> e secos em (c) estufa com circulação de ar, (d) sol, (e) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,2 mol L<sup>-1</sup> e secos em (f) estufa com circulação de ar, (g) sol e (h) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,5 mol L<sup>-1</sup> e secos em (i) estufa com circulação de ar, (j) sol e (k) lâmpada de radiação ultravioleta.</p>                                  | 69     |
| <p>Figura 5: Difrátogramas de Raios X: <b>A:</b> (a) amido de mandioca nativo, (b) polvilho azedo, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,1 mol L<sup>-1</sup> e secos em (c) estufa com circulação de ar, (d) sol, (e) lâmpada com radiação ultravioleta. <b>B:</b> amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,2 mol L<sup>-1</sup> e secos em (f) estufa com circulação de ar, (g) sol e (h) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,5 mol L<sup>-1</sup> e secos em (i) estufa com circulação de ar, (j) sol e (k) lâmpada de radiação ultravioleta.</p>                                        | 72     |

### LISTA DE FIGURAS CAPÍTULO 3

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | Página |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Figura 1: Curvas TG/DTG: Amido de mandioca tratado com ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup> com tempo de permanência de 24 horas na solução e secos em (a) estufa com circulação de ar, (b) sol, (c) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup> com tempo de permanência de 48 horas na solução e secos em (d) estufa com circulação de ar, (e) sol e (f) lâmpada com radiação ultravioleta.                      | 84     |
| Figura 2: Curvas DSC de gelatinização: Amido de mandioca tratado com ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup> com tempo de permanência de 24 horas na solução e secos em (a) estufa com circulação de ar, (b) sol, (c) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup> com tempo de permanência de 48 horas na solução e secos em (d) estufa com circulação de ar, (e) sol e (f) lâmpada com radiação ultravioleta.        | 86     |
| Figura 3: Curvas de RVA: Amido de mandioca tratado com ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup> com tempo de permanência de 24 horas na solução e secos em (a) estufa com circulação de ar, (b) sol, (c) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup> com tempo de permanência de 48 horas na solução e secos em (d) estufa com circulação de ar, (e) sol e (f) lâmpada com radiação ultravioleta.                      | 88     |
| Figura 4: Micro-imagens obtidas pela NC- AFM: Amido de mandioca tratado com ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup> com tempo de permanência de 24 horas na solução e secos em (a) estufa com circulação de ar, (b) sol, (c) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup> com tempo de permanência de 48 horas na solução e secos em (d) estufa com circulação de ar, (e) sol e (f) lâmpada com radiação ultravioleta. | 90     |
| Figura 5: Difrátogramas de Raios X: Amido de mandioca tratado com ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup> com tempo de permanência de 24 horas na solução e secos em (a) estufa com circulação de ar, (b) sol, (c) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup> com tempo de permanência de 48 horas na solução e secos em (d) estufa com circulação de ar, (e) sol e (f) lâmpada com radiação ultravioleta.           | 91     |

## LISTA DE FIGURAS CAPÍTULO 4

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Página |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Figura 1: Curvas TG/DTG: Amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,1 mol L <sup>-1</sup> e ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup> com tempo de permanência de 24 horas na solução e secos em (a) estufa com circulação de ar, (b) sol, (c) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,1 mol L <sup>-1</sup> e ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup> com tempo de permanência de 48 horas na solução e secos em (d) estufa com circulação de ar, (e) sol e (f) lâmpada com radiação ultravioleta.                            | 102    |
| Figura 2: Curvas DSC de gelatinização: Amido de mandioca tratado com a mistura de ácido láctico 0,1 mol L <sup>-1</sup> e ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup> com tempo de permanência de 24 horas na solução e secos em (a) estufa com circulação de ar, (b) sol, (c) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,1 mol L <sup>-1</sup> e ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup> com tempo de permanência de 48 horas na solução e secos em (d) estufa com circulação de ar, (e) sol e (f) lâmpada com radiação ultravioleta. | 105    |
| Figura 3: Curvas de RVA: Amido de mandioca tratado com a mistura de ácido láctico 0,1 mol L <sup>-1</sup> e ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup> com tempo de permanência de 24 horas na solução e secos em (a) estufa com circulação de ar, (b) sol, (c) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,1 mol L <sup>-1</sup> e ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup> com tempo de permanência de 48 horas na solução e secos em (d) estufa com circulação de ar, (e) sol e (f) lâmpada com radiação ultravioleta.               | 107    |
| Figura 4: Micro-imagens obtidas pela NC- AFM: Amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,1 mol L <sup>-1</sup> e ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup> com tempo de permanência de 24 horas na solução e secos em (a) estufa com circulação de ar, (b) sol, (c) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,1 mol L <sup>-1</sup> e ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup> com tempo de permanência de 48 horas na solução e secos em (d) estufa com circulação de ar, (e) sol e (f) lâmpada com radiação ultravioleta.       | 108    |
| Figura 5: Difrátogramas de Raios X: Amido de mandioca tratado com a mistura de ácido láctico 0,1 mol L <sup>-1</sup> e ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup> com tempo de permanência de 24 horas na solução e secos em (a) estufa com circulação de ar, (b) sol, (c) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,1 mol L <sup>-1</sup> e ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup> com tempo de permanência de 48 horas na solução e secos em (d) estufa com circulação de ar, (e) sol e (f) lâmpada com radiação ultravioleta.    | 110    |

## LISTA DE TABELAS CAPÍTULO 2

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Página |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Tabela 1: Resultados das curvas TG/DTG: (a) amido de mandioca nativo (polvilho doce), (b) polvilho azedo, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,1 mol L <sup>-1</sup> e secos em (c) estufa com circulação de ar, (d) sol, (e) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,2 mol L <sup>-1</sup> e secos em (f) estufa com circulação de ar, (g) sol e (h) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,5 mol L <sup>-1</sup> e secos em (i) estufa com circulação de ar, (j) sol e (k) lâmpada de radiação ultravioleta.       | 62     |
| Tabela 2: Resultados de DSC de gelatinização: (a) amido de mandioca nativo (polvilho doce), (b) polvilho azedo, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,1 mol L <sup>-1</sup> e secos em (c) estufa com circulação de ar, (d) sol, (e) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,2 mol L <sup>-1</sup> e secos em (f) estufa com circulação de ar, (g) sol e (h) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,5 mol L <sup>-1</sup> e secos em (i) estufa com circulação de ar, (j) sol e (k) lâmpada de radiação ultravioleta. | 64     |
| Tabela 3: Resultados de RVA: (a) amido de mandioca nativo (polvilho doce), (b) polvilho azedo, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,1 mol L <sup>-1</sup> e secos em (c) estufa com circulação de ar, (d) sol, (e) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,2 mol L <sup>-1</sup> e secos em (f) estufa com circulação de ar, (g) sol e (h) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,5 mol L <sup>-1</sup> e secos em (i) estufa com circulação de ar, (j) sol e (k) lâmpada de radiação ultravioleta.                  | 68     |
| Tabela 4: Resultados NC- AFM: (a) amido de mandioca nativo (polvilho doce), (b) polvilho azedo, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,1 mol L <sup>-1</sup> e secos em (c) estufa com circulação de ar, (d) sol, (e) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,2 mol L <sup>-1</sup> e secos em (f) estufa com circulação de ar, (g) sol e (h) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,5 mol L <sup>-1</sup> e secos em (i) estufa com circulação de ar, (j) sol e (k) lâmpada de radiação ultravioleta.                 | 70     |
| Tabela 5: Resultados de Raios X: (a) amido de mandioca nativo (polvilho doce), (b) polvilho azedo, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,1 mol L <sup>-1</sup> e secos em (c) estufa com circulação de ar, (d) sol, (e) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,2 mol L <sup>-1</sup> e secos em (f) estufa com circulação de ar, (g) sol e (h) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,5 mol L <sup>-1</sup> e secos em (i) estufa com circulação de ar, (j) sol e (k) lâmpada de radiação ultravioleta.              | 73     |

### LISTA DE TABELAS CAPÍTULO 3

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | Página |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Tabela 1: Resultados das curvas TG/DTG: Amido de mandioca tratado com ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup> com tempo de permanência de 24 horas na solução e secos em (a) estufa com circulação de ar, (b) sol, (c) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup> com tempo de permanência de 48 horas na solução e secos em (d) estufa com circulação de ar, (e) sol e (f) lâmpada com radiação ultravioleta.               | 85     |
| Tabela 2: Resultados das curvas DSC de gelatinização: Amido de mandioca tratado com ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup> com tempo de permanência de 24 horas na solução e secos em (a) estufa com circulação de ar, (b) sol, (c) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup> com tempo de permanência de 48 horas na solução e secos em (d) estufa com circulação de ar, (e) sol e (f) lâmpada com radiação ultravioleta. | 87     |
| Tabela 3: Resultados de RVA: Amido de mandioca tratado com ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup> com tempo de permanência de 24 horas na solução e secos em (a) estufa com circulação de ar, (b) sol, (c) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup> com tempo de permanência de 48 horas na solução e secos em (d) estufa com circulação de ar, (e) sol e (f) lâmpada com radiação ultravioleta.                          | 89     |
| Tabela 4: Resultados AFM-NC: Amido de mandioca tratado com ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup> com tempo de permanência de 24 horas na solução e secos em (a) estufa com circulação de ar, (b) sol, (c) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup> com tempo de permanência de 48 horas na solução e secos em (d) estufa com circulação de ar, (e) sol e (f) lâmpada com radiação ultravioleta.                          | 90     |
| Tabela 5: Resultados Raios X: Amido de mandioca tratado com ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup> com tempo de permanência de 24 horas na solução e secos em (a) estufa com circulação de ar, (b) sol, (c) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup> com tempo de permanência de 48 horas na solução e secos em (d) estufa com circulação de ar, (e) sol e (f) lâmpada com radiação ultravioleta.                         | 92     |

## LISTA DE TABELAS CAPÍTULO 4

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Página |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Tabela 1: Resultados das curvas de TG/DTG: Amido de mandioca tratado com a mistura de ácido láctico 0,1 mol L <sup>-1</sup> e ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup> com tempo de permanência de 24 horas na solução e secos em (a) estufa com circulação de ar, (b) sol, (c) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,1 mol L <sup>-1</sup> e ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup> com tempo de permanência de 48 horas na solução e secos em (d) estufa com circulação de ar, (e) sol e (f) lâmpada com radiação ultravioleta.  | 104    |
| Tabela 2: Resultados das curvas de DSC de gelatinização: Amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,1 mol L <sup>-1</sup> e ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup> com tempo de permanência de 24 horas na solução e secos em (a) estufa com circulação de ar, (b) sol, (c) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,1 mol L <sup>-1</sup> e ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup> com tempo de permanência de 48 horas na solução e secos em (d) estufa com circulação de ar, (e) sol e (f) lâmpada com radiação ultravioleta. | 106    |
| Tabela 3: Resultados das curvas de RVA: Amido de mandioca tratado com a mistura de ácido láctico 0,1 mol L <sup>-1</sup> e ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup> com tempo de permanência de 24 horas na solução e secos em (a) estufa com circulação de ar, (b) sol, (c) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,1 mol L <sup>-1</sup> e ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup> com tempo de permanência de 48 horas na solução e secos em (d) estufa com circulação de ar, (e) sol e (f) lâmpada com radiação ultravioleta.     | 108    |
| Tabela 4: Resultados AFM-NC: Amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,1 mol L <sup>-1</sup> e ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup> com tempo de permanência de 24 horas na solução e secos em (a) estufa com circulação de ar, (b) sol, (c) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,1 mol L <sup>-1</sup> e ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup> com tempo de permanência de 48 horas na solução e secos em (d) estufa com circulação de ar, (e) sol e (f) lâmpada com radiação ultravioleta.                             | 109    |
| Tabela 5: Resultados Raios X: Amido de mandioca tratado com a mistura de ácido láctico 0,1 mol L <sup>-1</sup> e ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup> com tempo de permanência de 24 horas na solução e secos em (a) estufa com circulação de ar, (b) sol, (c) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,1 mol L <sup>-1</sup> e ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup> com tempo de permanência de 48 horas na solução e secos em (d) estufa com circulação de ar, (e) sol e (f) lâmpada com radiação ultravioleta.               | 111    |

## LISTA DE TABELAS CAPÍTULO 5

|                                                                                                                                                                                                                                       | <b>Página</b> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| Tabela 1: Resultados de estabilidade térmica (TG/DTG), $\Delta H/J\ g^{-1}$ (DSC gelatinização), pico de viscosidade (RVA), cristalinidade relativa (XRD), diâmetro médio (NC-AFM), rugosidade média (NC-AFM) para todas as amostras. | 117           |

## LISTA DE FIGURAS CAPÍTULO 5

|                                                                                           | <b>Página</b> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| Figura 1: Dendograma gerado a partir das principais características de todas as amostras. | 118           |

## SUMÁRIO

|                                                                                                                                                                        |               |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| <b>INTRODUÇÃO.....</b>                                                                                                                                                 | <b>23</b>     |
| <b>CAPÍTULO 1- REVISÃO DA LITERATURA .....</b>                                                                                                                         | <b>25</b>     |
| 1.1    AMIDO .....                                                                                                                                                     | 25            |
| 1.2    ESTRUTURA DO GRÂNULO .....                                                                                                                                      | 26            |
| 1.2.1    Amilose e amilopectina.....                                                                                                                                   | 26            |
| 1.3    PADRÕES DE CRISTALINIDADE.....                                                                                                                                  | 28            |
| 1.4    PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS GRÂNULOS DE AMIDO.....                                                                                                                | 29            |
| 1.4.1    Gelatinização .....                                                                                                                                           | 29            |
| 1.4.2    Retrogradação.....                                                                                                                                            | 30            |
| 1.5    AMIDOS MODIFICADOS .....                                                                                                                                        | 31            |
| 1.6    MODIFICAÇÃO ÁCIDA DO AMIDO .....                                                                                                                                | 32            |
| 1.7    IRRADIAÇÃO ULTRAVIOLETA EM AMIDOS.....                                                                                                                          | 33            |
| 1.8    AMIDO DE MANDIOCA .....                                                                                                                                         | 34            |
| 1.9    POLVILHO AZEDO .....                                                                                                                                            | 35            |
| 1.10    ANÁLISES TÉRMICAS .....                                                                                                                                        | 37            |
| 1.10.1    Termogravimetria (TG)/ Termogravimetria Derivada (DTG).....                                                                                                  | 37            |
| 1.10.2    Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....                                                                                                             | 39            |
| 1.11    ANÁLISES ESTRUTURAIS.....                                                                                                                                      | 41            |
| 1.11.1    Microscopia de força atômica- método não contato (NC-AFM) .....                                                                                              | 41            |
| 1.11.2    Difratometria de Raios X (XRD).....                                                                                                                          | 42            |
| 1.12    ANÁLISE DE VISCOSIDADE/ PROPRIEDADES DE PASTA (RVA).....                                                                                                       | 44            |
| <b>REFERÊNCIAS.....</b>                                                                                                                                                | <b>46</b>     |
| <br><b>CAPÍTULO 2- PROPRIEDADES TÉRMICAS, REOLÓGICAS E ESTRUTURAIS DE<br/>AMIDO DE MANDIOCA ACIDIFICADO COM ÁCIDO LÁCTICO E SECO SOB<br/>DIFERENTES CONDIÇÕES.....</b> | <br><b>52</b> |
| <b>Resumo .....</b>                                                                                                                                                    | <b>52</b>     |
| <b>Palavras- chave .....</b>                                                                                                                                           | <b>52</b>     |
| <b>Abstract .....</b>                                                                                                                                                  | <b>53</b>     |
| <b>Keywords.....</b>                                                                                                                                                   | <b>53</b>     |
| <b>1    INTRODUÇÃO.....</b>                                                                                                                                            | <b>54</b>     |
| <b>2    OBJETIVOS .....</b>                                                                                                                                            | <b>55</b>     |

|          |                                                                  |           |
|----------|------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.1      | OBJETIVO GERAL .....                                             | 55        |
| 2.2      | OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....                                      | 55        |
| <b>3</b> | <b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>                                  | <b>56</b> |
| 3.1      | MODIFICAÇÃO DO AMIDO.....                                        | 56        |
| 3.2      | TERMOGRAVIMETRIA (TG) E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG) .....    | 57        |
| 3.3      | CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....                 | 57        |
| 3.4      | PROPRIEDADES DE PASTA (RVA).....                                 | 57        |
| 3.5      | MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA- MÉTODO NÃO CONTATO (NC-AFM).<br>58 |           |
| 3.6      | DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....                                    | 58        |
| 3.7      | ANÁLISE ESTATÍSTICA .....                                        | 58        |
| <b>4</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>                               | <b>59</b> |
| 4.1      | TERMOGRAVIMETRIA (TG) E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG). .....   | 59        |
| 4.2      | CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....                 | 63        |
| 4.3      | PROPRIEDADES DE PASTA (RVA).....                                 | 65        |
| 4.4      | MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA- MÉTODO NÃO CONTATO (NC-AFM).<br>69 |           |
| 4.5      | DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....                                    | 71        |
| <b>5</b> | <b>CONCLUSÕES.....</b>                                           | <b>75</b> |
|          | <b>REFERÊNCIAS.....</b>                                          | <b>76</b> |

### **CAPÍTULO 3- PROPRIEDADES TÉRMICAS, REOLÓGICAS E ESTRUTURAIS DE AMIDO DE MANDIOCA ACIDIFICADA COM ÁCIDO ACÉTICO E SECO SOB DIFERENTES CONDIÇÕES..... 78**

**Resumo .....** 78

**Palavras- chave .....** 78

**Abstract .....** 79

**Keywords.....** 79

**1 INTRODUÇÃO.....** 80

**2 OBJETIVOS .....** 81

2.1 OBJETIVO GERAL .....

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....

**3 MATERIAIS E MÉTODOS.....** 82

3.1 MODIFICAÇÃO DO AMIDO..... 82

|          |                                                                |           |
|----------|----------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.2      | ANÁLISES INSTRUMENTAIS.....                                    | 82        |
| 3.3      | ANÁLISE ESTATÍSTICA .....                                      | 83        |
| <b>4</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>                             | <b>84</b> |
| 4.1      | TERMOGRAVIMETRIA (TG) E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG) .....  | 84        |
| 4.2      | CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....               | 86        |
| 4.3      | PROPRIEDADES DE PASTA (RVA).....                               | 88        |
| 4.4      | MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA- MÉTODO NÃO CONTATO (NC-AFM)..... | 89        |
| 4.5      | DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....                                  | 91        |
| <b>5</b> | <b>CONCLUSÃO.....</b>                                          | <b>93</b> |
|          | <b>REFERÊNCIAS.....</b>                                        | <b>94</b> |

## **CAPÍTULO 4- PROPRIEDADES TÉRMICAS, REOLÓGICAS E ESTRUTURAIS DE AMIDO DE MANDIOCA ACIDIFICADO COM A MISTURA DE ÁCIDO LÁTICO E ACÉTICO E SECO SOB DIFERENTES CONDIÇÕES .....**

|          |                                                                |            |
|----------|----------------------------------------------------------------|------------|
|          | <b>Resumo .....</b>                                            | <b>96</b>  |
|          | <b>Palavras- chave .....</b>                                   | <b>96</b>  |
|          | <b>Abstract .....</b>                                          | <b>97</b>  |
|          | <b>Keywords.....</b>                                           | <b>97</b>  |
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO.....</b>                                         | <b>98</b>  |
| <b>2</b> | <b>OBJETIVOS .....</b>                                         | <b>99</b>  |
| 2.1      | OBJETIVO GERAL .....                                           | 99         |
| 2.2      | OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....                                    | 99         |
| <b>3</b> | <b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>                                | <b>100</b> |
| 3.1      | MODIFICAÇÃO DO AMIDO.....                                      | 100        |
| 3.2      | ANÁLISES INSTRUMENTAIS.....                                    | 100        |
| 3.3      | ANÁLISE ESTATÍSTICA .....                                      | 101        |
| <b>4</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>                             | <b>102</b> |
| 4.1      | TERMOGRAVIMETRIA (TG) E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG) .....  | 102        |
| 4.2      | CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....               | 105        |
| 4.3      | PROPRIEDADES DE PASTA (RVA).....                               | 106        |
| 4.4      | MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA- MÉTODO NÃO CONTATO (NC-AFM)..... | 108        |
| 4.5      | DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....                                  | 110        |

|                                                   |                |
|---------------------------------------------------|----------------|
| <b>5 CONCLUSÃO.....</b>                           | <b>112</b>     |
| <b>REFERÊNCIAS.....</b>                           | <b>113</b>     |
| <br><b>CAPÍTULO 5- CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b> | <br><b>115</b> |

## INTRODUÇÃO

O amido, um polissacarídeo presente nos tecidos vegetais superiores como fonte de energia, é amplamente utilizado na alimentação humana, fornecendo cerca de 80% das calorias consumidas diariamente pelo homem. Possui inúmeras funcionalidades, tais como espessante, texturizante, geleificante, estabilizante, entre outras. Portanto, é amplamente utilizado nas indústrias de alimentos, no entanto, apresenta certas limitações que dificultam sua utilização na forma nativa, assim modificações de origem química, física ou enzimática são realizadas com o objetivo de ampliar sua aplicação.

A mandioca, segunda matéria prima mundial para o amido, é uma cultura essencialmente tropical, é cultivada em grande parte do território nacional, fato que coloca o Brasil como segundo maior produtor mundial. É utilizada em vários produtos industriais, sendo a fécula, o polvilho azedo e a farinha de mandioca os principais.

O polvilho azedo é obtido da fermentação natural do polvilho doce (fécula de mandioca), que se dá pela adição de água e tem duração variável, por um período de 15 a 45 dias, é durante essa etapa que ocorre a formação dos ácidos orgânicos, sendo o ácido láctico e o ácido acético os principais ácidos formados. Após o processo de fermentação ocorre a secagem ao sol. A ação conjunta desses dois processos, fermentação e secagem, é que confere as propriedades características do polvilho azedo.

A produção do polvilho azedo é um processo artesanal, sem controle, dessa forma, obtém-se um produto final sem uniformidade, apresentando uma grande variabilidade em suas características físicas, químicas e microbiológicas. Portanto, a uniformização do processo de produção e de suas características são essenciais para que o polvilho azedo ocupe um lugar de maior destaque no mercado.

Técnicas termoanalíticas, como a termogravimetria (TG), a termogravimetria derivada (DTG) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) têm sido amplamente utilizadas para explicar as transformações que ocorrem nas propriedades do amido frente às modificações, obtendo com estas análises informações a respeito da estabilidade térmica, entalpia de gelatinização e decomposição, e compreendê-las é fundamental para melhor prever as propriedades funcionais do amido. Outras técnicas instrumentais, como a microscopia de força atômica e a difratometria de raios X são utilizadas para detectar as modificações que podem ocorrer na estrutura dos grânulos de amido.

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo principal o estudo das propriedades térmicas, reológicas e estruturais de amido de mandioca frente às modificações realizadas por tratamento com soluções ácidas de ácido láctico, acético e com a mistura de ambos e submetidos a processos de secagem com e sem a presença da radiação UV, visando obter um produto com características semelhantes às do polvilho azedo.

## 1 CAPÍTULO 1- REVISÃO DA LITERATURA

### 1.1 AMIDO

O amido é produzido pelas plantas para o armazenamento de energia durante longos períodos. Em seguida da celulose, o amido é o carboidrato mais abundante em todo o mundo. É sintetizado na forma granular em organelas especiais, os amiloplastos. Os grânulos de amido encontram-se principalmente nas sementes, raízes e tubérculos, bem como em caules, folhas, frutos e até mesmo no pólen. Os grânulos podem ocorrer em todas as formas e tamanhos (esferas, elipsóide, polígono, plaquetas e túbulos irregulares). Eles têm diâmetro que vão de cerca de 0,1 a 200  $\mu\text{m}$ , dependendo da sua origem botânica (GALLANT *et al.*, 1992; TESTER; KARKALAS; QI, 2004; VAN DER BURG *et al.*, 2000).

A maioria das culturas agrícola de importância mundial produzem sementes ricas em amido. O amido compreende cerca de 70% do peso seco das sementes de cereais e fornece até 80% das calorias consumidas na dieta humana (HANNAH; JAMES, 2008).

O amido está presente como um macro-constituente em muitos alimentos e suas propriedades e interações com outros componentes, especialmente água e lipídeos, são de interesse para a indústria de alimentos e para a nutrição humana, já que fornece uma fonte direta de glicose, que é um substrato essencial no cérebro e nas células vermelhas do sangue para a geração de energia metabólica (PERRY *et al.*, 2007).

Um dos biopolímeros mais importantes, o amido contribui significativamente para as propriedades de textura de muitos alimentos e tem ampla aplicação industrial como espessante, estabilizante coloidal, geleificante, agente de volume e agente de retenção de água. É adicionado como um ingrediente funcional para muitos produtos como molhos, pudins, doces, produtos cárneos e uma variedade de produtos de baixo teor de gordura. As exigências para a funcionalidade pode variar de produto para produto. É geralmente adicionado aos produtos fluidos para aumentar a sua viscosidade e estabilidade e também em produtos semi sólidos para contribuir com sua estrutura (HERMANSSON; SVEGMARK, 1996; SINGH *et al.*, 2003).

Deste modo, este polissacarídeo desempenha importante papel no controle das características de um grande número de alimentos processados e com isso o interesse da indústria no desenvolvimento de novos produtos com características específicas e com valor agregado, resultou em muitos estudos das propriedades térmicas, reológicas e texturais de uma

ampla variedade de amidos. O conhecimento dessas propriedades é de extrema importância nas operações de processamento de alimentos.

Para facilitar a compreensão das propriedades e da reatividade das moléculas de amido, as ligações glicosídicas recebem uma numeração de 1 a 6, conforme é ilustrado na Figura 1:

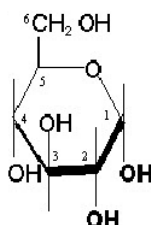


Figura 1: Molécula de glicose: unidade formadora do amido. Fonte: BENINCA (2008).

## 1.2 ESTRUTURA DO GRÂNULO

O conteúdo de umidade dos grânulos nativos de amido é normalmente cerca de 10%. Amilose e amilopectina compõem 98-99% do peso seco dos grânulos nativos, compreendendo o restante, pequenas quantidades de lipídeos e minerais. Os grânulos de amido variam no tamanho (a partir de 1 a 100 $\mu$ m de diâmetro) e forma (poligonal, esférico, lenticular), e pode variar muito no que diz à respeito ao conteúdo, à estrutura e à organização das moléculas de amilose e amilopectina, a estrutura ramificada da amilopectina e o grau de cristalinidade (LINDEBOOM; CHANG; TYLER, 2004).

### 1.2.1 Amilose e amilopectina

Amilose é definida como uma macromolécula linear constituída por resíduos de  $\alpha$ -D-glicopirranose ligadas entre si por ligações glicosídicas  $\alpha$ - 1,4 e ela pode conter de 350 a 1000 unidades de glicose em sua estrutura, com peso molecular no intervalo de  $10^5$ - $10^6$ . No entanto, a amilose pode apresentar pequenas ramificações, menos de 0,5% das ligações de glicose na amilose são  $\alpha$ - 1,6. Devido ao baixo grau de ramificação, as moléculas de amilose em solução, tendem a se orientar paralelamente, aproximando-se uma da outra o suficiente, para que pontes de hidrogênio se formem entre os polímeros adjacentes. Como resultado, a afinidade do polímero por água é reduzida, favorecendo a formação de pastas opacas e filmes resistentes

(BULÉON *et al.*, 1998; HOOVER, 2001; TESTER; KARKALAS; QI, 2004; ZOBEL, 1988). Na Figura 2 (a) é ilustrada a estrutura química da amilose, mostrando as ligações glicosídicas  $\alpha$ -1,4 entre as moléculas de glicose.

A amilopectina, representada na Figura 2 (b), é um polissacarídeo altamente ramificado e sua estrutura é constituída por resíduos de  $\alpha$ -D-glicopirranose unidas entre si por ligações glicosídicas  $\alpha$ -1,4 e com pontos de ramificações em  $\alpha$ -1,6 (5% das ligações), conforme é ilustrado na Figura 3. É um polímero muito maior do que a amilose, com peso molecular de aproximadamente  $10^8$ , podendo conter de 10 a 500 mil unidades de glicose, dessa forma, é uma das maiores moléculas biológicas. Sua estrutura ramificada, confere uma arquitetura molecular complexa que pode variar substancialmente entre os diferentes amidos em relação ao comprimento e posicionamento das ramificações (BULÉON *et al.*, 1998; HOOVER, 2001; TESTER; KARKALAS; QI, 2004; ZOBEL, 1988).

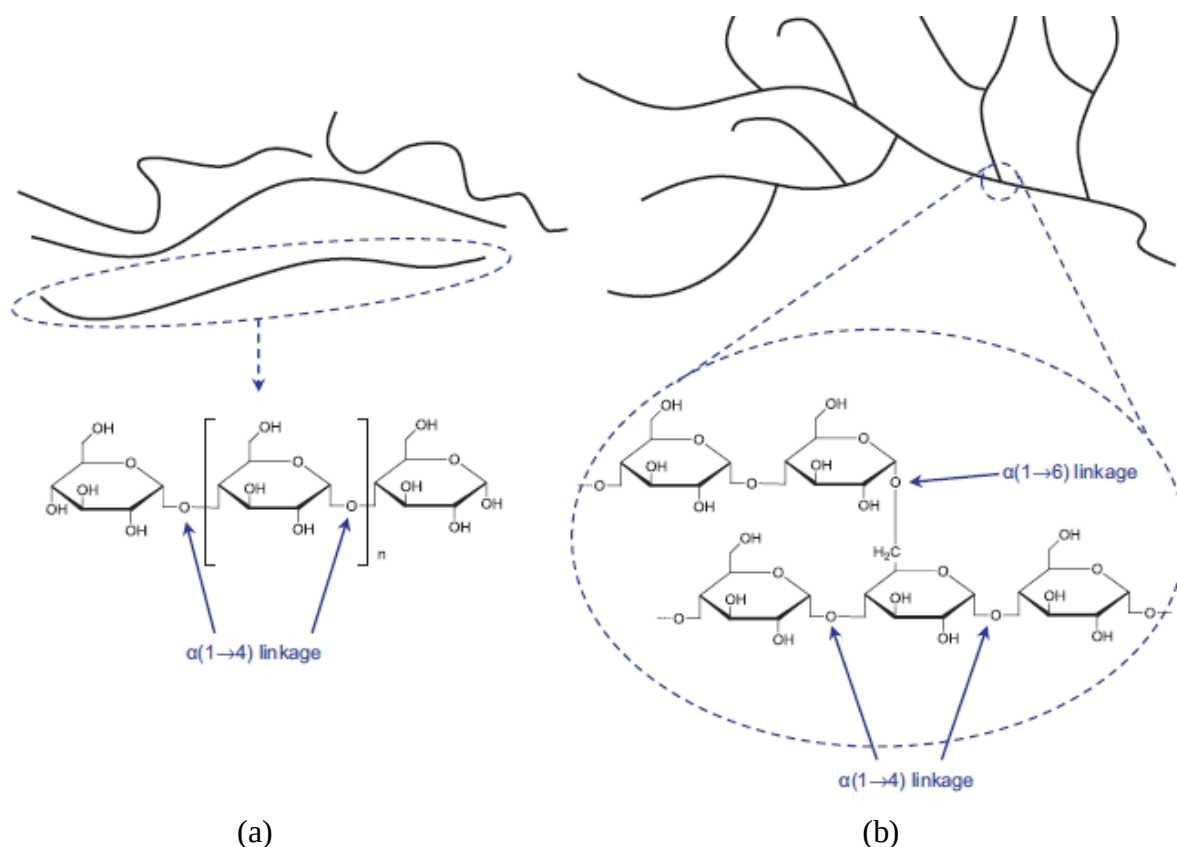


Figura 2: Estrutura química da amilose (a) e amilopectina (b). Fonte: XIE *et al.*, (2013).

A amilose e a amilopectina têm de fato propriedades diferentes. A amilose tem uma alta tendência a retrogradar e produzir géis duros e filmes fortes. A amilopectina dispersa em água, é mais estável e produz géis macios e filmes fracos (PÉREZ; BERTOFT, 2010).

### 1.3 PADRÕES DE CRISTALINIDADE

Amidos existem naturalmente na forma de grânulos discretos dentro das células da planta. Estes grânulos podem ser vistos como sistemas semi cristalinos. O carácter cristalino dos grânulos de amido comuns surge a partir da organização das moléculas de amilopectina, dentro dos grânulos, enquanto que amilose largamente compõe as regiões amorfas que são distribuídos de forma aleatória entre os aglomerados de amilopectina (BULÉON *et al.*, 1998; ZOBEL, 1988).

O grau de cristalinidade dos grânulos de amido nativo varia de cerca de 15% para os amidos com alto teor de amilose até 45-50% para os amidos cerosos (alto teor de amilopectina). E por isso, foram criados padrões de cristalinidade de acordo com a difração de raios X de amidos de diferentes fontes botânicas. Nos difratogramas, uma avaliação quantitativa das intensidades dos picos e do ângulo de difração  $2\theta$ , facilitam a interpretação dos gráficos e permitem a classificação de amidos. A região cristalina pode ser classificada em tipo A, B, C e V, através de difração de raios X (MARCON *et al.*, 2009; YONEMOTO; CALORI-DOMINGUES; FRANCO, 2008).

O tipo A é característico de amido de cereais, e apresenta picos fortes nos espaços interplanares 15, 17, 18 e  $23^\circ$  em  $2\theta$ . Já o tipo B é encontrado em amidos de tubérculos e raízes com picos principais em 5.6, 15, 17, 18 e  $23^\circ$  em  $2\theta$  e o C pode ser visto em amidos oriundos de tubérculos tropicais e leguminosas como a ervilha, com picos em 5.5, 15, 17, 22 e  $23^\circ$  em  $2\theta$  (MARCON *et al.*, 2009).

O padrão V é obtido quando um amido é recristalizado na presença de ácido graxo ou de álcool de cadeia longa. Esse padrão é atribuído a um amido complexo, no qual as cadeias de resíduos de glicose formam uma hélice de exterior hidrofílico e interior hidrofóbico, sendo a parte apolar um lipídio. Esta estrutura assemelha-se ao complexo de iodo-amido. Esse tipo é parcialmente resistente a digestão enzimática e pode ser encontrado em amido de arroz, aveia, milho e trigo (KUAKPETOON; WANG, 2006; GALLANT *et al.*, 1992).

Modificações na estrutura cristalina dos grânulos de amido podem influenciar nas suas propriedades funcionais, tais como inchamento do grânulo, desenrolamento e dissociação da dupla hélice, perda da birrefringência óptica e solubilidade do amido (SING *et al.*, 2003; YONEMOTO; CALORI-DOMINGUES; FRANCO, 2008).

## 1.4 PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS GRÂNULOS DE AMIDO

Uma dispersão de amido cozido é um sistema muito complexo. As suas propriedades não são governadas simplesmente pela composição do amido e as estruturas moleculares da amilose e amilopectina. Os processos que ocorrem durante o cozimento e a quantidade de água disponível são fatores determinantes nas características do produto final. As mudanças estruturais mais importantes que ocorrem são o inchaço dos grânulos durante a gelatinização e subsequente solubilização da amilose e amilopectina (HERMANSSON; SVEGMARK, 1996).

Compreender as etapas que ocorrem durante a gelatinização e retrogradação de um amido em particular, são passos fundamentais para melhor prever as propriedades funcionais do amido processado a partir do conhecimento da estrutura dos grânulos nativos (COPELAND, 2009).

### 1.4.1 Gelatinização

Gelatinização do amido é o colapso (ruptura) da ordem molecular dentro do grânulo de amido, quando este é aquecido na presença de umidade suficiente, ocorrendo alterações irreversíveis nas propriedades, tais como inchamento granular, perda na cristalinidade nativa, perda da birrefringência e solubilização do amido. Os grânulos absorvem água e incham e a organização cristalina é irreversivelmente perdida (RANDZIO; ORLOWSKA, 2005; TESTER; DEBON, 2000).

Quando a água entra no grânulo ela interage primeiramente com as regiões amorfas, e depois, com um certo grau de inchamento, ataca as regiões cristalinas. Moléculas de amilose começam a lixiviação dos grânulos que são rompidos sob cisalhamento e a viscosidade de pasta aumenta, atingindo um valor máximo, o qual corresponde ao ponto de inchamento, máximo mais os grânulos de amido ainda estão intactos. O valor máximo é seguido por uma diminuição da viscosidade de pasta, com a ruptura do grânulo e as moléculas de amido são dispersas na fase aquosa (COPELAND, 2009; HERMANSSON; SVEGMARK, 1996; RANDZIO; ORLOWSKA, 2005; TESTER; DEBON, 2000)

A gelatinização é uma importante propriedade funcional, onde a taxa e extensão de inchamento e desagregação são dependentes do tipo e da quantidade de amido, da composição (proporção de amilose e amilopectina, proteínas, enzimas, etc.), da estrutura molecular da amilopectina (comprimento da cadeia, grau de ramificação, peso molecular e estrutura do grânulo (proporção entre região cristalina e amorfa), da morfologia e a distribuição dos grânulos

de amido, do gradiente de temperatura e da força de cisalhamento. (COPELAND, 2009; KAUR; *et al.*, 2005; TESTER; MORRISON, 1990).

De acordo com Copeland (2009), a temperatura de gelatinização da maioria dos amidos está entre 60-80°C e em geral, existe uma relação inversa entre o teor de amilose e a temperatura de gelatinização e a viscosidade de pico.

As técnicas termoanalíticas normalmente são utilizadas na análise de gelatinização de amido, tendo muitos estudos na literatura à respeito, sendo que o conhecimento dessa propriedade é de extrema importância, já que fornece informações sobre as temperaturas de início e término do processo e a energia requerida para que ele ocorra.

#### 1.4.2 Retrogradação

Retrogradação do amido é um termo usado para as mudanças que ocorrem no amido gelatinizado, durante o resfriamento, que passa de um estado inicialmente amorfo para um estado mais ordenado ou cristalino, retornando à sua condição inicial de insolubilidade em água fria. Isto ocorre porque as pastas ou géis de amido gelatinizado não estão em equilíbrio termodinâmico. As alterações que os géis de amido sofrem se manifestam aparentemente por diferentes processos. A mudança de propriedades reológicas, é evidenciado pelo aumento firmeza ou rigidez (GUDMUNDSSON, 1994; ZAMBRANCO; CAMARGO, 2001).

Considera-se que a retrogradação se origina da tendência das moléculas ou grupos de moléculas, de amido dissolvido, se unirem umas às outras através de pontes de hidrogênio, dando formação à partículas de maior tamanho, uma tentativa de cristalização de moléculas grandes e pesadas que, por essa razão, precipitam (CEREDA *et al.*, 2002). Perda da capacidade de retenção de água e recuperação de cristalinidade são evidenciadas na retrogradação e exercem uma grande influência sobre a textura, levando à uma diminuição na aceitabilidade de muitos produtos alimentícios que contém amidos (GUDMUNDSSON, 1994).

É um processo contínuo que ocorre ao longo de um período prolongado. O processo de retrogradação da amilose ocorre em alguns minutos à horas, já da amilopectina durante horas ou dias, dependendo da capacidade das cadeias ramificadas em formar ligações. A retrogradação da amilose em alimentos processados é considerada importante para as propriedades relacionadas com a aderência, capacidade de absorção de água e coeficiente de digestibilidade, enquanto a retrogradação da amilopectina é provavelmente um fator determinante no envelhecimento de pães e bolos (COPELAND, 2009).

O conteúdo de amilose foi descrito como sendo um dos fatores que influenciam a retrogradação do amido. Uma maior proporção de amilose tem sido tradicionalmente ligada como uma maior tendência a retrogradar nos amidos, mas a amilopectina, materiais intermediários, tamanho e forma dos grânulos e fonte botânica, também tem um papel importante na retrogradação durante armazenamento refrigerado (SING *et al.*, 2003).

## 1.5 AMIDOS MODIFICADOS

Amido nativo é um bom agente de textura e estabilizante em sistemas alimentares, mas as limitações tais como a baixa resistência ao cisalhamento, a resistência térmica e a elevada tendência a retrogradar, limitam sua utilização na indústria alimentícia. Variando grandemente em forma e funcionalidade entre e dentro de espécies botânicas, e até mesmo a partir do mesmo cultivar, cultivado em diferentes condições, fornecendo dessa forma amidos com diversas propriedades. Como resultado, amidos modificados são amplamente utilizados para superar a variabilidade de amidos nativos e sua falta de versatilidade em ampla gama de condições de processamento (SING; KAUR; McCARTHY, 2007; COPELAND *et al.*, 2009; CHEN; SHEN; YEH, 2010; CAVALLINI; FRANCO, 2010).

Estas modificações envolvem o tratamento do grânulo de amido por processos químicos, físicos e enzimáticos, a fim de provocar a ruptura de algumas ou de todas as moléculas de amido, enfraquecendo-os e assim diminuindo sua capacidade de inchamento e retenção de água. Isto resulta num abaixamento da viscosidade da solução final com concentrações mais altas de amido disperso (AGGARWAL; DOLLIMORE, 1998).

Os processos de modificações de amido e seus derivados têm atraído considerável atenção por causa de várias aplicações práticas e seu potencial uso na indústria alimentícia e nas demais indústrias (papel, têxtil, produtos farmacêuticos, etc.) (LAWAL *et al.*, 2005).

Modificação do amido foi realizada para superar as deficiências dos amidos nativos e aumentar suas aplicações industriais. Os amidos nativos quando cozidos podem facilmente retrogradar e existe uma forte tendência da pasta sofrer sinérese. Portanto, a modificação de amido não só diminui a retrogradação, a gelificação e a tendência da pasta sofrer sinérese, mas também melhora a claridade, brilho, e textura do gel formado (BeMILLER, 1997).

A modificação de amidos trouxe uma evolução de novas tecnologias de processamento e tendências de mercado. Estes derivados altamente funcionais foram feitos sob medida para criar vantagem competitiva em um novo produto, diminuir custos de produção, prolongar a vida útil

e garantir a consistência do produto, dessa forma, torna o amido relevante em todas as fases do ciclo de produção e vida útil de um produto que o contenha. Modificação do amido é um processo contínuo, pois há inúmeras possibilidades de aplicação. Há um enorme mercado para as muitas novas propriedades funcionais que as modificações oferecem (KAUR, 2012).

Ao longo das últimas décadas, o amido tem sido modificado por vários métodos para garantir a funcionalidade adequada para as várias aplicações industriais. Basicamente, existem quatro tipos de modificações: química, física, enzimática e genética (KAUR, 2012). Um número de artigos de revisão (BeMILLER, 1997; JOBLING, 2004; THARANATHAN, 2005) sobre o tema da modificação de amido estão disponíveis.

## 1.6 MODIFICAÇÃO ÁCIDA DO AMIDO

Tem sido aplicada para melhorar as propriedades físico-químicas do amido, particularmente nas indústrias do setor alimentício, onde eles são utilizados em doces e gomas. A modificação com ácido permite que o amido seja utilizado em uma maior concentração de sólidos e fornece gomas ou géis com textura mais curta e propriedades flexíveis (WANG; TRUONG; WANG, 2003; JAYAKODY; HOOVER, 2002; WANG; WANG, 2001).

Modificação ácida provoca a degradação do amido sem danificar o tamanho e estrutura do grânulo, apesar de algumas mudanças na superfície morfológica serem observadas. Propriedades físico-químicas básicas como cristalinidade, viscosidade, poder de inchamento, solubilidade e propriedades térmicas são portanto alteradas. O ácido ataca preferencialmente as regiões amorfas, levando a um aumento na cristalinidade relativa do amido e em seguida, ataca as regiões mais cristalinas, em um ritmo mais lento (DUTTA *et al.*, 2011; LAWAL *et al.*, 2005).

Na hidrólise ácida, o íon hidrônio ( $H_3O^+$ ) realiza um ataque eletrofílico no átomo de oxigênio da ligação glicosídica  $\alpha(1-4)$  (Fig. 3 A). Na próxima etapa, o elétron de uma das ligações carbono-oxigênio passa para o átomo de oxigênio (Fig. 3 B) para gerar um carbocátion de alta energia intermediária (Fig. 3 C). O carbocátion é um ácido de Lewis, de modo que subsequente reage com água (Fig. 3 D), uma base de Lewis, o que leva à regeneração de um grupo hidroxilo (Fig. 3 E). As propriedades físico-químicas dos amidos atacados pelo ácido variam de acordo com sua origem e as condições de modificação. A modificação ácida aumenta a temperatura e a endoterma de gelatinização do amido. Força do gel e a solubilidade dos amidos também são aumentadas após as alterações ocasionadas pelo ácido (WANG; TRUONG; WANG, 2003; JAYAKODY; HOOVER, 2002; WANG; WANG, 2001; HOOVER, 2000).

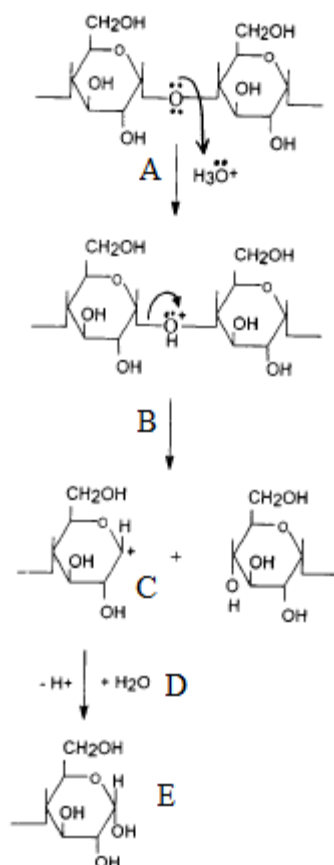


Figura 3: Mecanismo da hidrólise ácida do amido. Fonte: HOOVER (2000).

## 1.7 IRRADIAÇÃO ULTRAVIOLETA EM AMIDOS

O tratamento do amido com luz UV, tem sido relatado por provocar alterações em suas propriedades funcionais, tais como um aumento na capacidade de retenção de água e na solubilidade, bem como uma diminuição na viscosidade de pasta (BERTOLINI *et al.*, 2000; PLATA-OVIEDO; CAMARGO, 1998; BHAT; KARIM, 2009; FIEDOROWICZ *et al.*, 1999). Em particular, o amido de mandioca, previamente acidificado com ácido láctico e posteriormente tratado com luz solar natural ou artificial (lâmpadas de irradiação UV), observa-se essas alterações (BERTOLINI *et al.*, 2000; PLATA-OVIEDO; CAMARGO, 1998).

No entanto, a luz solar ou irradiação UV, parecem não alterar a estrutura cristalina do amido, e a entalpia de gelatinização permanece essencialmente inalterada (MESTRES; ROUAU, 1997; FIEDOROWICZ *et al.*, 1999; BHAT; KARIM, 2009).

A fotodegradação do amido resulta em quebras das ligações glicosídicas, com o encurtamento da cadeia de amilose e a desramificação da cadeia de amilopectina, por meio da formação de radicais livres. Alguns estudos sugerem que os radicais livres produzidos por

irradiação UV são idênticos aos produzidos durante os tratamentos térmicos (BHAT; KARIM, 2009; SRIBURI; HILL; BARCLAY, 1999; BERTOLINI *et al.*, 2000).

De acordo com o comprimento de onda, a irradiação UV pode ser classificada em três tipos: UVA (315-400nm), UVB (280-315nm) e UVC (100-280nm) (WHO, 1994).

## 1.8 AMIDO DE MANDIOCA

A mandioca (*Manihot esculenta*, Crantz) pertence da família *Euporbiaceae* e é originária da América do Sul. É uma cultura tropical e seu centro de origem é considerada a região amazônica. Já foi cultivada pelas populações indígenas sul-americanas, com a chegada dos europeus ao país foi disseminada para outros continentes (DEMIATE; KOTOVICZ, 2011; CEREDA, *et al.*, 2002; CARVALHO *et al.*, 1996).

É uma importante fonte de amido na dieta humana, especialmente em regiões tropicais do mundo, razão pela qual está ausente da relação de plantas cultivadas na maioria dos países industrializados. Além do seu baixo custo de produção, o amido de mandioca possui alto pico de viscosidade, baixo *setback*, alta clareza e transparência da pasta, e um sabor suave (PERONI; ROCHA; FRANCO, 2006).

O Brasil sempre foi um produtor de mandioca de liderança no mundo e as raízes são usadas na alimentação humana (*in natura* e matéria prima para diversos produtos) e animal, produzidos principalmente em pequenas propriedades, sendo muito importante como um alimento básico para algumas comunidades rurais. Com uma produção de 25 milhões de toneladas de mandioca, o Brasil, ocupa a segunda posição no ranking mundial, sendo superado apenas pela Nigéria, com uma produção de 52 milhões de toneladas. Indonésia (23 milhões ton.), Tailândia (22 milhões ton.) e República Democrática do Congo (15 milhões ton.) seguem nas 3ª, 4ª e 5ª posições, respectivamente, do ranking divulgado pela FAOSTAT, 2011.

A raiz de mandioca é utilizada em vários produtos industriais, tais como: fécula, farinha, polvilho azedo, chips, etc. O derivado industrial de mandioca com maior potencial de comercialização é a fécula, que representa em torno de 30% do mercado brasileiro de amido e é a segunda matéria-prima mundial para amido, após o milho e antes do trigo e da batata (VILPOUX, 2006).

O uso de amido de mandioca na indústria brasileira tem aumentado nos últimos anos, porque o processo de extração desse amido é mais simples e mais barato do que a do amido de milho. Além disso, possui propriedades exclusivas de espessamento, alta pureza, e capacidade

de formar pastas viscosas com baixo grau de opacidade e sabor neutro. Contudo, infelizmente, apresenta funcionalidade única e baixo valor agregado, assim, muitas vezes são feitas modificações químicas e físicas para superar esses problemas e expandir o seu uso (CHEN *et al.*, 2011; FERRINI *et al.*, 2008).

No Brasil, a produção de amido de mandioca se concentra nos estados do Paraná e Mato Grosso do Sul, com algumas indústrias também em São Paulo, Santa Catarina, Pará, Bahia e Goiás (FELIPE; ALVES, 2012).

### 1.9 POLVILHO AZEDO

Polvilho azedo (amido de mandioca fermentado) é um produto típico de alguns países da América do Sul (Brasil e Colômbia), naturalmente fermentado durante 15 a 40 dias e seco ao sol. Esta modificação tem uma característica muito interessante, como uma grande capacidade de expansão e, por consequência, elevada capacidade de capturar os gases e para expandir durante o cozimento, diferentes das do polvilho doce do qual o originou, sendo capaz de ser utilizado em produtos de panificação, sendo base para biscoitos ou massa de pão de queijo, típico de alguns estados do Brasil (WESTBY; CEREDA, 1994; PEREIRA *et al.*, 1999).

A fermentação natural confere ao polvilho azedo, ao se formular um biscoito, a capacidade de crescer durante a cocção como se na formulação existisse um agente de aeração, obtendo-se um produto com estrutura alveolar, pouco densa e crocante. Por tal motivo, este amido é usado no preparo de produtos panificáveis de aparência expandida, como o biscoito de polvilho e o pão de queijo. Esta propriedade de expansão é uma das características mais relevantes do produto. (PEREIRA *et al.*, 1999; DEMIATE *et al.*, 2000; FRANCO *et al.*, 2002).

A fermentação natural do amido da mandioca envolve essencialmente a microbiota láctica, e o ácido láctico produzido tem um papel importante nas características do polvilho azedo. No entanto, apenas a acidificação do amido não é suficiente para aumentar a expansão durante o cozimento. A fécula de mandioca impregnada com ácido láctico é então exposta ao sol em processo de tratamento e secagem naturais. A reação é fotoquímica e envolve os dois componentes (fécula + ácido láctico) e a radiação ultravioleta solar. Dessa forma, a reação fotoquímica envolvendo o amido e a presença dos grupos carboxilatos têm sido sugeridas para explicar a grande capacidade de expansão deste amido fermentado (DEMIATE *et al.*, 2000; CARVALHO *et al.*, 1996; CEREDA *et al.*, 2002).

Por se tratar de um produto artesanal, com uma fermentação natural de duração variável e secagem ao sol, é de se esperar que o polvilho azedo apresente uma grande

variabilidade em suas características físicas, químicas e microbiológicas, dificultando assim sua uniformidade, mesmo em lotes da mesma origem, ocorrendo, até mesmo, problemas de controle de higiene que interferem no produto final. Sua caracterização é muito importante para tentar entender melhor os principais problemas ligados aos processos de produção e a potencialidade do uso alimentar (CEREDA *et al.*, 2002).

Diante dos fatos, para que o polvilho azedo possa ter seus parâmetros de qualidade padronizados, e dessa forma ocupar um espaço maior no mercado, é necessário uniformizar e padronizar as etapas de produção, dando ênfase à higiene no processo. Com tudo, a secagem artificial é uma ótima alternativa para regularizar estes problemas e tornar o polvilho um produto comercial confiável e seguro.

Fermentação e secagem ao sol do amido de mandioca alteram suas propriedades reológicas, diminuindo a viscosidade da pasta e aumentando a capacidade de expansão durante o cozimento (BERTOLINI; MESTRES; COLONNA, 2000).

Amido de mandioca fermentado, polvilho azedo, é de grande interesse pela indústria. Por esse motivo, existem vários estudos para o desenvolvimento de um amido modificado com essas características com a intenção de substituir o processo de produção do polvilho azedo, o qual despense alto custo com mão de obra e problemas com contaminação física e química. Extensos trabalhos têm sido realizados para desenvolver uma melhor compreensão da capacidade de panificação do polvilho azedo. A maioria dos estudos é focada sobre os efeitos da fermentação e secagem ao sol nas propriedades físico- químicas e nas propriedades de cozimento do amido.

De acordo com Plata-Oviedo (1998), a ação combinada entre ácido láctico e radiação ultravioleta em fécula de mandioca substituem a fermentação e a secagem solar, sendo esses fatores descritos como essenciais para que o polvilho azedo apresente propriedade de expansão.

Mestres *et al.* (2000) estudaram a influência da acidificação com ácido láctico 0,24 mol L<sup>-1</sup> e da radiação UV nas propriedades reológicas de amidos de mandioca e milho.

Marcon *et al.* (2009) estudaram as propriedades de expansão do polvilho azedo simulando a fermentação em escala laboratorial ao adicionar um volume de água em uma massa definida de amido, após a fermentação, o fermentado foi seco de duas formas distintas, ao sol e em estufa com circulação de ar. Tal estudo obteve resultados referente à caracterização físico-química, densidade absoluta, capacidade de expansão, volume específico, viscosidade intrínseca, solubilidade, cristalinidade relativa e propriedades térmicas.

Vatanasuchart *et al.* (2003), estudaram o efeito de diferentes irradiações UV (UVA, UVB e UVC) na propriedade de expansão de amido de mandioca acidificado com ácido láctico 1%.

Franco *et al.* (2010), avaliaram o efeito do ácido láctico e irradiação UV sobre as características físico-químicas e estruturais de amido de mandioca e de milho, sendo que apenas o amido de mandioca apresentou capacidade de expansão durante o cozimento.

## 1.10 ANÁLISES TÉRMICAS

De acordo com Ionashiro (2005), por definição, a análise térmica é o termo aplicado a um grupo de técnicas, nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura ou tempo, enquanto a mesma é submetida a uma programação controlada de temperatura.

Estas técnicas permitem obter informações a respeito a: variação de massa, estabilidade térmica; água livre e; água ligada; pureza, ponto de fusão, ponto de ebulição, calores de transição, calores específicos, diagramas de fase, cinética da reação, transições vítreas, etc. (IONASHIRO, 2005).

Nas últimas duas décadas houve uma crescente difusão dos métodos térmicos, que possuem uma ampla utilização em investigações científicas, principalmente em pesquisas que estudam o fenômeno do tratamento térmico em alimentos, em particular o estudo do comportamento de amidos (BENINCA, 2008; SCHINITZLER *et al.*, 2004).

Destas técnicas, as mais amplamente difundidas e utilizadas são a termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG), a análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) (IONASHIRO, 2005), sendo que no presente trabalho fez-se o uso das técnicas de TG/DTG e DSC.

### 1.10.1 Termogravimetria (TG)/ Termogravimetria Derivada (DTG)

Termogravimetria é uma técnica na qual há o registro contínuo da variação de massa de uma substância, colocada em uma atmosfera controlada, em função da temperatura (aquecimento ou resfriamento) ou do tempo, enquanto esta substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (BENINCA, 2008; IONASHIRO, 2005; WENDLANT, 1986).

As termobalanças, equipamentos utilizados na termogravimetria, são instrumentos que permitem a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, a medida que ela é aquecida ou resfriada. Os componentes fundamentais das termobalanças modernas são: balança registradora, forno, suporte de amostra e sensor de temperatura, programador da temperatura do forno, sistema registrador e controle da atmosfera do forno (IONASHIRO, 2005). A seguir, na Figura 4, está representado um diagrama de um equipamento de termogravimetria genérico, representando as partes principais.

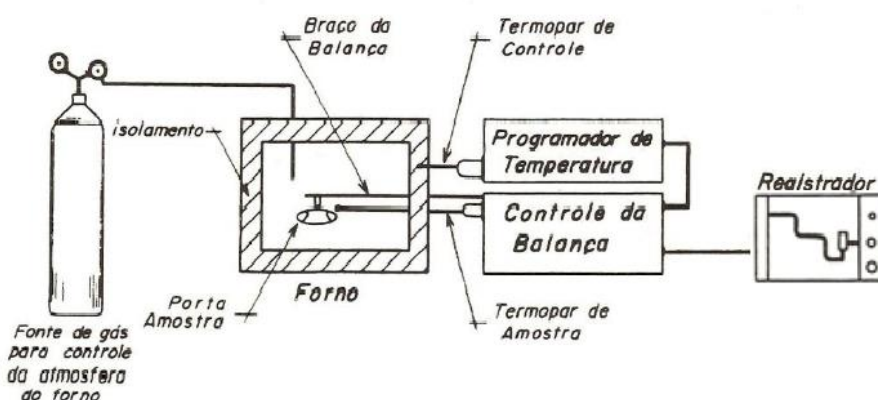


Figura 4: Esquema representativo dos principais componentes de uma termobalança. Fonte: IONASHIRO (2005).

As curvas de variação de massa (em geral perda, mais raramente ganho de massa), fornecem graficamente degraus correspondentes às variações de massa em função do tempo e/ou temperatura e, através da curva é possível tirar conclusões quanto à estequiometria, estabilidade térmica, composição, estabilidade de compostos intermediários e composição do produto final (IONASHIRO, 2005; WENDLANT, 1986).

A termogravimetria derivada (DTG), é um recurso matemático, onde a derivada da variação de massa em relação ao tempo ( $dm/dt$ ) é registrada em função da temperatura ou tempo. Portanto neste método são obtidas curvas que correspondem à derivada primeira da curva TG e nos quais os degraus são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra (IONASHIRO, 2005; WENDLANT, 1986).

A seguir, na Figura 5 está representada uma curva genérica de TG e sua correspondente DTG.

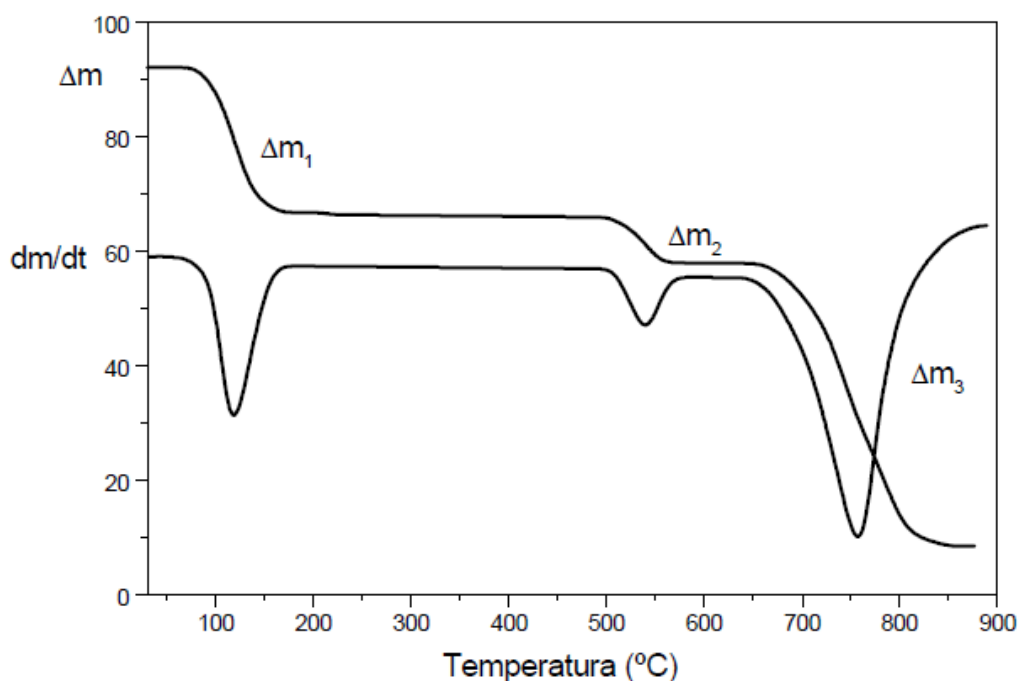


Figura 5: Representação das curvas TG e DTG. Fonte: IONASHIRO (2005).

As curvas de DTG apresentam algumas vantagens comparadas às curvas TG, entre elas, as mais relevantes são:

- As curvas DTG indicam com exatidão, as temperaturas correspondentes ao início e ao instante em que a velocidade de reação é máxima;
- Os picos agudos permitem distinguir claramente uma sucessão de reações que muitas vezes não podem ser claramente distinguidas nas curvas de TG;
- As áreas dos picos correspondem exatamente à perda ou ganho de massa e podem ser utilizadas em determinações quantitativas, etc.

#### 1.10.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Calorimetria exploratória diferencial é a técnica termoanalítica na qual as variações de entalpia da amostra são monitoradas em relação a um material de referência termicamente inerte enquanto ambas são submetidas à uma programação controlada de temperatura (IONASHIRO, 2005; WENDLANT, 1986; BERNAL *et al.*, 2002).

O DSC permite determinações quantitativas, estando a área dos picos relacionada com a energia envolvida no processo, sendo utilizados padrões para calibração do equipamento (IONASHIRO, 2005).

Uma curva típica resultante de um experimento DSC para uma amostra genérica é representada na Figura 6. A forma desta curva pode ser afetada por fatores instrumentais (razão de aquecimento do forno, velocidade de registro, atmosfera do forno, geometria do suporte da amostra, sensibilidade da balança, composição do suporte de amostra) e por características da amostra (quantidade, solubilidade dos gases envolvidos, tamanho das partículas e calor de reação, empacotamento da amostra, natureza da amostra, condutividade térmica), assim como ocorre para as curvas TG, uma vez que se trata de técnicas de temperatura dinâmica (BERNAL *et al.*, 2002; IONASHIRO, 2005).

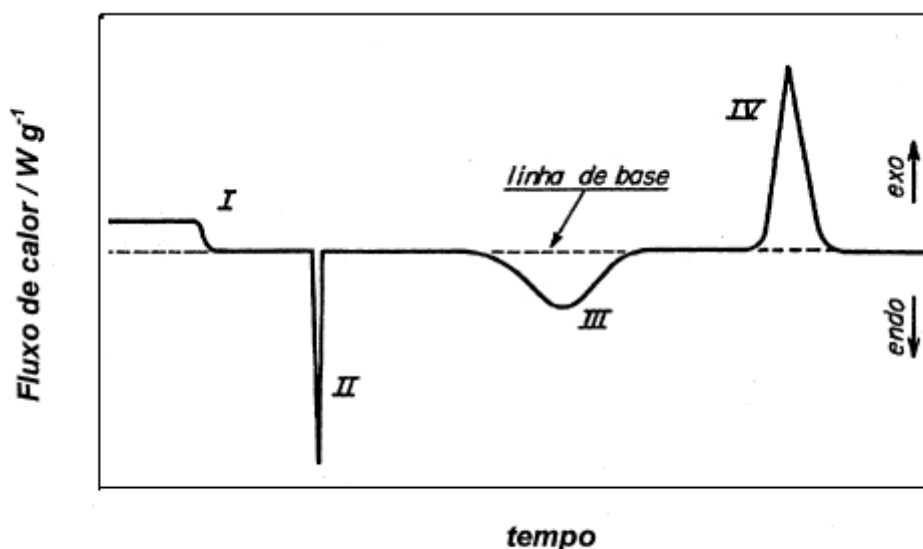


Figura 6: Curva genérica para um experimento DSC. I) mudança de linha de base sem pico; II e III) picos endotérmicos; IV) pico exotérmico. Fonte: BERNAL *et al.*, (2002).

Para a medida da entalpia de gelatinização ( $\Delta H_{\text{gel}}$ ), expressa em joules por grama de amido seco, as temperaturas de início- *onset* ( $T_o$ ), de pico ( $T_p$ ), e final ( $T_c$ ) são determinadas conforme é ilustrado na Figura 7.  $T_o$  é a temperatura em que a linha tangencial do lado de uma temperatura mais baixa do pico se cruza com a linha de base,  $T_p$  é a temperatura no extremo máximo do pico, e  $T_f$  é a temperatura em que a linha tangencial do lado da maior temperatura do pico se cruza com a linha de base. A  $\Delta H_{\text{gel}}$  é a área sob o pico limitado pela linha de base no gráfico (ALTAY; GUNASEKARAN, 2006).

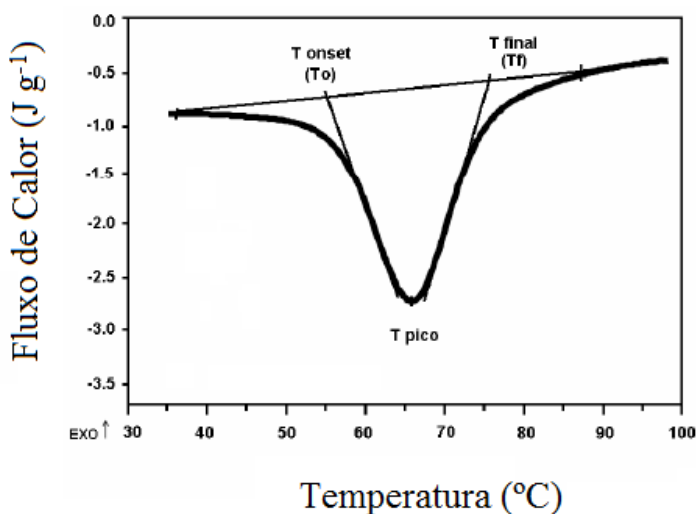


Figura 7: Representação esquemática das temperaturas de transição. Fonte: ALTAY; GUNASEKARAN (2006).

Nos últimos anos, a calorimetria exploratória diferencial vem sendo amplamente utilizada para o estudo do comportamento térmico de amidos. O estudo de propriedades térmicas pode auxiliar nos caminhos do processamento de amidos e também na exploração e entendimento da estrutura granular. Estudos com DSC têm demonstrado que a modificação altera as temperaturas de transição térmica (*onset*, pico e de conclusão) e a entalpia total ( $\Delta H_{\text{gel}}$ ) associado com a gelatinização (SINGH; KAUR; McCARTHY, 2007).

## 1.11 ANÁLISES ESTRUTURAIS

### 1.11.1 Microscopia de força atômica- método não contato (NC-AFM)

Microscopia tem desempenhado um papel importante no aumento da compreensão da estrutura dos grânulos de amidos modificados. Tem sido utilizada para detectar alterações estruturais provocadas por modificações químicas e físicas (SINGH; KAUR; McCARTHY, 2007).

A AFM gera as imagens topográficas dependendo da interação da ponteira (cantilever) da AFM e a superfície da amostra por meio do movimento relativo da ponta sobre a amostra. A ponteira é mantida a uma distância constante de alguns ângstrons da superfície da amostra, quando a fonte de laser interage por atração eletrônica entre esta e os átomos da superfície da

amostra. Controlada a frequência oscilatória acima da frequência de ressonância há possibilidade da detecção entre as interações das forças de Van der Waals e eletrostáticas com o escaneamento da superfície dos grânulos. Este método permite estudar as superfícies de materiais além dos alcances das microscopias eletrônica e óptica, pois fornece resolução quase a níveis atômicos (ZANETTE, 2010).

A microscopia de força atômica método não contato aplicada a análise de amidos possibilita o cálculo da rugosidade média das amostras bem como a determinação dos diâmetros médios dos grânulos. A Figura 8 mostra como é feito o cálculo desses parâmetros (BENINCA *et al.*, 2013, COLMAN; DEMIATE; SCHNITZLER, 2012).

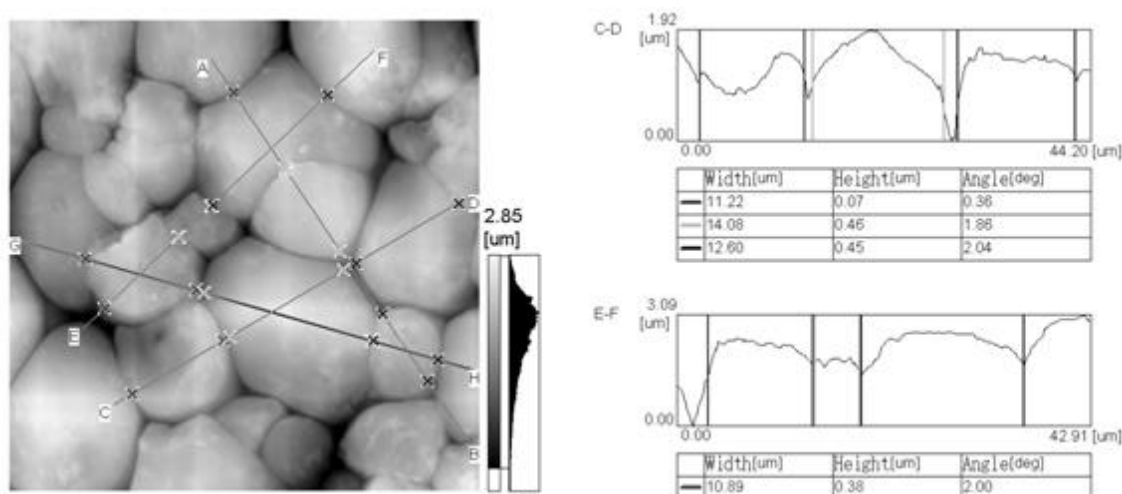


Figura 8: Parâmetros para cálculo de diâmetro e rugosidade média. Fonte: COLMAN, DEMIATE, SCHNITZLER (2012).

O diâmetro médio é calculado a partir dos perfis das microimagens, a rugosidade média é calculada pela integração das áreas superiores ao ponto mínimo determinado pelo perfil da microimagem. Os valores de diâmetro e rugosidade são determinados com auxílio do *software AFM- SPM-9600 Manager for Windows* (COLMAN; DEMIATE; SCHNITZLER, 2012).

#### 1.11.2 Difractometria de Raios X (XRD)

Quando um cristal é irradiado com raios X, estes raios se dividem e formam um padrão característico para cada estrutura cristalina. Tal técnica é empregada para estudar o caráter cristalino do amido (THOMAS; ATWELL, 1999).

Para a caracterização de materiais existem diversas técnicas, no entanto, para a determinação das fases cristalinas a técnica de difração de raios X é a mais indicada. Isto devido ao fato de que nos cristais, os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por

distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Os raios X são difratados por um cristal porque os elétrons dos seus átomos absorvem a radiação e então servem como fontes secundárias que reemitem radiações em todas as direções (ALBERS *et al.*, 2002; LEIVAS *et al.*, 2012).

Os grânulos de amido são formados por longas cadeias de polissacarídeos que se agregam por meio de pontes de hidrogênio, resultando em cristalinidade devido a amilopectina. Com base na cristalinidade, o amido pode ser classificado em padrões A, B, C e V através da difratometria de raios X (SALGADO *et al.*, 2005).

O grau de cristalinidade relativa é estimado quantitativamente, seguindo o método descrito na literatura. A Figura 9 demonstra os parâmetros utilizados para o cálculo da cristalinidade relativa (BENINCA<sup>a</sup> *et al.*, 2013; BENINCA<sup>b</sup> *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2009; COLMAN; DEMIATE; SCHNITZLER, 2012).

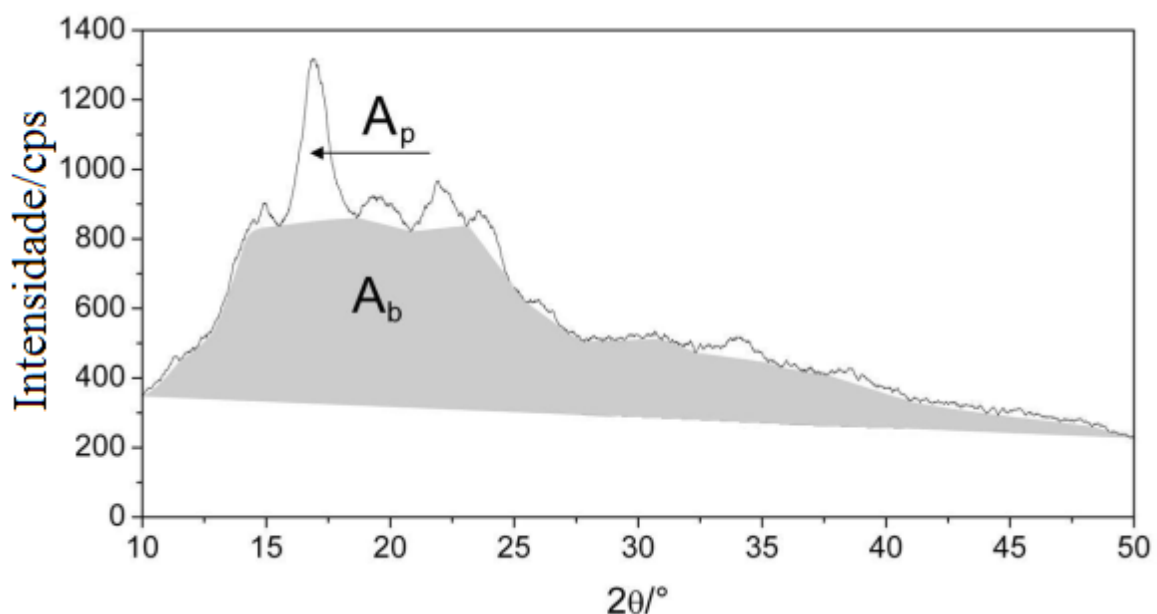


Figura 9: Parâmetros para cálculo do grau de cristalinidade. Fonte: COLMAN, DEMIATE; SCHNITZLER (2013).

A área acima da curva foi tomada como a parcela cristalina ( $A_p$ ), e a área mais baixa entre a curva e a linha de base foi tomada como a parcela amorfa ( $A_b$ ). A área do pico de difração superior e a área total de difração foram integradas. A equação para calcular o grau de cristalinidade relativa é a seguinte:

$$X_c = \frac{A_p}{(A_p + A_b)} \cdot 100 \quad (1)$$

Onde  $X_c$  refere-se ao grau de cristalinidade relativa,  $A_p$  é a área dos picos (parcela cristalina),  $A_b$  refere-se à área de base (parcela amorfa).

### 1.12 ANÁLISE DE VISCOSIDADE/ PROPRIEDADES DE PASTA (RVA)

O comportamento de gelatinização e os perfis de pasta de misturas de amido-água são geralmente monitoradas utilizando um equipamento *Rapid Visco Analyser* (RVA), que é um viscosímetro de aquecimento e de arrefecimento, que mede a resistência da amostra ao cisalhamento controlado. O RVA é utilizado pra simular o processamento de alimentos e relacionar funcionalidade à propriedades estruturais (COPELAND *et al.*, 2009).

O viscoamilograma, ilustrado na Figura 10, mostra o aumento da viscosidade até um máximo (pico), seguido de um decréscimo até atingir um valor mínimo, quando há a ruptura dos grânulos (denominado de quebra). A medida que a temperatura é diminuída, a viscosidade aumenta novamente, desde o mínimo até um valor final, que é referido como *setback*. O tempo de pico e a viscosidade de pico são indicativos da capacidade de ligação da água com o amido e da facilidade com que os grânulos são desintegrados, ao passo que valores mais elevados de setback são geralmente correlacionados com o teor de amilose do amido. O RVA fornece uma maneira conveniente de estudar os efeitos dos aditivos sobre a reologia de sistemas de amidos (TANG; COPELAND, 2007; KARIM; NORZIAH; SEOW, 2000)

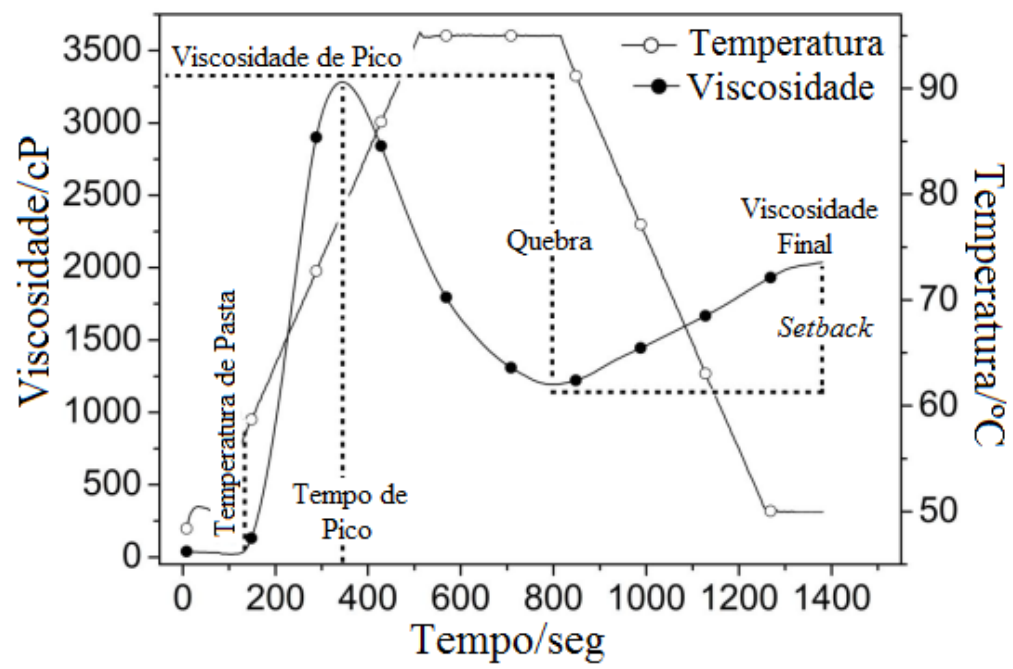


Figura 10: Parâmetros obtidos através das curvas RVA. Fonte: COLMAN, DEMIATE, SCHNITZLER (2012).

## REFERÊNCIAS

- AGGARWAL, P.; DOLLIMORE, D. The effect of chemical modification on starch studied using thermal analysis. **Thermochimica Acta**, v. 324, p. 1-8, 1998.
- ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B., BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, n. 305, p. 34-37, 2002.
- ALTAY, F.; GUNASEKARAN, S. Influence of drying temperature, water content, and heating rate on gelatinization of corn starches. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p.4235, 2006.
- BEMILLER, J. N. Starch modification: challenges and properties. **Starche/Stärke**, v.49, n.4, p. 31-127, 1997.
- BENINCA, C. **Emprego de técnicas termoanalíticas na análise de amidos nativos e quimicamente modificados de diferentes fontes botânicas**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) Universidade Estadual de Ponta Grossa, Paraná, 2008.
- BENINCA<sup>a</sup>, 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**, v. 111, p 2217-2222, 2013.
- BENINCA<sup>b</sup> C., COLMAN T. A. D., LACERDA L. G.,FILHO M. A. S. C., BANNACH G., SCHNITZLER E., The thermal, rheological and structural properties of cassava starch granules modified with hydrochloric acid at different temperatures, **Thermochimica Acta**, V. 552, p. 65-69, 2013.
- BERNAL,C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T.; CAVALHEIRO, E. T. G. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais – DSC **Química Nova**, v. 25, p. 849-855, 2002.
- BERTOLINI, A. C.; MESTRES, C.; COLONNA, P. Rheological Properties of Acidified and UV-Irradiated Starches. **Starch/Stärke**, v. 52, p. 340-344, 2000.
- BHAT, R.; KARIM, A.A. Impact of Radiation Processing on Starch. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 8, p.45-58, 2009.
- BULÉON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALL, S. Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal Biology Macromolecules**, v. 23, p. 85- 112, 1998.
- CARVALHO, E. P. de; CANHOS, V. P.; VILELA, E. R.; CARVALHO, H. P. de. Polvilho azedo: aspectos físicos, químicos e microbiológicos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 31, n. 2, p. 129- 137, 1996.

CAVALLINI, C. M.; FRANCO, C. M. L. Effect of acid-ethanol treatment followed by ball-milling on structural and physicochemical characteristics of cassava starch. **Starch/Stärke**, v.62, p. 236-245, 2010.

CEREDA, M. P.; **Propriedades gerais do amido**. São Paulo: Fundação Cargill, 13-240p (Culturas de Tuberculosas Amiláceas Latino Americanas) 2002.

CHEN, C.; SHEN, Y.; YEH, A. Physicochemical characteristics of media-milled corn starch. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 58, p. 9083–9091, 2010.

CHEN, Y.; HUANG, S.; TANG, Z.; CHEN, X.; ZHANG, Z. Structural changes of cassava starch granules hydrolyzed by a mixture of  $\alpha$ -amylase and glucoamylase. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, p. 272-275, 2011.

COLMAN, T. A. D., DEMIATEI. M., SCHNITZLER E. The effect of microwave radiation on some thermal, rheological and structural properties of cassava starch, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, doi:10.1007/s10973-012-2866-5, 2012.

COPELAND, L.; BLAZEK, J.; SALMAN, H.; TANG, M. C. Form and functionality of starch. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p.1527-1534, 2009.

DEMIATE, I. M.; DUPUY, N.; HUVENNE, J.P.; CEREDA, M.P.; WOSIACKI, G. Relationship between baking behavior of modified cassava starches and chemical structures determined by FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v.42, p. 149-158, 2000.

DEMIATE. I. M.; KOTOVICZ. V. Cassava starch in the Brazilian food industry. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 31, n. 2, 2011.

DUTTA, H.; PAUL, S.; KALITA, D.; MAHANTA, C. L. Effect of acid concentration and treatment time on acid–alcohol modified jackfruit seed starch properties. **Food Chemistry**, v.128, p. 284-291, 2011.

FAOSTAT. Food and agricultural commodities production. In: Food and Agriculture, 2011.

FELIPE, F.I.; ALVES, L.R.A. Produção é a menor em 7 anos, mas valor bruto da produção é o 2º maior da história. **Revista da ABAM**, ano II, n. 9. Disponível em: <<http://www.abam.com.br/revista/revista9/amidomovimentou.php>> Acesso em: 28/06/2012.

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.

FIEDOROWICZ, M.; TOMASICK, P.; LIM, S. T. Molecular distribution and pasting properties of UV irradiated corn starches. **Starch/Stärke**, v. 51, p.126-131, 1999.

FRANCO, C. M. L.; CABRAL, R. A. F.; TAVARES, D. Q. Structural and physicochemical characteristics of lintnerized native and sour cassava starches. **Starch/Stärke**, v. 54, p.469-475, 2002.

FRANCO, C. M. L.; OGAWA, C.; RABACHINI, T.; ROCHA, T. de S.; CEREDA, M. P.; JANE, J. L. Effect of Lactic Acid and UV Irradiation on the Cassava and Corn Starches. **Brazilian Archives of Biology and Technololy**, v.53, p. 443-454, 2010.

GALLANT, D. J.; BOUCHET, B.; BULÉON, A.; PÉREZ, S. Physical characteristics of starch granules and susceptibility to enzymatic degradation. **Europe Journal Clinical Nutrition**. v. 46, 1992.

GUDMUNDSSON, M. Retrogradation of starch and the role of its components. **Thermochimica Acta**, v. 246, p. 329-341, 1994.

HANNAH, L. C.; JAMES, M. The complexities of starch biosynthesis in cereal endosperms. **Current Opinion in Biotechnology**, v.19, p. 160-165, 2008.

HERMANSSON, A.M.; SVEGMARK, K. Developments in the understanding of starch functionality. **Trends in Food Science and Technology**, v. 7, p.345-353, 1996.

HOOVER, R. Acid-treated starches. **Food Review International**, v. 16, p. 369-392, 2000.

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

IONASHIRO M. **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz Ed, p. 10-44, 2005.

JAYAKODY, L.; HOOVER, R. The effect of lintnerization on cereal starch granules. **Food Research International**, v. 35, p. 665-680, 2002.

JOBLING, S. Improving starch for food and industrial applications. **Current Opinion in Plant Biology**, v. 7, p. 210-218, 2004.

KARIM, A. A.; NORZIAH, M. H.; SEOW, C.C. Methods for the study of starch retrogradation. **Food Chemistry**, v. 71, p. 9- 6, 2000.

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.

KAUR, L.; SINGH, J.; SINGH, N. Effect of cross-linking on some properties of potato starches. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, p.1945-1954, 2006.

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

LAWAL, L.S.; ADEBOWALE, K.O.; OGUNSANWO, B.M.; BARBA, L.L.; ILO, N.S. Oxidized and acid thinned starch derivatives of hybrid maize: functional characteristics, wide angle X-ray diffractometry and thermal properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 35, p. 71–79, 2005.

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/s 10973-012-2395-2.

LINDEBOOM, N.; CHANG, P.R.; TYLER, R.T. Analytical, biochemical and physicochemical aspects of starch granule size, with emphasis on small granule starches: a review. **Starch/Stärke**, v. 56, p. 89-99, 2004.

MARCON, M. J. A.; KURTZ, D. J.; RAGUZZONI, J. C.; DELGADILLO, I.; MARASCHIN, M.; SOLDI, V.; REGINATTO, V.; AMANTE, E. R. Expansion Properties of Sour Cassava Starch (*PolvilhoAzedo*): Variables Related to its Practical Application in Bakery. **Starch/Stärke**, v. 61, p. 716-726, 2009.

MESTRES, C.; BOUNGOU, O.; AKISSOE, N.; ZAKHIA, N. Comparison of the expansion ability of fermented maize and cassava starch during baking. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 80, p. 665-672, 2000.

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.

PEREIRA, J.; CIACCO, C. F.; VILELA, E. R.; TEIXEIRA, L. S. Féculas fermentadas na fabricação de biscoitos: estudo de fontes alternativas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.19, 1999.

PÉREZ, S.; BERTOFT, E. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. **Starch/ Stärke** v. 62, p. 389-420, 2010.

PERONI, F. H. G.; ROCHA, T.S.; FRANCO, C. M.L. Some, Structural and physicochemical characteristics of tuber and root starches. **Food Science and Technology International**, v. 12, p. 505–513, 2006.

PERRY, G. H.; DOMINY, N. J.; CLAW, K. G.; LEE, A. S.; FIEGLER, H.; REDON, R. Diet and evolution of human amylase gene copy number variation. **Nature Genetics**, v.39, p. 1256–1260, 2007.

PLATA-OVIEDO, M. S. V. **Secagem do amido fermentado de mandioca: modificação química relacionada com a propriedade de expansão e características físico-químicas**. 1998. 114f. Tese de doutorado em Tecnologia de Alimentos- Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

PLATA-OVIEDO, M. S.V.; CAMARGO, C. Effect of Acid Treatments and Drying Processes on Physico-chemical and Functional Properties of Cassava Starch. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 77, p.103-108, 1998.

RANDZIO, S. L.; ORLOWSKA, M. Simultaneous and in situ analysis of thermal and volumetric properties of starch gelatinization over wide pressure and temperature ranges. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 3045–3050, 2005.

SCHNITZLER, E.; KOBELNIK, M.; SOTELO, G. F. C.; BANNACH, G.; IONASHIRO, M. Thermoanalytical study of purine derivatives compounds. **Eclética Química**, v. 29, p. 71–78, 2004.

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

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

SRIBURI, P.; HILL, S. E.; BARCLAY, F. Depolymerisation of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 38, p. 2111–2218, 1999.

TANG, M.C.; COPELAND, L. Analysis of complexes between lipids and wheat starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, p. 80–85, 2007.

TESTER, R. F.; DEBON, S. J.J. Annealing of starch — a review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 27, p. 1–12, 2000.

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

TESTER, R.F.; MORRISON, W.R. Swelling and gelatinization of cereal starches. **Cereal Chemistry**, v. 67, p. 558–563, 1990.

THARANATHAN, R.N. Starch-value addition by modification. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.45, p. 371–384, 2005.

THOMAS, D. J.; ATWELL, W. A. **Starches**. Eagan Press Handbook Series. St. Paul, Minnesota, USA, 1999.

VAN DER BURGT, V. E. M.; BERGSMA, J.; BLEEKER, I. P.; MIJLAND, P. J. H. C.; KAMERLING, J. P.; VLIEGENHART, J. F.G. Structural studies on methylated starch granule. **Starch/ Stärke**, v.52, n 2–3, p. 40–43, 2000.

VATANASUCHART, N.; NAIVIKUL, O.; CHAROENREIN, S.; SRIROTH, K. Effects of Different UV Irradiations on Properties of Cassava Starch and Biscuit Expansion. **Kasetsart Journal Natural Science**, v.37, p. 334–344, 2003.

VILPOUX, O. A cadeia de mandioca no Brasil. Campo Grande: SEBRAE-MS, 82 p., 2006.  
WANG, L.; WANG, Y. Structures and physicochemical properties of acid-thinned corn, potato, and rice starches. **Starche/Stärke**, v. 53, p. 570–576, 2001.

WANG, Y.; TRUONG, V.; WANG, L. Structures and rheological properties of corn starches as affected by acid hydrolysis. **Carbohydrate Polymers**, v. 52, p. 327–333, 2003.

WENDLANDT, W. **Thermal Analysis**, Wiley Interscience publication, Ed.: 3, p.815, 1986.

WESTBY, A.; CEREDA, M.P. Production of fermented cassava starch (polvilho azedo). **Brazilian Tropical Science.**, v. 34, p. 203-210, 1994.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Ultraviolet Radiation**. Environmental Health Criteria160, Geneva, Switzerland, p. 352, 1994.

YONEMOTO, P. G.; CALORI-DOMINGUES, M. A.; FRANCO, C. L. M. Efeito de tamanho dos grânulos nas características estruturais e físico químicas de amido de trigo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 4, p. 761-771, 2008.

XIE, F.; POLLET, E.; HALLEY, P. J.; AVÉROUS, L. Starch-based nano-biocomposite. **Progress in Polymer Science**, In Press, 2013.

ZAMBRANCO, F.; CAMARGO, C. R. O. Amido de mandioca modificado comparado com substitutos de gordura comerciais. **Brazilian Journal of food technology**, v.4, p. 155- 161, 2001.

ZANETTE, S.I. **Introdução à Microscopia de Força Atômica**. Ed. livraria da física, p. 112, 2010.

ZHANG, L.; XIE, W.; ZHAO, X.; LIU, Y.; GAO, W. Study on the morphology, crystalline structure and thermal properties of yellow ginger starch acetates with different degrees of substitution. **Thermochimica Acta**, v. 495, p. 57–62, 2009

ZOBEL, H.F. Molecules to granules: a comprehensive starch review. **Starch/ Stärke**, v. 40, p. 44-50, 1988.

## **CAPÍTULO 2- PROPRIEDADES TÉRMICAS, REOLÓGICAS E ESTRUTURAIS DE AMIDO DE MANDIOCA ACIDIFICADO COM ÁCIDO LÁTICO E SECO SOB DIFERENTES CONDIÇÕES.**

### **Resumo**

Amido de mandioca comercial foi modificado com solução de ácido lático em diferentes concentrações (0,1; 0,2 e 0,5 mol L<sup>-1</sup>) e então submetido a diferentes processos de secagem (ao sol, em estufa e com lâmpada de luz ultravioleta), estabelecendo um tempo de 24 horas para cada um dos dois processos. As amostras foram mantidas em dessecador e analisadas por Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Viscoamilográficas (RVA), Difração de raios X em pó e microscopia de força atômica, pelo método não-contato (NC-AFM) e comparadas ao polvilho doce (amido de mandioca nativo) e ao polvilho azedo. O comportamento térmico das amostras apresentou bastante similaridade. Para o processo de gelatinização foram determinadas as temperaturas de início (T<sub>on</sub>), de pico (T<sub>p</sub>) e de conclusão (T<sub>c</sub>) e a entalpia de gelatinização. A viscosidade de pico diminuiu expressivamente, apresentando menores valores com a maior concentração do ácido (0,5 mol L<sup>-1</sup>) e seco em estufa. A rugosidade média e o diâmetro médio apresentaram bastante variação em seus valores. Já para a cristalinidade relativa, houve um aumento para todas as amostras quando comparadas com o amido nativo.

### **Palavras- chave**

Polvilho azedo, amido modificado, análise térmica, viscosidade; gelatinização.

## Abstract

Commercial cassava starch was modified with lactic acid solution at different concentrations (0.1, 0.2 and 0.5mol L<sup>-1</sup>) and then subjected to different drying methods (the sun, in an oven, and UV lamp), with a time of 24 hours for each of the two processes. The samples were kept in a desiccator and analysed by thermogravimetry and derivative thermogravimetry (TG/ DTG), differential scanning calorimetry (DSC), rapid visco analysis (RVA) and x-ray diffraction powder and atomic force microscopy, non-contact method (NC-AFM) and compared to native cassava starch and sour cassava starch (*polvilho azedo*). The thermal behaviour of the samples showed notable similarity. For the process of gelatinisation, the start (T<sub>on</sub>), peak (T<sub>p</sub>) and end (T<sub>c</sub>) temperatures and the gelatinisation enthalpy were determined. The peak viscosity significantly decreased, with lower values found for the sample with the highest acid concentration (0.5mol L<sup>-1</sup>) and which was dried in the oven. The average roughness and diameter showed considerable variation in values. As for the relative crystallinity, there was an increase for all samples when compared to native starch.

## Keywords

*Polvilho azedo*, modified starch, thermal analysis, viscosity, gelatinisation

## 1 INTRODUÇÃO

O amido é indiscutivelmente um dos biopolímeros mais ativamente investigados no mundo. É uma matéria-prima de várias origens botânicas e é a reserva de carboidrato mais importante em plantas. Ele é usado pelas indústrias de alimentos, papel, química, farmacêutica e têxtil, entre muitas outras aplicações. Este biopolímero é a principal fonte de carboidratos na dieta humana devido a sua abundância na natureza, onde ele está presente nas sementes, raízes e caules de plantas diferentes (LEIVAS *et al.*, 2012; LACERDA *et al.*, 2008).

Amidos são de grande valor para a indústria alimentar, mas possuem algumas limitações na forma nativa. Algumas dessas restrições são a insolubilidade em água fria e a baixa estabilidade ao congelamento e descongelamento, o que torna difícil a sua utilização. Assim, modificações de origem química, física e enzimática são realizadas no amido com o objetivo de ampliar sua aplicação (SING; KAUR; McCARTHY, 2007).

O tratamento ácido, uma das modificações químicas mais empregadas na indústria de alimentos, ocasiona principalmente a hidrólise das moléculas diminuindo o peso molecular do polímero, bem como o aumento do número de moléculas lineares menores que as moléculas de amilose do amido nativo. A hidrólise ácida ataca preferencialmente as regiões amorfas do grânulo, tornando dessa forma, o amido ácido modificado mais cristalino em comparação com o nativo. Contudo os tratamentos mais brandos mantém a estrutura cristalina do grânulo (AGGARWAL; DOLLIMORE, 1998; DUTTA *et al.*, 2011).

O polvilho azedo, um produto tipicamente brasileiro, é resultado da fermentação natural e de secagem ao sol, conjunto de fatores que geram danos aos grânulos, o que pode modificar sua capacidade de expansão. Durante a fermentação há a formação de alguns ácidos orgânicos, sendo o ácido lático e o acético os principais, os quais, em conjunto com a irradiação de luz UV, alteram as suas propriedades reológicas, diminuindo a viscosidade da pasta e aumentando a capacidade de expansão durante o cozimento.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito da acidificação com ácido láctico em diferentes concentrações (0,1; 0,2 e 0,5 mol L<sup>-1</sup>) e da incidência ou não de luz UV durante o processo de secagem (ao sol, em estufa e com lâmpada de luz ultravioleta) sobre as propriedades térmicas, estruturais e de pasta de amostras de amido de mandioca, a fim de se obter um produto com características semelhantes às do polvilho azedo.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Modificar o amido de mandioca comercial com diferentes concentrações de ácido láctico (0,1; 0,2 e 0,5mol L<sup>-1</sup>) e submeter a diferentes processos de secagem (ao sol, em estufa e com lâmpada de luz ultravioleta);
- Verificar o efeito da modificação nas propriedades térmicas;
- Estabelecer os parâmetros de gelatinização e as propriedades de pasta das amostras obtidas;
- Determinar o grau de cristalinidade bem como o diâmetro médio das partículas e a rugosidade média das amostras;

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MODIFICAÇÃO DO AMIDO

O amido de mandioca (polvilho doce) e o polvilho azedo, ambos da marca Zaeli, foram obtidos no mercado local da cidade de Ponta Grossa- Paraná. Amostras de 100 g do amido nativo foram dispersas em 200 mL da solução de ácido láctico  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ , a qual foi previamente padronizada com padrão primário biftalato de potássio, mantendo sob agitação por 1 hora e manteve-se a dispersão em repouso até completar um período de 24 horas à uma temperatura de  $20^{\circ}\text{C}$ . Decorrido o tempo, filtrou-se a dispersão em funil de Buncher com água em abundância para garantir que todo o resíduo de ácido láctico fosse eliminado. O filtrado foi então dividido, em 3 partes aproximadamente iguais, e colocadas em placas de Petri, onde cada parte foi submetida à um processo de secagem diferente (sol, estufa com circulação de ar à  $40^{\circ}\text{C}$  e com lâmpada de irradiação ultravioleta), estabelecendo um tempo de 24 horas para esta etapa. Finalizando a secagem as amostras foram moídas com pistilo e almofariz e peneiradas com peneira de 80 mesh e então acondicionadas em frascos plásticos devidamente identificados e mantidas em dessecador. Os procedimentos foram igualmente repetidos para as soluções 0,2 e  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido láctico.

Para a secagem com lâmpada de radiação ultravioleta (UV), foi desenvolvida uma caixa de madeira medindo  $30 \times 22 \times 33 \text{ cm}$  e revestida com papel alumínio para o calor não se dissipar e nela foi acoplada uma lâmpada germicida de radiação ultravioleta da marca Osram e modelo Puritec HNS S9W, como uma potência irradiada de 200/280nm, sendo, de acordo com a literatura (WHO, 1994), classificada como UV-C.

Para o método de secagem natural, à luz do sol, as placas de Petri foram dispostas em uma região das dependências do CTA, a qual possui as coordenadas geográficas de  $25^{\circ}5'23''\text{S}$   $50^{\circ}6'23''\text{W}$ , e de acordo com o SIMEPAR a incidência de radiação UV durante o período em que foi realizada a secagem das amostras (primeira quinzena de novembro de 2012), foi de moderada à alta. Já para a secagem em estufa, foi utilizada uma estufa de circulação forçada de ar da marca Tecnal TE-394/1 (Piaracicaba, SP, Brasil) à uma temperatura de  $40^{\circ}\text{C}$ .

### 3.2 TERMOGRAVIMETRIA (TG) E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG)

As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas com o sistema de análise térmica TGA-50 (*Shimadzu, Japão*), onde as amostras foram aquecidas de 30 °C até 650 °C, usando cadinho de alumina aberto com aproximadamente 6,0 mg de cada amostra sob um fluxo de ar comprimido com vazão de 150 mL min<sup>-1</sup>, a uma razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. Todas as percentagens de perda de massa foram determinadas utilizando o *software* de análise de dados TA-60 WS. A termogravimetria derivada (DTG) foi determinada com o mesmo *software* auxiliando na determinação das temperaturas de perda de massa.

### 3.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

As curvas DSC foram obtidas em um equipamento DSC-Q200 (*TA-Instruments, EUA*), o qual foi previamente calibrado com índio de alto grau de pureza de 99,99%,  $p_f = 156,6$  °C,  $\Delta H = 28,56$  J g<sup>-1</sup>. Para registrar a entalpia e as temperaturas do processo de gelatinização, foram utilizados os seguintes parâmetros: fluxo de ar de 50 mL min<sup>-1</sup>, razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, a faixa de aquecimento foi de 20 a 100°C, foram pesadas cerca de 2,5 mg de amido, que foi misturado com água deionizada em uma proporção de 4:1 (água:amido, m/m) e a mistura foi mantida em repouso durante 60 minutos, a fim de equilibrar o teor de umidade e intumescimento do grânulo. A realização da análise foi dada com cadinhos de alumínio hermeticamente fechados.

### 3.4 PROPRIEDADES DE PASTA (RVA)

As propriedades de pasta das amostras foram determinadas utilizando o equipamento RVA-4 (*Newport Scientific, Austrália*). Uma dispersão de 8% (m/m) de amido em base seca em 28 g de massa total, foi exposta a um ciclo de aquecimento e resfriamento controlado sob agitação circular constante. O programa de aquecimento e resfriamento seguiu os seguintes parâmetros: foi mantida a temperatura de 50 °C por dois minutos, seguido do aquecimento até 95°C a uma razão de aquecimento de 6 °C min<sup>-1</sup>, a temperatura foi mantida a 95 °C durante cinco minutos, em seguida a amostra foi arrefecida a 50 °C a 6 °C min<sup>-1</sup> ao fim do ciclo a temperatura foi mantida a 50 °C por dois minutos.

### 3.5 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA- MÉTODO NÃO CONTATO (NC-AFM).

As micro imagens de cada amostra foram obtidas com o Microscópio de Força Atômica SPM-9600 (*Shimadzu, Japão*), segundo o método não contato (NC-AFM). A técnica permitiu observar a superfície dos amidos estudados, e também possibilitou o cálculo do diâmetro médio e da rugosidade média das partículas.

Cerca de 1 grama do amido foi compactado formando uma pastilha e em seguida foi analisada pelo equipamento, gerando as imagens, as quais foram observadas com o auxílio do software SPM Manager versão 3.03 for Windows.

### 3.6 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Com o intuito de caracterizar a cristalinidade dos grânulos de amido, foi utilizada a técnica de difratometria de raios X método pó, onde os difratogramas foram obtidos usando um difratômetro de raios X Ultima IV (*Rigaku, Japão*), empregando 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  $5^\circ$  a  $50^\circ$  ( $2\theta$ ), a velocidade de escaneamento de  $8^\circ\text{min}^{-1}$ , a um passo de  $0,06^\circ$ .

### 3.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Todas as análises descritas (exceto TG/DTG) foram feitas em triplicata. Análise de variância (ANOVA) e teste de *Tukey* foram utilizados para comparar médias das amostras ao nível de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ) utilizando o *software* SASM-Agri.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 TERMOGRAVIMETRIA (TG) E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG).

As Figuras 1 (A, B, C e D) mostram as curvas TG/DTG, bastante semelhante para todas as amostras analisadas, com três perdas de massa. A primeira perda de massa, a qual variou de 8,81 a 10,83%, corresponde à desidratação. Os compostos depois de desidratados demonstram estabilidade até 283 °C, para a amostra menos estável (b), o polvilho azedo, sendo que apenas para a amostra (h) houve um aumento na estabilidade térmica após a modificação, em comparação com o amido de mandioca nativo (a), mostrando-se estável até 319°C. Portanto, todas as amostras analisadas são estáveis até uma temperatura maior que a do polvilho azedo. De acordo com Agarwall e Dollimore (1998), quando o amido sofre tratamento térmico e a temperatura aplicada excede os 300 °C, geralmente, há a despolimerização de suas cadeias. O amido, então, passa por uma série de modificações irreversíveis, primeiramente, ocorre a alteração estrutural do polímero e a formação de produtos solúveis em água, pirodextrinas. Em temperaturas mais elevadas a despolimerização das macromoléculas induz a formação de levoglucosana, furfural, compostos de baixo peso molecular, voláteis e produtos carbonáceos.

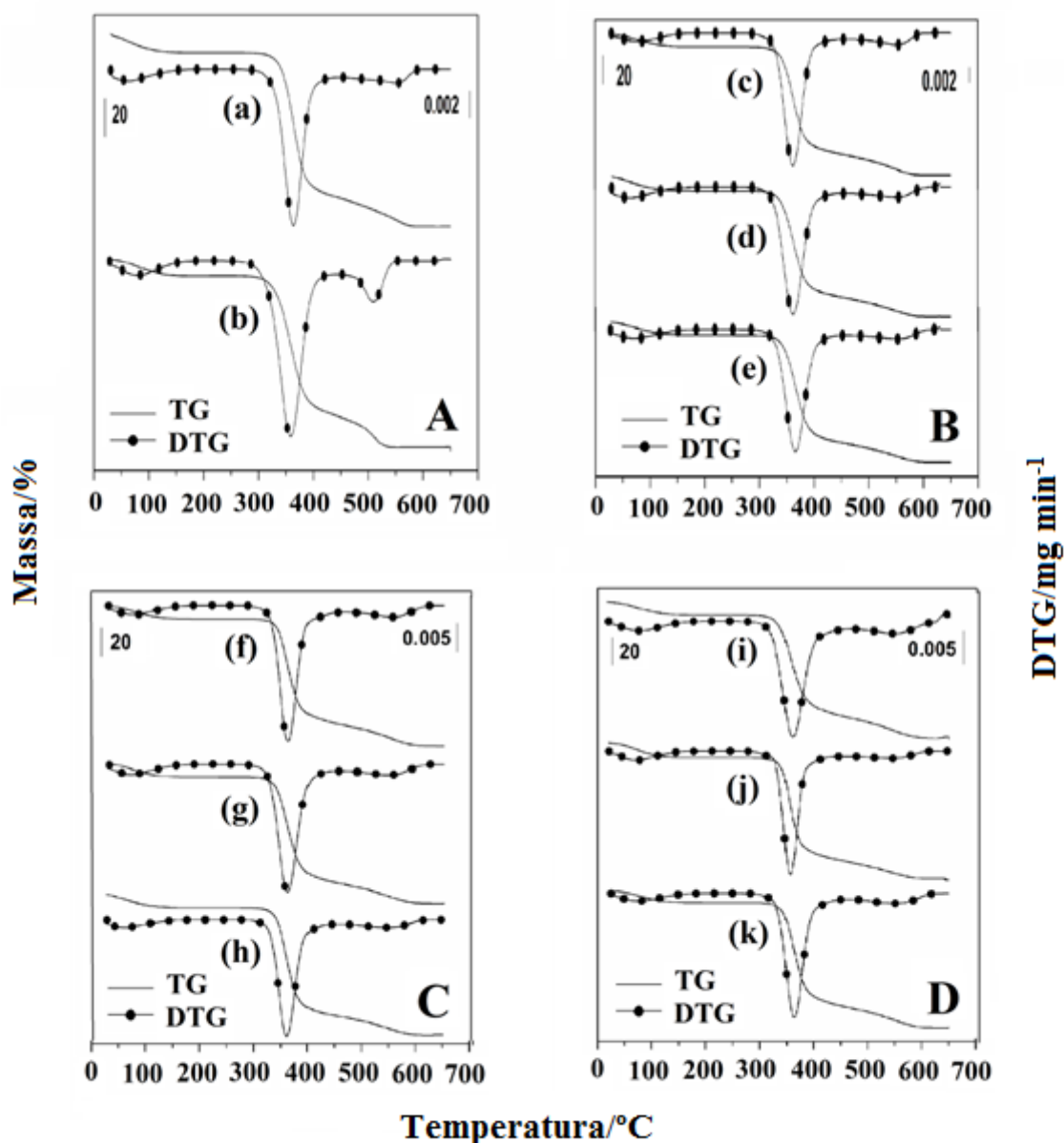


Figura 1: Curvas TG/DTG **A:** (a) amido de mandioca nativo (polvilho doce), (b) polvilho azedo. **B:** amido de mandioca tratado com ácido láctico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e secos em (c) estufa com circulação de ar, (d) sol, (e) lâmpada com radiação ultravioleta. **C:** amido de mandioca tratado com ácido láctico  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e secos em (f) estufa com circulação de ar, (g) sol e (h) lâmpada com radiação ultravioleta. **D:** amido de mandioca tratado com ácido láctico  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e secos em (i) estufa com circulação de ar, (j) sol e (k) lâmpada de radiação ultravioleta.

Após a estabilidade ocorrem a segunda e a terceira perda de massa em duas etapas consecutivas, estas perdas foram atribuídas à decomposição e oxidação da matéria orgânica, respectivamente. O resíduo final de decomposição (cinzas) variou de 0,08 a 0,97%. As curvas DTG estão sobrepostas às curvas de TG para auxiliar na medição dos parâmetros dados, e mostram as três principais perdas de massa. Todos os dados referentes a variação de perda de massa, intervalo de temperatura que ocorre o fenômeno e a temperatura de pico são apresentados na Tabela 1.

O comportamento apresentado por todas as amostras está de acordo com os dados obtidos por Beninca *et al.* (2013), que estudaram as propriedades térmicas, reológicas e estrutural de amido de mandioca nativo e modificado com hipoclorito de sódio. Colman, Demiate e Schnitzler (2012), estudaram o efeito da radiação de microondas nas propriedades térmicas, reológicas e estruturais em amido de mandioca, e obtiveram resultado similar no que diz respeito ao comportamento das curvas TG/DTG.

Tabela 1: Resultados das curvas TG/DTG: (a) amido de mandioca nativo (polvilho doce), (b) polvilho azedo, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,1 mol L<sup>-1</sup> e secos em (c) estufa com circulação de ar, (d) sol, (e) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,2 mol L<sup>-1</sup> e secos em (f) estufa com circulação de ar, (g) sol e (h) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,5 mol L<sup>-1</sup> e secos em (i) estufa com circulação de ar, (j) sol e (k) lâmpada de radiação ultravioleta.

| Amostra | TG             |               | DTG                         |                        |
|---------|----------------|---------------|-----------------------------|------------------------|
|         | Etapa          | $\Delta m/\%$ | $\Delta T/^{\circ}\text{C}$ | $T_p/^{\circ}\text{C}$ |
| (a)     | 1 <sup>a</sup> | 9,63          | 30-166                      | 63                     |
|         | estabilidade   | —             | 166-311                     | —                      |
|         | 2 <sup>a</sup> | 74,40         | 311-438                     | 364                    |
|         | 3 <sup>a</sup> | 15,48         | 438-604                     | 551                    |
| (b)     | 1 <sup>a</sup> | 9,11          | 30-177                      | 79                     |
|         | estabilidade   | —             | 177-283                     | —                      |
|         | 2 <sup>a</sup> | 72,68         | 283-437                     | 358                    |
|         | 3 <sup>a</sup> | 17,54         | 437-576                     | 509                    |
| (c)     | 1 <sup>a</sup> | 9,25          | 30-179                      | 77                     |
|         | estabilidade   | —             | 179-289                     | —                      |
|         | 2 <sup>a</sup> | 76,85         | 289-463                     | 362                    |
|         | 3 <sup>a</sup> | 13,77         | 463-607                     | 553                    |
| (d)     | 1 <sup>a</sup> | 10,60         | 30-173                      | 63                     |
|         | estabilidade   | —             | 173-292                     | —                      |
|         | 2 <sup>a</sup> | 76,05         | 292-456                     | 362                    |
|         | 3 <sup>a</sup> | 13,22         | 456-606                     | 550                    |
| (e)     | 1 <sup>a</sup> | 9,71          | 30-175                      | 71                     |
|         | estabilidade   | —             | 175-294                     | —                      |
|         | 2 <sup>a</sup> | 75,20         | 294-445                     | 365                    |
|         | 3 <sup>a</sup> | 14,12         | 445-614                     | 553                    |
| (f)     | 1 <sup>a</sup> | 9,43          | 30-180                      | 77                     |
|         | estabilidade   | —             | 180-306                     | —                      |
|         | 2 <sup>a</sup> | 74,05         | 306-453                     | 363                    |
|         | 3 <sup>a</sup> | 15,84         | 453-620                     | 556                    |
| (g)     | 1 <sup>a</sup> | 10,18         | 30-177                      | 73                     |
|         | estabilidade   | —             | 177-306                     | —                      |
|         | 2 <sup>a</sup> | 74,19         | 306-447                     | 362                    |
|         | 3 <sup>a</sup> | 15,30         | 447-618                     | 548                    |
| (h)     | 1 <sup>a</sup> | 10,06         | 30-186                      | 64                     |
|         | estabilidade   | —             | 186-319                     | —                      |
|         | 2 <sup>a</sup> | 75,90         | 319-448                     | 362                    |
|         | 3 <sup>a</sup> | 13,76         | 448-594                     | 546                    |
| (i)     | 1 <sup>a</sup> | 9,48          | 30-175                      | 76                     |
|         | estabilidade   | —             | 175-297                     | —                      |
|         | 2 <sup>a</sup> | 73,51         | 297-453                     | 359                    |
|         | 3 <sup>a</sup> | 16,32         | 453-623                     | 546                    |
| (j)     | 1 <sup>a</sup> | 10,83         | 30-181                      | 73                     |
|         | estabilidade   | —             | 181-302                     | —                      |
|         | 2 <sup>a</sup> | 76,12         | 302-457                     | 357                    |
|         | 3 <sup>a</sup> | 12,88         | 457-620                     | 543                    |
| (k)     | 1 <sup>a</sup> | 8,81          | 30-196                      | 72                     |
|         | estabilidade   | —             | 196-310                     | —                      |
|         | 2 <sup>a</sup> | 75,45         | 310-455                     | 364                    |
|         | 3 <sup>a</sup> | 15,66         | 455-607                     | 554                    |

(\*)  $\Delta m$  perda de massa, (%),  $\Delta T$  variação de temperatura,  $T_p$  temperatura de pico.

#### 4.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A Figura 2 (A, B, C e D) apresenta as curvas de DSC de gelatinização, as quais apresentam um pico endotérmico. A temperatura inicial ( $T_o$ ), temperatura de pico ( $T_p$ ) e temperatura de conclusão ( $T_c$ ), bem como a entalpia de gelatinização ( $\Delta H$ ) foram calculados e todas as análises foram realizadas em triplicata.

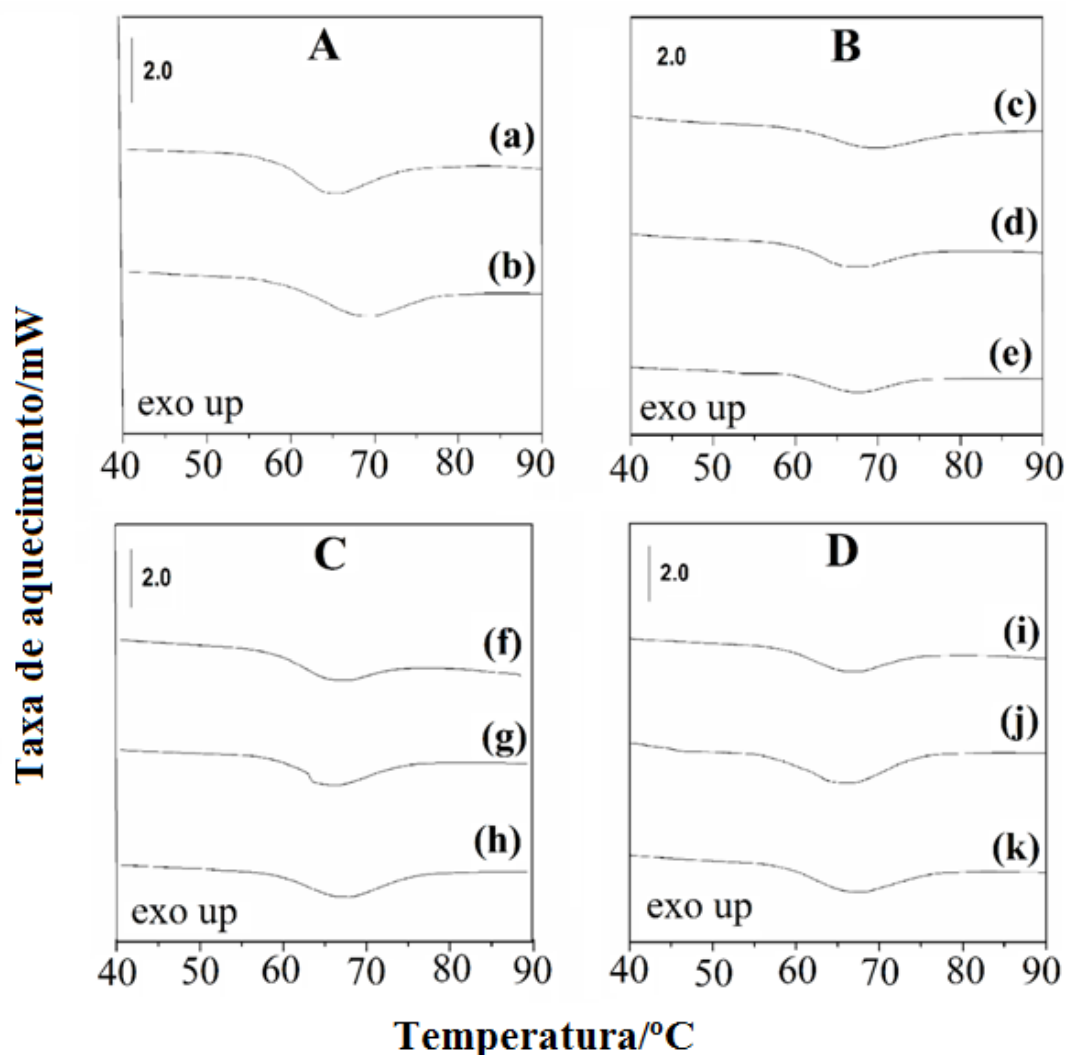


Figura 2: Curvas DSC de gelatinização: **A:** (a) amido de mandioca nativo (polvilho doce), (b) polvilho azedo. **B:** amido de mandioca tratado com ácido láctico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e secos em (c) estufa com circulação de ar, (d) sol, (e) lâmpada com radiação ultravioleta. **C:** amido de mandioca tratado com ácido láctico  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e secos em (f) estufa com circulação de ar, (g) sol e (h) lâmpada com radiação ultravioleta. **D:** amido de mandioca tratado com ácido láctico  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e secos em (i) estufa com circulação de ar, (j) sol e (k) lâmpada de radiação ultravioleta.

A explicação, segundo Hoover (2000), para o acréscimo das temperaturas iniciais e de pico, fato que foi observado em todas as amostras, em comparação com o amido de mandioca nativo, conforme mostra a Tabela 2, é a seguinte: uma vez que a hidrólise ácida ataca

preferencialmente as regiões amorfas nos grânulos, os cristais são dissociados e não mais desestabilizados pelas partes amorfas. Por conseguinte, os cristais de amido modificado por ácido fundem a uma temperatura mais elevada e a faixa de temperatura de transição é mais ampla.

Tabela 2: Resultados de DSC de gelatinização: (a) amido de mandioca nativo (polvilho doce), (b) polvilho azedo, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,1 mol L<sup>-1</sup> e secos em (c) estufa com circulação de ar, (d) sol, (e) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,2 mol L<sup>-1</sup> e secos em (f) estufa com circulação de ar, (g) sol e (h) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,5 mol L<sup>-1</sup> e secos em (i) estufa com circulação de ar, (j) sol e (k) lâmpada de radiação ultravioleta.

| Amostra | DSC de gelatinização    |                         |                          |                           |
|---------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|---------------------------|
|         | <i>To</i> /°C           | <i>Tp</i> /°C           | <i>Tc</i> /°C            | $\Delta H_{gel}/J.g^{-1}$ |
| (a)     | 57,85±0,01 <sup>f</sup> | 64,94±0,09 <sup>i</sup> | 73,37±0,09 <sup>f</sup>  | 11,20±0,26 <sup>bc</sup>  |
| (b)     | 59,25-0,13 <sup>d</sup> | 68,59-0,01 <sup>b</sup> | 77,37-0,13 <sup>a</sup>  | 9,97-0,81 <sup>d</sup>    |
| (c)     | 60,75±0,15 <sup>b</sup> | 68,75±0,02 <sup>a</sup> | 71,42±0,01 <sup>g</sup>  | 7,96±0,23 <sup>g</sup>    |
| (d)     | 60,58±0,10 <sup>b</sup> | 66,87±0,02 <sup>e</sup> | 68,72±0,02 <sup>h</sup>  | 9,47±0,46 <sup>ef</sup>   |
| (e)     | 60,15±0,04 <sup>c</sup> | 67,13±0,01 <sup>d</sup> | 68,76±0,03 <sup>h</sup>  | 7,96±0,12 <sup>g</sup>    |
| (f)     | 59,38±0,07 <sup>d</sup> | 66,24±0,03 <sup>g</sup> | 74,44±0,35 <sup>d</sup>  | 8,82±0,33 <sup>fg</sup>   |
| (g)     | 62,14±0,01 <sup>a</sup> | 65,72±0,02 <sup>h</sup> | 73,92±0,12 <sup>e</sup>  | 11,48±0,31 <sup>b</sup>   |
| (h)     | 58,25±0,02 <sup>e</sup> | 67,72±0,01 <sup>c</sup> | 75,57±0,11 <sup>c</sup>  | 11,31±0,09 <sup>b</sup>   |
| (i)     | 58,43±0,04 <sup>e</sup> | 66,15±0,03 <sup>g</sup> | 74,31±0,25 <sup>de</sup> | 10,16±0,24 <sup>cde</sup> |
| (j)     | 59,26±0,03 <sup>d</sup> | 66,68±0,03 <sup>f</sup> | 74,28±0,17 <sup>de</sup> | 13,30±0,36 <sup>a</sup>   |
| (k)     | 58,30±0,03 <sup>e</sup> | 66,75±0,04 <sup>f</sup> | 76,28±0,09 <sup>b</sup>  | 10,95±0,13 <sup>bcd</sup> |

(\*) *To* “onset” temperatura inicial, *Tp* temperatura de pico, *Tc* “endset” temperatura de conclusão,  $\Delta H_{gel}$  entalpia de gelatinização (\*\*) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Tukey ( $p>0,05$ ).

Em relação ao amido de mandioca não tratado (a), a entalpia de gelatinização aumentou para as amostras (g), (h) e (j), e diminuiu para as amostras (c), (d), (e), (f) (i) e (k), dessa forma, requer uma menor energia para que o processo de gelatinização ocorra. Já, em comparação ao polvilho azedo, apenas as amostras (c), (d), (e) e (f) apresentam entalpia de gelatinização inferior. De acordo com o que já foi relatado na literatura (MESTRES; ROUAU, 1997; FIEDOROWICZ *et al.*, 1999; BHAT; KARIM, 2009), a entalpia de gelatinização de

amidos submetidos à ação da irradiação UV é praticamente inalterada, porém, observamos que há diferença entre as amostras tratadas com a mesma solução ácida e submetidas a diferentes processos de secagem, portanto, a irradiação UV também alterou a entalpia de gelatinização.

Estudos anteriores observaram diversos valores para  $\Delta H_{\text{gel}}$ : Vatanasuchart *et al.* (2005), utilizando uma solução de ácido láctico 1% e UVC por 15 horas, para a modificação do amido de mandioca, obtiveram um valor de  $13,32 \pm 0,25 \text{ J g}^{-1}$  para a entalpia de gelatinização, utilizando um DSC da marca Perkin Elmer (Pyris I, USA), cadinho de alumínio utilizando uma suspensão de 30% de amido com uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  e numa faixa de temperatura de  $30\text{-}95^\circ\text{C}$ .

Marcon *et al.* (2009), utilizando DSC-50 (Shimadzu,), obtiveram valores de entalpia de gelatinização de 2,75 e  $3,85 \text{ J g}^{-1}$  para amostras de amido de mandioca fermentada em escala laboratorial e secas em sol e em estufa respectivamente.

Franco *et al.* (2010) estudando amostras de amido de mandioca modificada com ácido láctico 0.24 M e tratadas com irradiação UV por um período de 10 minutos obtiveram  $14,72 \text{ J g}^{-1}$  para valores de entalpia de gelatinização. A análise foi realizada em um equipamento DSC da marca Perkin Elmer (Norwalk, CT), a massa da amostra foi de aproximadamente 2 mg, dispersos em 6 mL de água, numa razão de aquecimento de  $10^\circ/\text{min}$  e faixa de temperatura de  $25\text{-}100^\circ\text{C}$ .

Atichokudomchai; Varavinit; Chinachoti (2002), com o objetivo de elucidarem a estrutura do amido de mandioca ácido modificado, para a utilização na indústria farmacêutica, estudaram por Calorimetria Exploratória Diferencial, as propriedades de gelatinização de amidos de mandioca modificados com ácido clorídrico 6% e 12%. Tal estudo foi realizado utilizando um DSC100 (Seiko Instruments, Torrance, CA). Para um período de 24 horas de hidrólise, obtiveram valores de 9,7 e  $9,4 \text{ J g}^{-1}$  para a entalpia de gelatinização para as amostras tratadas com ácido clorídrico 6% e 12%, respectivamente.

Esta grande variação nos resultados obtidos se deve as mudanças dos parâmetros experimentais na realização das análises, principalmente no que diz respeito à razão de aquecimento, fluxo de ar, tamanho, forma e material do cadinho, a massa da amostra e diferenças na proporção água:amido.

#### 4.3 PROPRIEDADES DE PASTA (RVA)

Nos resultados do RVA, representados pela Figura 3 e pela Tabela 3, observa-se que o amido de mandioca nativo (a) apresentou o maior pico de viscosidade,  $3482,7 \pm 0,7$  cP, e para todas as demais amostras houve um decréscimo acentuado na viscosidade, sendo a amostra tratada com ácido láctico 0,5 e seca em estufa de circulação de ar (h) a qual apresentou a menor viscosidade ( $72,5 \pm 0,7$  cP). Portanto, com uma concentração maior do ácido houve uma hidrólise mais efetiva e consequentemente a alteração na viscosidade foi mais pronunciada. Entretanto, em relação ao polvilho azedo (b), apenas a amostra (d), tratada com ácido láctico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e seca ao sol, apresentou pico de viscosidade próximo, enquanto, para as demais amostras, houve uma grande diminuição nos valores.

Dentro do grupo de amostras tratadas pela mesma concentração de ácido, as amostras secas ao sol, (d), (g) e (j), foram as que apresentaram maior viscosidade, seguidas pelas amostras secas com lâmpada de irradiação UV, e as amostras secas em estufa foram as que apresentaram menores viscosidades. Dessa forma, pode-se constatar a influência da radiação UV sobre a viscosidade do amido. Pode-se observar também uma diminuição gradual na viscosidade com o aumento da concentração do ácido láctico utilizado na modificação. Portanto, pode-se verificar também a influência da concentração do ácido láctico nas propriedades de pasta das amostras. A viscosidade final apresentou o mesmo comportamento que a viscosidade de pico.

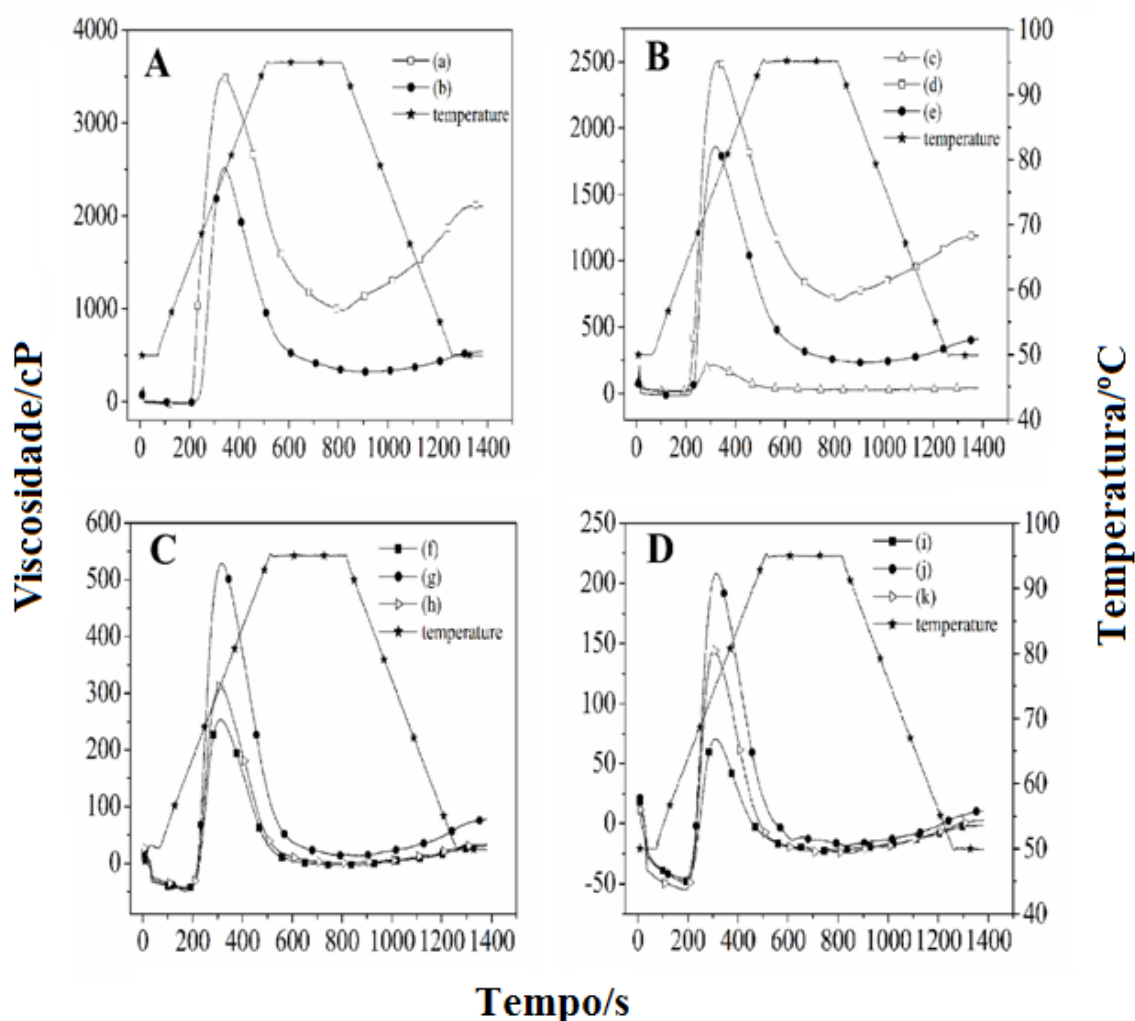


Figura 3: Curvas de RVA: **A:** (a) amido de mandioca nativo (polvilho doce), (b) polvilho azedo. **B:** amido de mandioca tratado com ácido láctico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e secos em (c) estufa com circulação de ar, (d) sol, (e) lâmpada com radiação ultravioleta. **C:** amido de mandioca tratado com ácido láctico  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e secos em (f) estufa com circulação de ar, (g) sol e (h) lâmpada com radiação ultravioleta. **D:** amido de mandioca tratado com ácido láctico  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e secos em (i) estufa com circulação de ar, (j) sol e (k) lâmpada de radiação ultravioleta.

Vatanasuchart *et al.* (2003), modificando amido de mandioca com ácido láctico 1% e utilizando irradiação UVC por 7 e 9 horas, encontrou valores de  $2118,6 \pm 1,83 \text{ cP}$  e  $2034,48 \pm 3,24 \text{ cP}$  respectivamente, para viscosidade de pico.

Franco *et al.* (2010), utilizando um *Rapid Visco Analyzer* (RVA-4, Newport Scientific, Australia) e uma dispersão de 8% (m/m) de amido em base seca em 28 g de massa total verificaram um valor de 816 cP para o pico de viscosidade para amostra de amido de mandioca modificado com ácido láctico  $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  e com 10 minutos de tratamento com irradiação UV, valor bastante reduzido em relação ao amido nativo (2940 cP). Já para o amido de milho, obtiveram 108 cP e 1812 cP para o pico de viscosidade de amostras tratadas com ácido láctico  $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  e irradiação UV e para a amostra nativa, respectivamente.

Acidificando amido de mandioca e de milho com ácido láctico  $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  e submetendo-os à uma irradiação UVA (250-600 nm) por 16 horas, Bertolini, Mestres e Colonna (2000) obtiveram, utilizando um *Rapid Visco Analyser* (Newport Scientific, Australia), valores de 1104, 1692 e 840 cP de pico de viscosidade, para amostras de amido de mandioca acidificado, irradiado e acidificado e irradiado, respectivamente. Já para as amostras de amido de milho, obtiveram 936, 1284 e 948 cP, para o amido acidificado, irradiado e acidificado e irradiado, portanto a ação conjunta do acidificação e irradiação não promoveu grandes mudanças na viscosidade do amido de milho.

Tabela 3: Resultados de RVA: (a) amido de mandioca nativo (polvilho doce), (b) polvilho azedo, amido de mandioca tratado com ácido láctico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e secos em (c) estufa com circulação de ar, (d) sol, (e) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e secos em (f) estufa com circulação de ar, (g) sol e (h) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e secos em (i) estufa com circulação de ar, (j) sol e (k) lâmpada de radiação ultravioleta.

| Amostra | Temperatura de pasta/ $^{\circ}\text{C}$ | Pico de viscosidade/<br>cP | Tempo de pico/s      | Setback/cP         | Quebra/cP          | Viscosidade final/cP |
|---------|------------------------------------------|----------------------------|----------------------|--------------------|--------------------|----------------------|
| (a)     | $64,6 \pm 0,3^f$                         | $3482,5 \pm 0,7^a$         | $337,8 \pm 2,5^a$    | $1124,0 \pm 4,2^a$ | $2506,5 \pm 0,7^a$ | $2103,5 \pm 0,7^a$   |
| (b)     | $67,4 \pm 0,1^{abc}$                     | $2518,0 \pm 1,4^c$         | $339,4 \pm 1,1^a$    | $222,0 \pm 1,4^c$  | $2197,5 \pm 0,7^b$ | $539,3 \pm 1,1^c$    |
| (c)     | -                                        | $212,0 \pm 2,8^h$          | $306,0 \pm 0,8^{cd}$ | $16,5 \pm 0,7^g$   | $186,5 \pm 3,5^i$  | $41,5 \pm 0,7^f$     |
| (d)     | $65,8 \pm 0,3^e$                         | $2532,5 \pm 0,7^b$         | $325,5 \pm 2,1^b$    | $497,5 \pm 3,5^b$  | $1840,5 \pm 0,7^c$ | $1189,5 \pm 3,5^b$   |
| (e)     | $66,4 \pm 0,3^{de}$                      | $1858,5 \pm 2,1^d$         | $322,5 \pm 2,1^b$    | $174,5 \pm 2,1^d$  | $1626,5 \pm 2,1^d$ | $406,5 \pm 2,1^d$    |
| (f)     | $67,3 \pm 0,2^{abc}$                     | $257,5 \pm 0,7^g$          | $306,9 \pm 1,3^c$    | $37,0 \pm 1,4^f$   | $263,5 \pm 0,7^g$  | $31,0 \pm 1,4^g$     |
| (g)     | $66,5 \pm 0,2^{cde}$                     | $536,5 \pm 0,7^e$          | $310,8 \pm 1,7^c$    | $65,5 \pm 0,7^e$   | $459,0 \pm 1,4^e$  | $77,5 \pm 0,7^e$     |
| (h)     | $67,0 \pm 0,4^{bcd}$                     | $318,5 \pm 0,7^f$          | $304,8 \pm 0,8^{cd}$ | $35,0 \pm 1,4^f$   | $319,0 \pm 1,4^f$  | $34,5 \pm 0,7^g$     |
| (i)     | -                                        | $72,5 \pm 0,7^j$           | $319,2 \pm 2,5^b$    | $25,5 \pm 0,7^h$   | $99,0 \pm 1,4^k$   | $1,0 \pm 0,7^i$      |
| (j)     | $67,2 \pm 0,2^{ab}$                      | $212,5 \pm 0,7^h$          | $309,6 \pm 2,5^c$    | $31,5 \pm 0,7^f$   | $233,5 \pm 0,7^h$  | $10,5 \pm 0,7^h$     |
| (k)     | $68,1 \pm 0,2^a$                         | $153,0 \pm 0,7^i$          | $298,5 \pm 2,1^d$    | $29,5 \pm 0,7^f$   | $178,0 \pm 1,4^j$  | $2,5 \pm 0,7^i$      |

(\*) cP “centipoises”, sec “seconds”, (\*\*) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

#### 4.4 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA- MÉTODO NÃO CONTATO (NC-AFM).

Na Figura 4 são apresentadas as micro- imagens obtidas com a técnica de NC-AFM, pode-se observar uma diferença visual na superfície das amostras entre o os grânulos de amido não tratados e tratados. Determinou-se o diâmetro médio das partículas ( $d_a$ ), os quais apresentaram diferença significativa. A técnica permitiu também o cálculo da rugosidade média ( $r_a$ ), onde obteve-se valores bastante distintos. Todos os dados estão na Tabela 4.

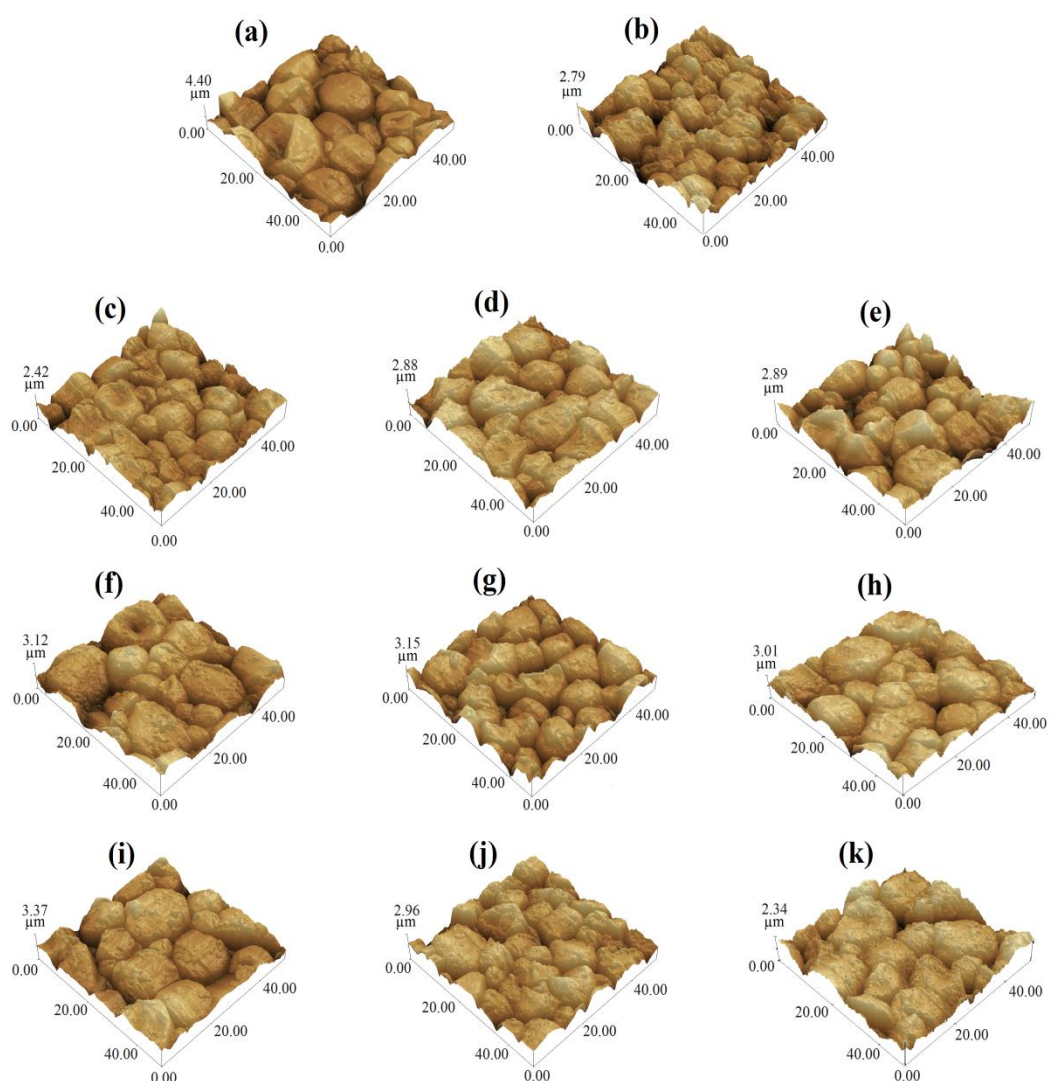


Figure 4: Micro-imagens obtidas pela NC- AFM: (a) amido de mandioca nativo (polvilho doce), (b) polvilho azedo, amido de mandioca tratado com ácido láctico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e secos em (c) estufa com circulação de ar, (d) sol, (e) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e secos em (f) estufa com circulação de ar, (g) sol e (h) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e secos em (i) estufa com circulação de ar, (j) sol e (k) lâmpada de radiação ultravioleta.

De acordo com o que já foi visto na literatura, a modificação ácida degrada a amostra sem danificar o tamanho e estrutura do grânulo de amido (DUTTA *et al.*, 2011; LAWAL *et al.*, 2005), portanto, essa alteração observada na superfície, na rugosidade e no diâmetros das amostras, provavelmente foram provocadas pela irradiação UV.

Tabela 4: Resultados NC- AFM: (a) amido de mandioca nativo (polvilho doce), (b) polvilho azedo, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,1 mol L<sup>-1</sup> e secos em (c) estufa com circulação de ar, (d) sol, (e) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,2 mol L<sup>-1</sup> e secos em (f) estufa com circulação de ar, (g) sol e (h) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,5 mol L<sup>-1</sup> e secos em (i) estufa com circulação de ar, (j) sol e (k) lâmpada de radiação ultravioleta.

| Samples | AFM                       |                   |
|---------|---------------------------|-------------------|
|         | $d_a/\mu\text{m}$         | $r_a/\mu\text{m}$ |
| (a)     | 14,50±0,98 <sup>a</sup>   | 527,30            |
| (b)     | 9,26±0,49 <sup>cd</sup>   | 383,55            |
| (c)     | 10,30±0,99 <sup>cd</sup>  | 272,90            |
| (d)     | 13,20±1,01 <sup>ab</sup>  | 374,10            |
| (e)     | 11,10±0,66 <sup>bcd</sup> | 503,90            |
| (f)     | 9,00±1,7 <sup>d</sup>     | 404,70            |
| (g)     | 9,70±1,48 <sup>cd</sup>   | 395,50            |
| (h)     | 10,90±1,47 <sup>bcd</sup> | 372,30            |
| (i)     | 11,45±1,32 <sup>bc</sup>  | 424,10            |
| (j)     | 9,27±0,74 <sup>cd</sup>   | 351,10            |
| (k)     | 9,66±0,85 <sup>cd</sup>   | 341,10            |

(\*)  $d_a$  Diâmetro médio,  $r_a$  Rugosidade média, (\*\*) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Tukey ( $p>0,05$ ).

Beninca *et al.* (2013), utilizando microscopia de força atômica, encontraram valores entre 7,62 a 11,62  $\mu\text{m}$  para o diâmetro médio das amostras de amido de mandioca tratadas com hipoclorito de sódio.

Colman, Demiate e Schnitzler (2012), obtiveram valores do diâmetro médio dos grânulos entre 10,33  $\mu\text{m}$  e 12,36  $\mu\text{m}$  para as amostras de amido de mandioca expostas à radiação de microondas, utilizando microscopia de força atômica.

#### 4.5 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A difratometria de Raios X método pó foi utilizada para verificar os picos principais e o grau de cristalinidade relativa das amostras estudadas. Os difratogramas estão apresentados na Figura 5 e os dados referente à cristalinidade relativa na Tabela 5.

Não foi observado deslocamento acentuado dos picos principais, mas a cristalinidade relativa calculada de acordo com a Equação 1 apresentou um aumento em seu valor para todas as amostras em comparação com o amido sem tratamento. Fato que vai ao encontro com os dados da literatura, onde diz que o ácido ataca preferencialmente as regiões amorfas, levando a um aumento na cristalinidade relativa do amido e em seguida, ataca as regiões mais cristalinas, em um ritmo mais lento (DUTTA *et al.*, 2011; LAWAL *et al.*, 2005). E a irradiação UV não altera a estrutura cristalina da amostra (MESTRES; ROUAU, 1997; FIEDOROWICZ *et al.*, 1999; BHAT; KARIM, 2009). Portanto o aumento da cristalinidade foi ocasionada pelo ataque ácido.

As amostras tratadas com ácido láctico 0,2 mol L<sup>-1</sup>, (f), (g) e (h), não apresentaram diferença significativa em relação ao polvilho azedo.

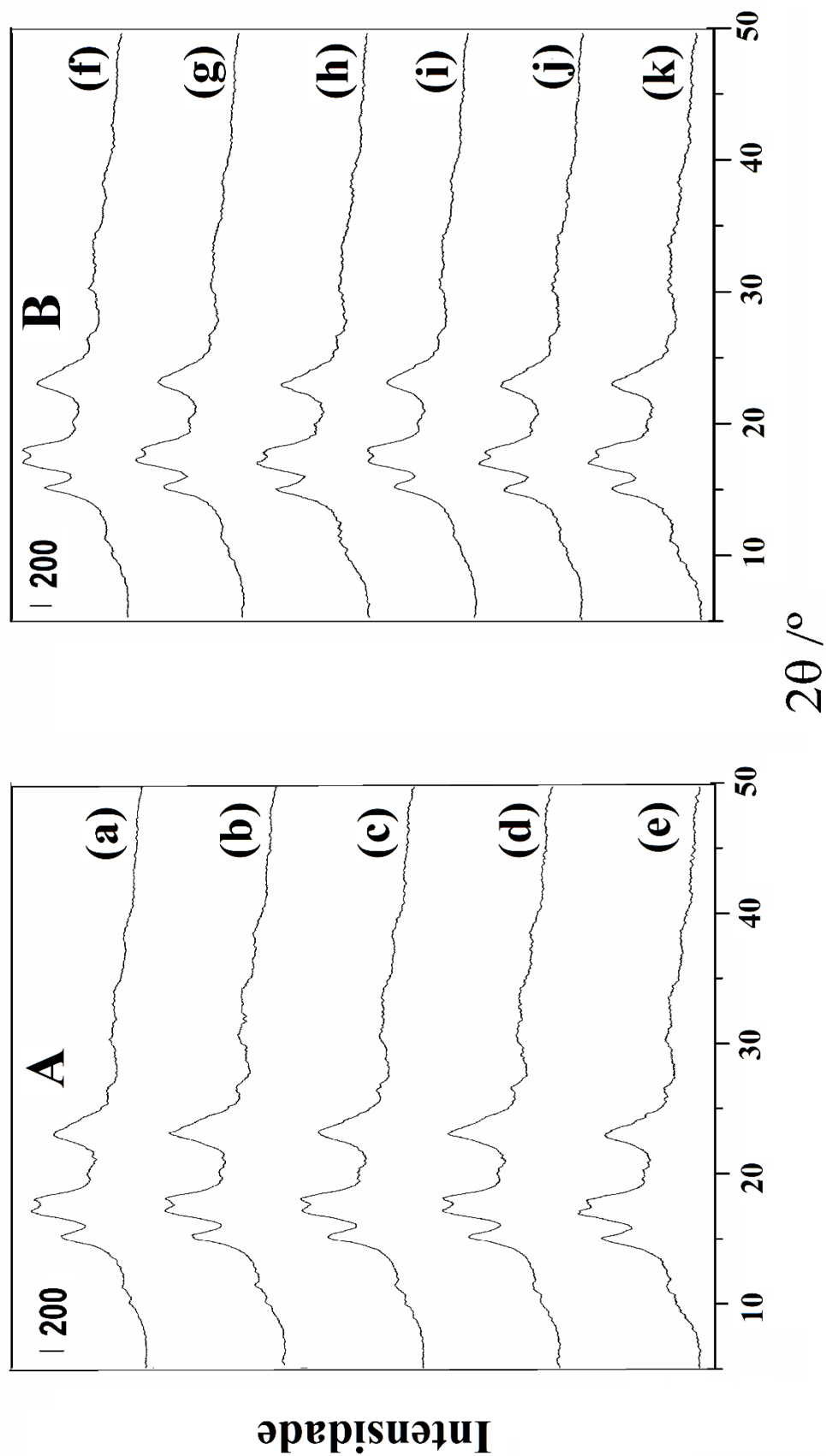


**Figura 5:** Difratogramas de Raios X: **A:** (a) amido de mandioca nativo, (b) polvilho azedo, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,1 mol L<sup>-1</sup> e secos em (c) estufa com circulação de ar, (d) sol, (e) lâmpada com radiação ultravioleta. **B:** amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,2 mol L<sup>-1</sup> e secos em (f) estufa com circulação de ar, (g) sol e (h) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,5 mol L<sup>-1</sup> e secos em (i) estufa com circulação de ar, (j) sol e (k) lâmpada de radiação ultravioleta.

Todas as amostras apresentaram picos em aproximadamente 15°, 17°, 18° e 23° em 2 $\theta$ , o que caracteriza padrão tipo A, segundo o padrão cristalográfico proposto por Marcon *et al.* (2009).

Tabela 5: Resultados de Raios X: (a) amido de mandioca nativo (polvilho doce), (b) polvilho azedo, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,1 mol L<sup>-1</sup> e secos em (c) estufa com circulação de ar, (d) sol, (e) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,2 mol L<sup>-1</sup> e secos em (f) estufa com circulação de ar, (g) sol e (h) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,5 mol L<sup>-1</sup> e secos em (i) estufa com circulação de ar, (j) sol e (k) lâmpada de radiação ultravioleta.

| Amostra | XRD                         |
|---------|-----------------------------|
|         | Cristalinidade relativa (%) |
| (a)     | 22,14±0,27 <sup>cd</sup>    |
| (b)     | 22,39±0,16 <sup>cd</sup>    |
| (c)     | 24,56±0,39 <sup>d</sup>     |
| (d)     | 22,84±0,30 <sup>c</sup>     |
| (e)     | 24,27±0,71 <sup>ab</sup>    |
| (f)     | 22,19±0,25 <sup>cd</sup>    |
| (g)     | 22,19±0,11 <sup>cd</sup>    |
| (h)     | 22,49±0,70 <sup>cd</sup>    |
| (i)     | 22,87±0,38 <sup>c</sup>     |
| (j)     | 25,11±0,56 <sup>a</sup>     |
| (k)     | 23,14±0,35 <sup>bc</sup>    |

(\*)Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Tukey (p>0,05).

Vatanasuchart *et al.* (2005), obtiveram, utilizando lâmpada de radiação UVC, valores de 30,5% e 34,5% para a cristalinidade relativa de amostras tratadas com ácido láctico 1% com tempo exposição à radiação de 9 e 15 horas respectivamente.

Marcon *et al.* (2009), estudando amostras de amido de mandioca fermentados em laboratório e secos ao sol e em estufa e Atichokudomchai; Varavinit; Chinachoti (2002), estudando os padrões de difração de Raios x da modificação ácida do amido de mandioca com ácido clorídrico 6 e 12% em diferentes tempos de hidrólise, observaram, para todas as amostras, padrão tipo A, onde apresenta picos em 2 $\theta$  em 15; 17; 18 e 23°.

Plata-Oviedo e Camargo (1998), estudaram o efeito do tratamento com ácido acético e do processo de secagem (estufa ou sol) nas propriedades físicos- químicas e funcionais do amido de mandioca, e verificaram para todas as amostras estudadas que não houve diferença na cristalinidade das mesmas, porém, houve com o tratamento utilizado, uma alteração no padrão original de cristalinidade do amido nativo, tipo C, para o padrão tipo A.

## 5 CONCLUSÕES

As curvas TG/DTG das amostras estudadas apresentaram bastante similaridade, com decomposição térmica em três etapas, permitindo calcular a variação de massa das amostras no decorrer do processo, a faixa de temperatura onde cada evento ocorre, a temperatura de pico de cada etapa e o resíduo final. Todas as amostras apresentaram após a desidratação uma estabilidade térmica que variou de 283 a 319°C, sendo que todas as amostras se apresentaram mais estável que o polvilho azedo.

Com a técnica de DSC observou um acréscimo das temperaturas iniciais e de pico, em todas as amostras em relação ao amido de mandioca nativo, e constatou que a irradiação UV interfere na entalpia de gelatinização.

O tratamento fotoquímico promoveu uma redução significativa na viscosidade e nas propriedades de pasta das amostras de amido. As amostras onde não houve a incidência de irradiação UV e a concentração da solução de ácido láctico usado na modificação foi mais elevada, esse decréscimo foi ainda maior, dessa forma pode-se verificar o efeito da irradiação UV e da concentração do ácido láctico nas propriedades de pasta do amido de mandioca.

A técnica NC-AFM permitiu o cálculo da rugosidade média e do diâmetro médio, obtendo valores bastante distintos entre as amostras. Já a cristalinidade relativa, calculada a partir da técnica de Raios X, aumentou para todas as amostras em relação ao amido nativo.

## REFERÊNCIAS

- AGGARWAL, P.; DOLLIMORE, D. The effect of chemical modification on starch studied using thermal analysis. **Thermochimica Acta**, v. 324, p. 1-8, 1998.
- ANDRADE, M. M. P.; OLIVEIRA, C. S. de; COLMAN, T. A. D; COSTA, F. J. O da; SCHNITZLER, E. Effects of heat–moisture treatment on organic cassava starch-Thermal, rheological and structural study, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, doi: 10.1007/s10973-013-3159-3, 2013.
- ATICHOKUDOMCHAI, N.; VARAVINIT, S.; CHINACHOTI, P. Gelatinization Transitions of Acid-modified Tapioca Starches by Differential Scanning Calorimetry (DSC). **Starch/Stärke**, v. 54, p. 296-302, 2002.
- 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**, v. 111, p 2217-2222, 2013.
- BERTOLINI, A. C.; MESTRES, C.; COLONNA, P. Rheological Properties of Acidified and UV-Irradiated Starches. **Starch/Stärke**, v. 52, p. 340-344, 2000.
- BHAT, R.; KARIM, A.A. Impact of Radiation Processing on Starch. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 8, p.45-58, 2009.
- COLMAN, T. A. D., DEMIATEI. M., SCHNITZLER E. The effect of microwave radiation on some thermal, rheological and structural properties of cassava starch, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, doi:10.1007/s10973-012-2866-5, 2012.
- DUTTA, H.; PAUL, S.; KALITA, D.; MAHANTA, C. L. Effect of acid concentration and treatment time on acid–alcohol modified jackfruit seed starch properties. **Food Chemistry** v.128, p. 284-291, 2011.
- FIEDOROWICZ, M.; TOMASICK, P.; LIM, S. T. Molecular distribution and pasting properties of UV irradiated corn starches. **Starch/Stärke**, v. 51, p.126-131, 1999.
- FRANCO, C. M. L.; OGAWA, C.; RABACHINI, T.; ROCHA, T. de S.; CEREDA, M. P.; JANE, J. L. Effect of Lactic Acid and UV Irradiation on the Cassava and Corn Starches. **Brazilian Archives of Biology and Technology**., v.53, p. 443-454, 2010.
- HOOVER, R. Acid-treated starches. **Food Review International**, v. 16, p. 369-392, 2000.
- LACERDA, L. G.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; DEMIATE, I. M.; BANNACH, G.; IONASHIRO, M.; SCHNITZLER, E. Thermal behavior of corn starch granules under action of fungal  $\alpha$ -amylase. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 93, p.445-449, 2008.
- LAWAL, L.S.; ADEBOWALE, K.O.; OGUNSANWO, B.M.; BARBA, L.L.; ILO, N.S. Oxidized and acid thinned starch derivatives of hybrid maize: functional characteristics, wide

angle X-ray diffractometry and thermal properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 35, p. 71–79, 2005.

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.

MARCON, M. J. A.; KURTZ, D. J.; RAGUZZONI, J. C.; DELGADILLO, I.; MARASCHIN, M.; SOLDI, V.; REGINATTO, V.; AMANTE, E. R. Expansion Properties of Sour Cassava Starch (*PolvilhoAzedo*): Variables Related to its Practical Application in Bakery. **Starch/Stärke**, v. 61, p. 716-726, 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.

PLATA-OVIEDO, M. S.V.; CAMARGO, C. Effect of Acid Treatments and Drying Processes on Physico-chemical and Functional Properties of Cassava Starch. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. v. 77, p.103-108, 1998.

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

VATANASUCHART, N.; NAIVIKUL, O.; CHAROENREIN, S.; SRIROTH, K. Effects of Different UV Irradiations on Properties of Cassava Starch and Biscuit Expansion. **Kasetsart Journal Natural Science**, v.37, p. 334 -344, 2003.

VATANASUCHART, N.; NAIVIKUL, O.; CHAROENREIN, 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.

### **CAPÍTULO 3- PROPRIEDADES TÉRMICAS, REOLÓGICAS E ESTRUTURAIS DE AMIDO DE MANDIOCA ACIDIFICADA COM ÁCIDO ACÉTICO E SECO SOB DIFERENTES CONDIÇÕES.**

#### **Resumo**

Seis amostras de amido de mandioca comercial foram modificadas com solução de ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com tempo de permanência na solução de 24 e 48 horas e então foram submetidas a diferentes processos de secagem (ao sol, em estufa e com lâmpada de luz ultravioleta), estabelecendo um tempo de 24 horas para a etapa de secagem. As amostras foram mantidas em dessecador e analisadas por Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Viscoamilográficas (RVA), Difração de raios X em pó e microscopia de força atômica, pelo método não-contato (NC-AFM). O comportamento térmico das amostras apresentaram bastante similaridade. Para o processo de gelatinização foram determinadas as temperaturas de início ( $T_{on}$ ), de pico ( $T_p$ ) e de conclusão ( $T_c$ ) e a entalpia de gelatinização, a qual diminuiu com o aumento do tempo de hidrólise para as amostras que foram submetidas ao mesmo processo de secagem. A viscosidade de pico foi diretamente proporcional ao tempo de exposição à solução ácida. A rugosidade média e o diâmetro médio apresentaram bastante variação em seus valores, apresentando um aumento para o diâmetro médio com o aumento do tempo de hidrólise e a rugosidade média apresentou valores próximos para as amostras submetidas ao mesmo processo de secagem. Já para a cristalinidade relativa, houve um decréscimo para as amostras com 48 horas de tempo de permanência na solução e com o mesmo processo de secagem.

#### **Palavras- chave**

Amido de mandioca, ácido acético, análise térmica, entalpia, viscosidade.

## Abstract

Six samples of commercial cassava starch, modified with  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  acetic acid solution and kept in the solution for 24 and 48 hours, were then subjected to different drying methods (the sun, in an oven, and UV lamp), with a time of 24 hours for the drying stage. The samples were kept in a desiccator and analysed by thermogravimetry and derivative thermogravimetry (TG/DTG), differential scanning calorimetry (DSC), rapid visco analysis (RVA) and x-ray diffraction powder and atomic force microscopy, non-contact method (NC-AFM). The thermal behaviour of the samples showed notable similarity. For the process of gelatinisation, the start ( $T_{\text{on}}$ ), peak ( $T_{\text{p}}$ ) and end ( $T_{\text{c}}$ ) temperatures and the gelatinisation enthalpy were determined; the latter decreased with increasing time of hydrolysis for the samples that were subjected to the same drying process. The peak viscosity was directly proportional to the time of exposure to the acid solution. The average diameter and the average surface roughness showed considerable variation in values and there was an increase in the average diameter in line with increasing time of hydrolysis. The average roughness showed similar values for the samples that were subjected to the same drying process. There was a decrease in relative crystallinity for the samples kept for 48 hours in solution, and with the same drying process.

## Keywords

Cassava starch, acetic acid, thermal analysis, enthalpy, viscosity.

## 1 INTRODUÇÃO

O uso de amido de mandioca na indústria brasileira tem aumentado nos últimos anos, porque o processo de extração desse amido é mais simples e mais barato do que a do amido de milho. Além disso, possui propriedades exclusivas de espessamento, alta pureza, e capacidade de formar pastas viscosas com baixo grau de opacidade e sabor neutro. Contudo, infelizmente, apresenta funcionalidade única e baixo valor agregado, assim, muitas vezes são feitas modificações químicas e físicas para superar esses problemas e expandir o seu uso (CHEN *et al.*, 2011; FERRINI *et al.*, 2008).

A acidificação, uma das modificações químicas mais utilizadas, permite que o amido seja utilizado em uma maior concentração de sólidos e fornece gomas ou géis com textura mais curta e propriedades flexíveis (WANG; TRUONG; WANG, 2003; JAYAKODY; HOOVER, 2002; WANG; WANG, 2001).

Na produção do polvilho azedo, há a fermentação natural da fécula de mandioca (polvilho doce) pela adição de água, por um período variável de tempo. Na fermentação há a formação de ácidos orgânicos, encontrando em maiores quantidades o ácido lático e o acético. De acordo com Demiate *et al.* (1999), a presença de ácidos orgânicos no polvilho azedo, além de contribuir com aspectos como sabor e aroma, tem correlação com as propriedades de expansão, que é um fator determinante no uso alimentício. Dessa forma, a reação fotoquímica envolvendo o amido e a presença dos grupos carboxilatos têm sido sugeridas para explicar a grande capacidade de expansão deste amido fermentado (DEMIATE *et al.*, 2000; CARVALHO *et al.*, 1996; CEREDA *et al.*, 2002).

Como o polvilho azedo apresenta muita variação em suas características de qualidade, sua caracterização é muito importante para tentar entender melhor os principais problemas ligados aos processos de produção e a potencialidade do uso alimentar (CEREDA *et al.*, 2002). Muito tem-se estudado sobre a influência do ácido lático e da irradiação UV nas propriedades do amido de mandioca, porém, há poucos estudos disponíveis na literatura verificando o efeito do ácido acético, já que este é um dos principais ácidos formados durante o processo de fermentação.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito da modificação do amido com ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em diferentes tempos de hidrólise (24 e 48 horas) e com diferentes processos de secagem (sol, estufa e com luz ultravioleta) sobre as propriedades térmicas, estruturais e de pasta nas amostras de amido de mandioca.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Modificar o amido de mandioca comercial com ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  deixando-o em suspensão por 24 e 48 horas e submeter a diferentes processos de secagem;
- Verificar o efeito da modificação nas propriedades térmicas das amostras;
- Estabelecer os parâmetros de gelatinização e as propriedades de pasta das amostras obtidas;
- Determinar o grau de cristalinidade bem como o diâmetros médio das partículas e a rugosidade média das amostras.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MODIFICAÇÃO DO AMIDO

O amido de mandioca (polvilho doce) comercial da marca Zaeli (LOT 03/12D11747) foi obtido no mercado local da cidade de Ponta Grossa- Paraná. Amostras de 100 g do amido nativo (polvilho doce) foram dispersas em 200 mL da solução de ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup>, a qual foi previamente padronizada com hidróxido de sódio (NaOH), sendo que este foi padronizado com padrão primário biftalato de potássio. Manteve-se sob agitação a suspensão por 1 hora e deixou-a em repouso até completar um período de 24 horas à uma temperatura de 20°C. Decorrido o tempo, filtrou-se a solução em funil de Buchner com água em abundância para garantir que todo o resíduo de ácido acético fosse eliminado. O filtrado foi então dividido, em 3 partes aproximadamente iguais, e colocadas em placas de Petri, onde cada parte foi submetida à um processo de secagem diferente (sol, estufa com circulação de ar à 40°C e com lâmpada ultravioleta), estabelecendo um tempo de 24 horas para esta etapa. Finalizando a secagem as amostras foram moídas com pistilo e almofariz e peneiradas com peneira de 80 mesh e então acondicionadas em frascos plásticos devidamente identificados e mantidas em dessecador. Os procedimentos foram igualmente repetidos, porém com tempo de permanência do amido na solução de ácido acético foi de 48 horas.

As etapas seguintes, referentes à secagem do material, foi realizada de acordo com o que foi descrito no Capítulo 2.

#### 3.2 ANÁLISES INSTRUMENTAIS

As análises instrumentais por termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) de gelatinização, viscosidade de pasta (RVA), difratometria de raios X, microscopia de força atômica método não contato (NC-AFM), foram realizadas seguindo a metodologia específica para cada uma, as quais estão descritas no Capítulo 2.

### 3.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Todas as análises descritas (exceto TG/DTG) foram feitas em triplicata. Análise de variância (ANOVA) e teste de *Tukey* foram utilizados para comparar médias das amostras ao nível de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ) utilizando o *software* SASM-Agri.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 TERMOGRAVIMETRIA (TG) E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG)

A Figura 1 mostra as curvas TG/DTG, as quais são bastante semelhantes entre si, com três perdas de massa. A primeira perda de massa, referente à desidratação das amostras variou de 8,01 a 10,81%. A estabilidade térmica foi bastante similar para todas as amostras em questão, variando de 300 °C para a amostra menos estável (c) à 307 °C para a mais estável (e).

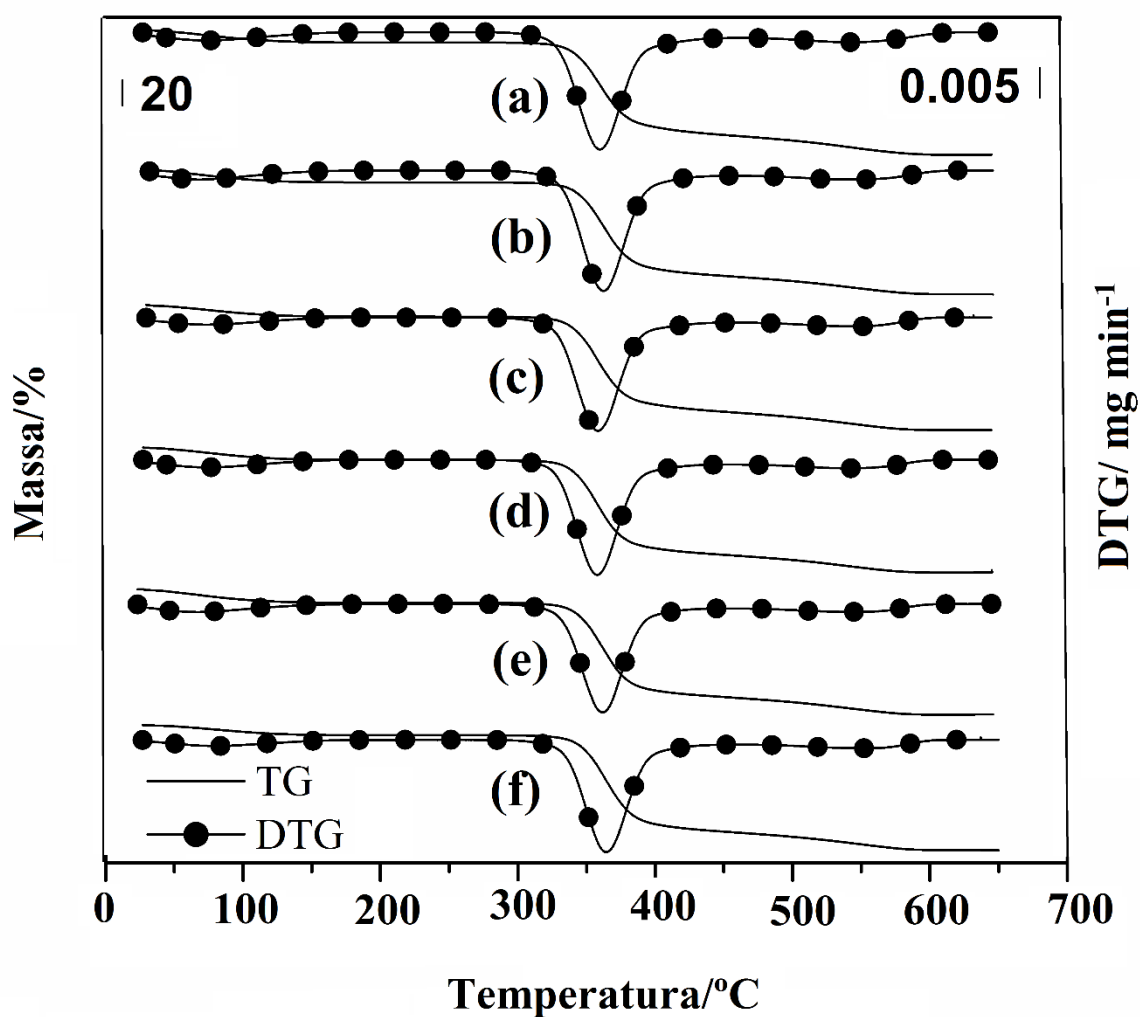


Figura 1: Curvas TG/DTG: Amido de mandioca tratado com ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com tempo de permanência de 24 horas na solução e secos em (a) estufa com circulação de ar, (b) sol, (c) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com tempo de permanência de 48 horas na solução e secos em (d) estufa com circulação de ar, (e) sol e (f) lâmpada com radiação ultravioleta.

Após a estabilidade ocorrem a segunda e a terceira perda de massa em duas etapas consecutivas, estas perdas foram atribuídas à decomposição e oxidação da matéria orgânica

respectivamente. O resíduo final de decomposição (cinzas) variou de 0,05 a 0,63%. As curvas DTG estão sobrepostas às curvas de TG para auxiliar na medição dos parâmetros dados e mostram às três principais perdas de massa. Todos os dados referente a variação de perda de massa, intervalo de temperatura que ocorre o fenômeno e a temperatura de pico são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Resultados das curvas TG/DTG: Amido de mandioca tratado com ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup> com tempo de permanência de 24 horas na solução e secos em (a) estufa com circulação de ar, (b) sol, (c) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup> com tempo de permanência de 48 horas na solução e secos em (d) estufa com circulação de ar, (e) sol e (f) lâmpada com radiação ultravioleta

| Amostra | TG             |               | DTG                         |                        |
|---------|----------------|---------------|-----------------------------|------------------------|
|         | Etapa          | $\Delta m/\%$ | $\Delta T/^{\circ}\text{C}$ | $T_p/^{\circ}\text{C}$ |
| (a)     | 1 <sup>a</sup> | 10,26         | 30-179                      | 72                     |
|         | estabilidade   | —             | 179-305                     | —                      |
|         | 2 <sup>a</sup> | 73,21         | 305-449                     | 363                    |
|         | 3 <sup>a</sup> | 16,05         | 449-622                     | 546                    |
| (b)     | 1 <sup>a</sup> | 10,38         | 30-177                      | 68                     |
|         | estabilidade   | —             | 177-303                     | —                      |
|         | 2 <sup>a</sup> | 74,01         | 303-448                     | 365                    |
|         | 3 <sup>a</sup> | 14,98         | 448-616                     | 545                    |
| (c)     | 1 <sup>a</sup> | 9,31          | 30-186                      | 73                     |
|         | estabilidade   | —             | 186-300                     | —                      |
|         | 2 <sup>a</sup> | 75,08         | 300-445                     | 362                    |
|         | 3 <sup>a</sup> | 15,27         | 445-612                     | 546                    |
| (d)     | 1 <sup>a</sup> | 10,15         | 30-184                      | 74                     |
|         | estabilidade   | —             | 184-302                     | —                      |
|         | 2 <sup>a</sup> | 74,60         | 302-439                     | 360                    |
|         | 3 <sup>a</sup> | 15,20         | 439-611                     | 543                    |
| (e)     | 1 <sup>a</sup> | 10,81         | 30-175                      | 68                     |
|         | estabilidade   | —             | 175-307                     | —                      |
|         | 2 <sup>a</sup> | 74,54         | 307-444                     | 364                    |
|         | 3 <sup>a</sup> | 14,57         | 444-606                     | 546                    |
| (f)     | 1 <sup>a</sup> | 8,01          | 30-167                      | 78                     |
|         | estabilidade   | —             | 167-306                     | —                      |
|         | 2 <sup>a</sup> | 76,84         | 306-448                     | 364                    |
|         | 3 <sup>a</sup> | 14,87         | 448-617                     | 553                    |

(\*)  $\Delta m$  perda de massa, (%),  $\Delta T$  variação de temperatura,  $T_p$  temperatura de pico.

O comportamento observado para as curvas TG/DTG está de acordo com dados já observado em estudos anteriores (BENINCA *et al.*, 2013; COLMAN; DEMIATE; SCHNITZLER; 2012; ANDRADE *et al.*, 2013).

#### 4.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A Figura 2 apresenta as curvas de DSC de gelatinização, as quais apresentam um pico endotérmico. A temperatura inicial ( $T_o$ ), temperatura de pico ( $T_p$ ) e temperatura de conclusão ( $T_c$ ), bem como a entalpia ( $\Delta H$ ) foram calculadas e todas as análises foram realizadas em triplicata, e os dados estão dispostos na Tabela 2.

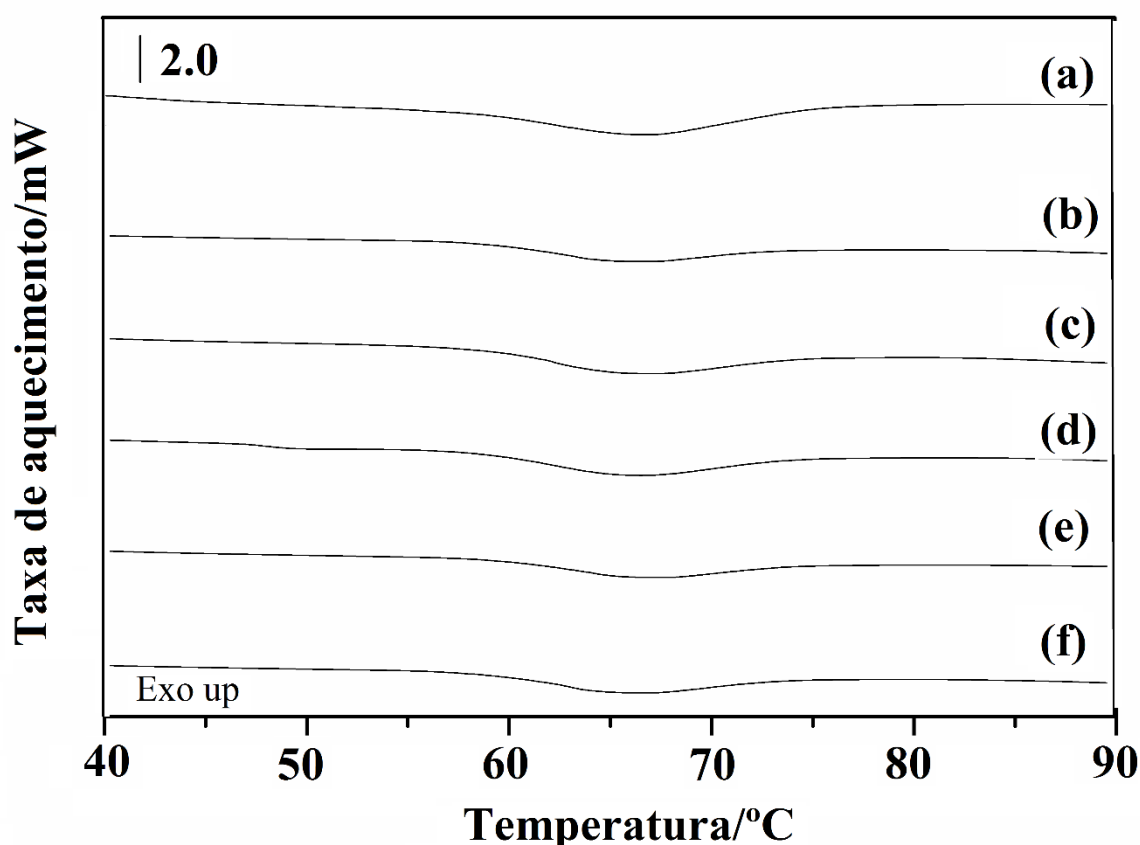


Figura 2: Curvas DSC de gelatinização: Amido de mandioca tratado com ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com tempo de permanência de 24 horas na solução e secos em (a) estufa com circulação de ar, (b) sol, (c) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com tempo de permanência de 48 horas na solução e secos em (d) estufa com circulação de ar, (e) sol e (f) lâmpada com radiação ultravioleta.

Para a temperatura inicial verificou-se que houve um acréscimo no valor com aumento do tempo de exposição ao ácido. Para um mesmo tipo de secagem, a temperatura inicial do

processo de gelatinização foi maior nas amostras que permaneceram 48 horas na solução ácida. De forma oposta, observamos um decréscimo na entalpia de gelatinização com o aumento do tempo de hidrólise para as amostras que foram submetidas ao mesmo tratamento de secagem. Tanto para a temperatura inicial como para a entalpia de gelatinização, essa diferença observada foi mais expressiva para as amostras secas em estufa. Dessa forma, verifica o efeito do tempo de hidrólise e a da exposição à irradiação UV no processo de gelatinização das amostras.

Tabela 2: Resultados das curvas DSC de gelatinização: Amido de mandioca tratado com ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup> com tempo de permanência de 24 horas na solução e secos em (a) estufa com circulação de ar, (b) sol, (c) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup> com tempo de permanência de 48 horas na solução e secos em (d) estufa com circulação de ar, (e) sol e (f) lâmpada com radiação ultravioleta.

| Amostra | DSC de gelatinização     |                         |                          |                           |
|---------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|---------------------------|
|         | <i>To</i> /°C            | <i>Tp</i> /°C           | <i>Tc</i> /°C            | $\Delta H_{gel}/J.g^{-1}$ |
| (a)     | 56,84±0,24 <sup>d</sup>  | 67,22±0,03 <sup>a</sup> | 75,35±0,14 <sup>a</sup>  | 14,64±0,77 <sup>a</sup>   |
| (b)     | 59,34±0,01 <sup>b</sup>  | 65,73±0,02 <sup>f</sup> | 72,98±0,13 <sup>e</sup>  | 8,95±0,22 <sup>cd</sup>   |
| (c)     | 59,55±0,02 <sup>b</sup>  | 66,22±0,05 <sup>c</sup> | 74,48±0,17 <sup>b</sup>  | 11,49±0,07 <sup>b</sup>   |
| (d)     | 58,84±0,06 <sup>c</sup>  | 65,99±0,02 <sup>d</sup> | 73,72±0,08 <sup>cd</sup> | 9,69±0,25 <sup>c</sup>    |
| (e)     | 59,87±0,02 <sup>a</sup>  | 66,50±0,03 <sup>b</sup> | 74,03±0,07 <sup>c</sup>  | 8,58±0,12 <sup>d</sup>    |
| (f)     | 59,61±0,02 <sup>ab</sup> | 65,84±0,02 <sup>e</sup> | 73,65±0,10 <sup>d</sup>  | 9,35±0,09 <sup>cd</sup>   |

(\*) *T<sub>o</sub>* “onset” temperatura inicial, *T<sub>p</sub>* temperatura de pico, *T<sub>c</sub>* “endset” temperatura de conclusão,  $\Delta H_{gel}$  entalpia de gelatinização, (\*\*) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

Plata-Oviedo e Camargo (1998), estudando o efeito do tratamento com ácidos e da secagem em amido de mandioca, acharam, para a modificação com ácido acético 2%, hidrólise de 60 min e secagem em estufa, temperatura inicial de 62°C e temperatura de pico de 73°C.

Em comparação com dados publicados referentes as propriedades de gelatinização (Vatanasuchart *et al.* (2005), Marcon *et al.* (2009), Franco *et al.* (2010); Atichokudomchai; Varavinit; Chinachoti (2002)), observa-se uma grande dispersão nos dados obtidos, que pode ser explicada pelas mudanças experimentais e alterações nas modificações do amido.

### 4.3 PROPRIEDADES DE PASTA (RVA)

Os resultados obtidos com a análise no RVA estão dispostos na Figura 3 e na Tabela 3. Com os dados obtidos, verificamos que a amostra que apresentou o maior pico de viscosidade,  $2169,5 \pm 0,7$  cP, foi a amostra seca ao sol com tempo de permanência na solução de ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de 48 horas (e).

Podemos constatar que o tempo em contato com a solução ácida influenciou de forma positiva a viscosidade das amostras. Ou seja, com um tempo de permanência maior (48 horas), obteve-se uma viscosidade maior ao se comparar as amostras que passaram pelo mesmo processo de secagem ((a) e (d); (b) e (e); (c) e (f)). Porém, as amostras submetidas à secagem na estufa foram as que apresentaram menor viscosidade, dessa forma, a radiação UV (natural ou artificial) mostra-se fundamental nas propriedades de pasta.

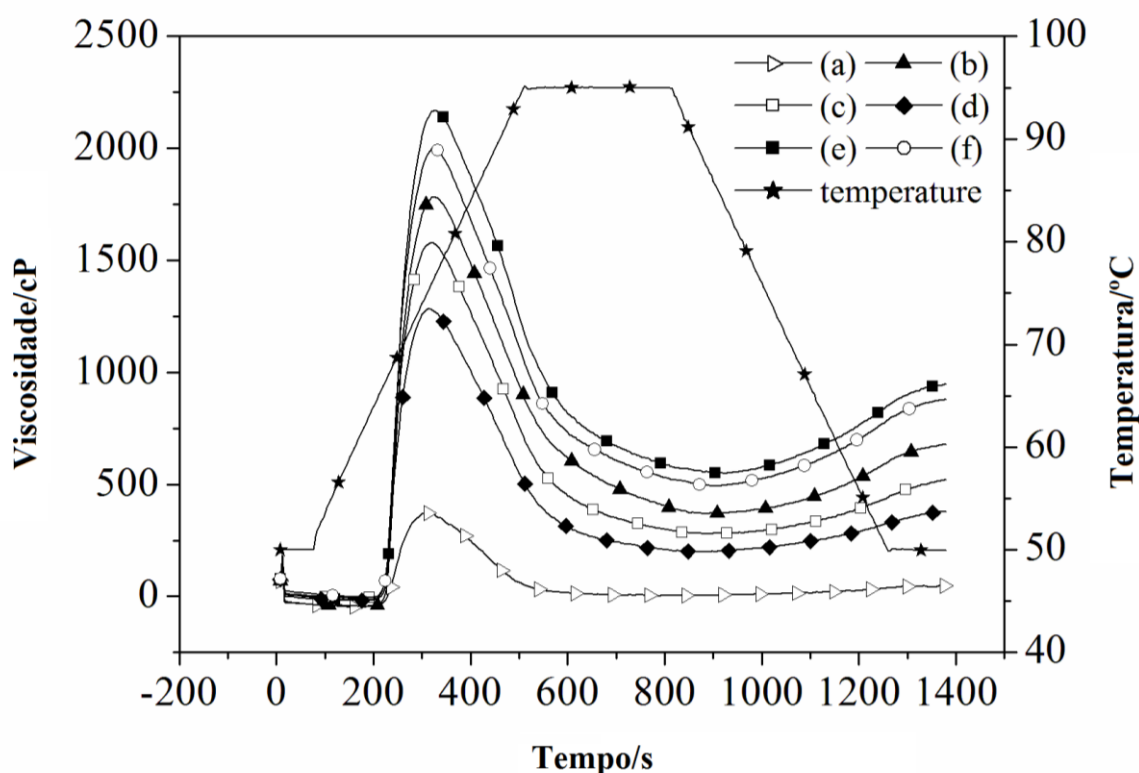


Figura 3: Curvas de RVA: Amido de mandioca tratado com ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com tempo de permanência de 24 horas na solução e secos em (a) estufa com circulação de ar, (b) sol, (c) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com tempo de permanência de 48 horas na solução e secos em (d) estufa com circulação de ar, (e) sol e (f) lâmpada com radiação ultravioleta.

Em comparação com o polvilho doce e azedo (amostras (a) e (b) do capítulo 2), todas as amostras apresentaram um decréscimo nas viscosidades de pico, dessa forma a acidificação e o processo de secagem interferiram nas propriedades reológicas das amostras.

Tabela 3: Resultados de RVA: Amido de mandioca tratado com ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup> com tempo de permanência de 24 horas na solução e secos em (a) estufa com circulação de ar, (b) sol, (c) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup> com tempo de permanência de 48 horas na solução e secos em (d) estufa com circulação de ar, (e) sol e (f) lâmpada com radiação ultravioleta.

| Amostra | Temperatura de pasta/°C | Viscosidade de pico/cP  | Tempo de pico/s        | Setback/cP             | Quebra/cP               | Viscosidade final/cP   |
|---------|-------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|
| (a)     | 66,9±0,3 <sup>a</sup>   | 371,5±0,7 <sup>f</sup>  | 305,5±2,1 <sup>b</sup> | 46,5±0,7 <sup>f</sup>  | 369,5±0,7 <sup>f</sup>  | 48,5±0,7 <sup>f</sup>  |
| (b)     | 66,1±0,2 <sup>ab</sup>  | 1782,0±1,4 <sup>c</sup> | 326,0±2,8 <sup>a</sup> | 307,5±2,1 <sup>c</sup> | 1413,0±1,4 <sup>c</sup> | 676,5±2,1 <sup>c</sup> |
| (c)     | 65,7±0,3 <sup>b</sup>   | 1580,0±1,4 <sup>d</sup> | 317,5±2,1 <sup>a</sup> | 240,0±1,4 <sup>d</sup> | 1301,0±1,4 <sup>d</sup> | 519,0±1,4 <sup>d</sup> |
| (d)     | 65,7±0,2 <sup>b</sup>   | 1281,5±2,1 <sup>e</sup> | 318,0±2,8 <sup>a</sup> | 182,0±1,4 <sup>e</sup> | 1083,5±2,1 <sup>e</sup> | 380,0±1,4 <sup>e</sup> |
| (e)     | 66,1±0,3 <sup>ab</sup>  | 2169,5±0,7 <sup>a</sup> | 326,0±2,8 <sup>a</sup> | 397,0±1,4 <sup>a</sup> | 1620,5±2,1 <sup>a</sup> | 945,5±0,7 <sup>a</sup> |
| (f)     | 65,7±0,3 <sup>b</sup>   | 1998,5±0,7 <sup>b</sup> | 322,0±2,8 <sup>a</sup> | 383,5±0,7 <sup>b</sup> | 1504,5±0,7 <sup>b</sup> | 877,5±0,7 <sup>b</sup> |

(\*) cP “centipoides”, (\*\*) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Tukey (p<0,05).

#### 4.4 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA- MÉTODO NÃO CONTATO (NC-AFM)

Na Figura 4 são apresentadas as micro- imagens obtidas com a técnica de NC-AFM, pode-se observar uma diferença visual na superfície das amostras. Determinou-se o diâmetro médio das partículas ( $d_a$ ), os quais apresentaram diferença significativa. A técnica permitiu também o cálculo da rugosidade média ( $r_a$ ), onde obteve-se valores bastante distintos. Todos os dados estão listados na Tabela 4.

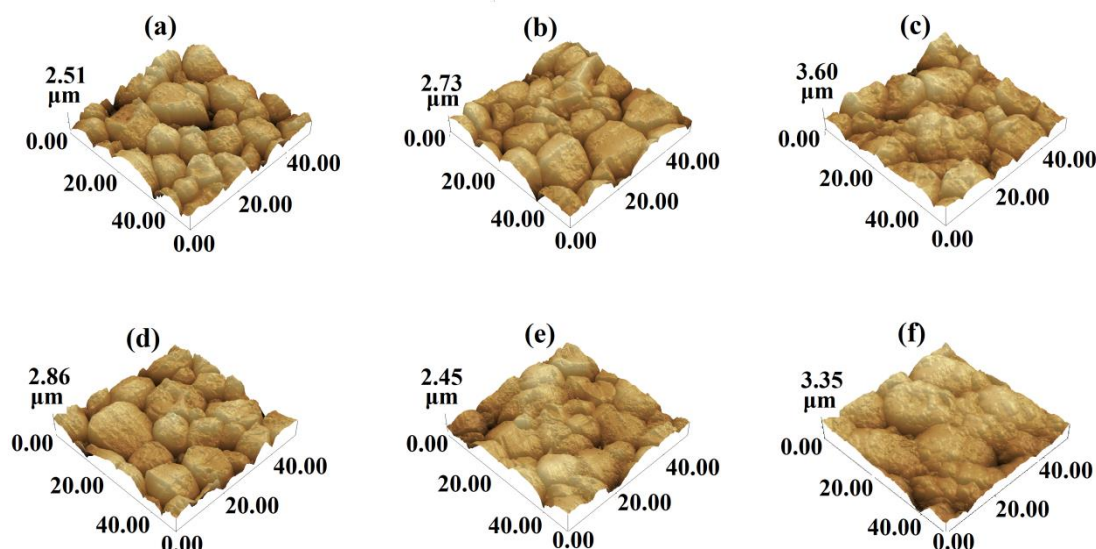


Figura 4: Micro-imagens obtidas pela NC- AFM: Amido de mandioca tratado com ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com tempo de permanência de 24 horas na solução e secos em (a) estufa com circulação de ar, (b) sol, (c) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com tempo de permanência de 48 horas na solução e secos em (d) estufa com circulação de ar, (e) sol e (f) lâmpada com radiação ultravioleta

Analisando os dados obtidos, verificamos que houve um aumento no diâmetro médio dos grânulos ( $d_a$ ) ao aumentar o tempo do tratamento ácido, comparando as amostras que sofreram o mesmo processo de secagem. Já para a rugosidade média ( $r_a$ ), os valores ficaram bastante próximos para as amostras com igual processo de secagem e diferentes tempos de permanência na solução ácida.

Tabela 4: Resultados AFM-NC: Amido de mandioca tratado com ácido acético  $0.1 \text{ M}$  com tempo de permanência de 24 horas na solução e secos em (a) estufa com circulação de ar, (b) sol, (c) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido acético  $0.1 \text{ M}$  com tempo de permanência de 48 horas na solução e secos em (d) estufa com circulação de ar, (e) sol e (f) lâmpada com radiação ultravioleta.

| Amostra | AFM                |                   |
|---------|--------------------|-------------------|
|         | $d_a/\mu\text{m}$  | $r_a/\mu\text{m}$ |
| (a)     | $9,28 \pm 0,76^b$  | 387,02            |
| (b)     | $6,91 \pm 1,04^c$  | 320,63            |
| (c)     | $6,71 \pm 0,62^c$  | 455,26            |
| (d)     | $10,35 \pm 1,03^b$ | 385,45            |
| (e)     | $9,43 \pm 1,81^b$  | 311,62            |
| (f)     | $14,20 \pm 1,45^a$ | 486,74            |

(\*)  $d_a$  Diâmetro médio,  $r_a$  Rugosidade média, (\*\*) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

Beninca *et al.* (2013), utilizando microscopia de força atômica, encontrou valores entre 9,77 a 11,68  $\mu\text{m}$  para o diâmetro médio das amostras de amido de mandioca nativo e tratado com ácido clorídrico 0,15 mol L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Andrade *et al.* (2013), estudaram o efeito do tratamento com calor- umidade em amido de mandioca orgânica e obtiveram valores que variaram de 10,09 a 13,08  $\mu\text{m}$  para o diâmetro médio dos grânulos utilizando força atômica.

#### 4.5 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A difratometria de Raios X foi utilizada para verificar os picos principais e o grau de cristalinidade relativa das amostras estudadas. Os difratogramas estão apresentados na Figura 5 e os dados referente a cristalinidade relativa são apresentados na Tabela 5.

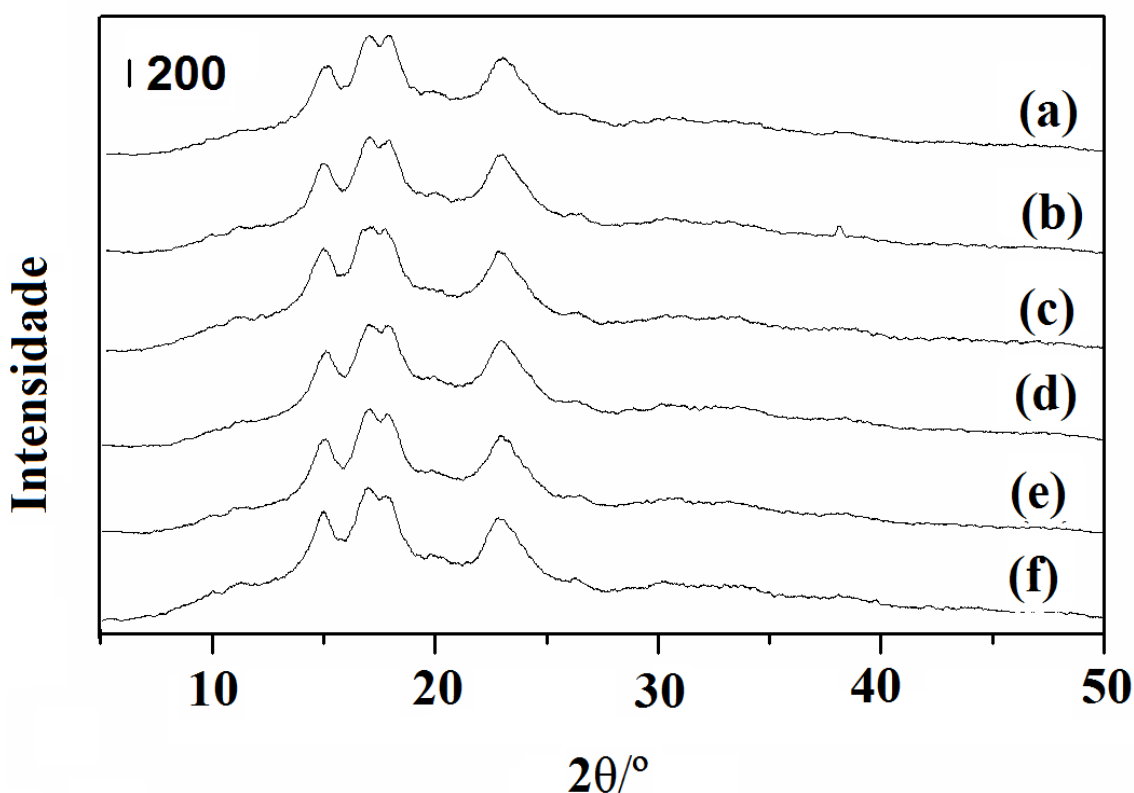


Figura 5: Difratogramas de Raios X: Amido de mandioca tratado com ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup> com tempo de permanência de 24 horas na solução e secos em (a) estufa com circulação de ar, (b) sol, (c) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup> com tempo de permanência de 48 horas na solução e secos em (d) estufa com circulação de ar, (e) sol e (f) lâmpada com radiação ultravioleta.

Não foi observado deslocamento acentuado dos picos principais, todas as amostras apresentaram picos em aproximadamente 15°, 17°, 18° e 23° em  $2\theta$ , o que caracteriza padrão tipo A, segundo o padrão cristalográfico proposto por Marcon *et al.* (2009). Porém, a

cristalinidade relativa, calculada de acordo com a Equação 1, apresentou um decréscimo ao se comparar as amostras com maiores tempos de permanência na solução de ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup> e iguais processo de secagem, devido ao grande tempo de permanência na solução (48 horas), provavelmente o ácido além de interagir com a parte amorfa da estrutura do grânulo, no início da reação, também interagiu com as regiões cristalinas, diminuindo, dessa forma, a cristalinidade relativa das amostras.

Como já foi visto na literatura (MESTRES; ROUAU, 1997; FIEDOROWICZ *et al.*, 1999; BHAT; KARIM, 2009), irradiação UV não altera a estrutura cristalina da amostra, fato esse que vai ao encontro com os dados obtidos, pois podemos observar que tanto a ação do ácido quanto a incidência de luz UV interferiram na cristalinidade das amostras.

Tabela 5: Resultados Raios X: Amido de mandioca tratado com ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup> com tempo de permanência de 24 horas na solução e secos em (a) estufa com circulação de ar, (b) sol, (c) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup> com tempo de permanência de 48 horas na solução e secos em (d) estufa com circulação de ar, (e) sol e (f) lâmpada com radiação ultravioleta.

| Amostra | XRD                         |
|---------|-----------------------------|
|         | Cristalinidade Relativa (%) |
| (a)     | 22,04±0,17 <sup>abc</sup>   |
| (b)     | 22,99±0,22 <sup>a</sup>     |
| (c)     | 22,39±0,67 <sup>ab</sup>    |
| (d)     | 21,25±0,07 <sup>c</sup>     |
| (e)     | 22,85±0,27 <sup>a</sup>     |
| (f)     | 21,58±0,56 <sup>bc</sup>    |

(\*) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Tukey (p>0,05).

Plata-Oviedo e Camargo (1998), estudaram o efeito do tratamento com ácido acético e do processo de secagem (estufa ou sol) nas propriedades físicos- químicas e funcionais do amido de mandioca, e verificaram para todas as amostras estudadas que não houve diferença na cristalinidade das mesmas, porém, houve com o tratamento utilizado, uma alteração no padrão original de cristalinidade do amido nativo, tipo C, para o padrão tipo A. Marcon *et al.* (2009) e Atichokudomchai; Varavinit; Chinachoti (2002), também obtiveram padrão tipo A para as amostras estudadas.

## 5 CONCLUSÃO

As características de decomposição térmica, observadas nas curvas TG/DTG, das amostras estudadas apresentaram típicas às análises termogravimétricas de amido, com três perdas de massa (desidratação, decomposição e oxidação. Todas as amostras apresentaram após a desidratação uma estabilidade térmica que variou de 300 à 307 °C.

A análise de DSC mostrou um decréscimo nos valores de entalpia de gelatinização com o aumento do tempo de permanência na solução ácida para amostras submetidas ao mesmo processo de secagem.

A viscosidade de pico, observadas nas análises de RVA, apresentou maiores valores nas amostras que permaneceram mais tempo na solução ácida e submetidas ao mesmo processo de secagem. Porém, as amostras secas em estufa foram as que apresentaram menores valores para a viscosidade, dessa forma verificou-se o efeito da irradiação UV nas propriedades viscoelásticas das amostras.

A técnica NC-AFM permitiu o cálculo da rugosidade média, que foi bastante similar para as amostras secas da mesma forma, ou seja, o tempo não interferiu na rugosidade das amostras. Já para o diâmetro médio, houve um aumento no valor com o aumento do tempo da hidrólise ácida.

As análises por Difração de Raios X pelo método do pó mostraram que não houve um deslocamento nos principais picos. O grau de cristalinidade foi menor nas amostras mantidas por 48 horas na solução de ácido acético.

## REFERÊNCIAS

ANDRADE, M. M. P.; OLIVEIRA, C. S. de; COLMAN, T. A. D; COSTA, F. J. O da; SCHNITZLER, E. Effects of heat–moisture treatment on organic cassava starch-Thermal, rheological and structural study, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, doi: 10.1007/s10973-013-3159-3, 2013.

ATICHOKUDOMCHAI, N.;VARAVINIT, S.; CHINACHOTI, P. Gelatinization Transitions of Acid-modified Tapioca Starches by Differential Scanning Calorimetry (DSC). **Starch/Stärke**, v. 54, p. 296-302, 2002.

BENINCA. C., COLMAN T. A. D., LACERDA L. G.,FILHO M. A. S. C., BANNACH G., SCHNITZLER E., The thermal, rheological and structural properties of cassava starch granules modified with hydrochloric acid at different temperatures, **Thermochimica Acta**, V. 552, p. 65-69, 2013.

BHAT, R.; KARIM, A.A. Impact of Radiation Processing on Starch. **Comprehensive reviews in food science and food safety**, v. 8, p.45-58, 2009.

CARVALHO, E. P. de; CANHOS, V. P.; VILELA, E. R.; CARVALHO, H. P. de. Polvilho azedo: aspectos físicos, químicos e microbiológicos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 31, n. 2, p. 129- 137, 1996.

CEREDA, M. P.; **Propriedades gerais do amido**. São Paulo: Fundação Cargill, 13-240p (Culturas de Tuberculosas Amiláceas Latino Americanas) 2002.

CHEN, Y.; HUANG, S.; TANG, Z.; CHEN, X.; ZHANG, Z. Structural changes of cassava starch granules hydrolyzed by a mixture of  $\alpha$ -amylase and glucoamylase. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, p. 272-275, 2011.

COLMAN, T. A. D., DEMIATEI. M., SCHNITZLER E. The effect of microwave radiation on some thermal, rheological and structural properties of cassava starch, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, doi:10.1007/s10973-012-2866-5, 2012.

DEMIATE, I. M.; BARANA, A. C.; CEREDA, M. P.; WOSIACHI, G. Organic acid profile of commercial sour cassava starch. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 19, n. 1, 1999.

DEMIATE, I. M.; DUPUY, N.; HUVENNE, J.P.; CEREDA, M.P.;WOSIACKI, G. Relationship between baking behavior of modified cassava starches and chemical structures determined by FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v.42, p. 149-158, 2000.

DUTTA, H.; PAUL, S.; KALITA, D.; MAHANTA, C. L. Effect of acid concentration and treatment time on acid–alcohol modified jackfruit seed starch properties. **Food Chemistry** v.128, p. 284-291, 2011.

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.

FIEDOROWICZ, M.; TOMASICK, P.; LIM, S. T. Molecular distribution and pasting properties of UV irradiated corn starches. **Starch/Stärke**, v. 51, p.126-131, 1999.

FRANCO, C. M. L.; OGAWA, C.; RABACHINI, T.; ROCHA, T. de S.; CEREDA, M. P.; JANE, J. L. Effect of Lactic Acid and UV Irradiation on the Cassava and Corn Starches. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.53, p. 443-454, 2010.

JAYAKODY, L.; HOOVER, R. The effect of lintnerization on cereal starch granules. **Food Research International**, v. 35, p. 665-680, 2002.

LAWAL, L.S.; ADEBOWALE, K.O.; OGUNSANWO, B.M.; BARBA, L.L.; ILO, N.S. Oxidized and acid thinned starch derivatives of hybrid maize: functional characteristics, wide angle X-ray diffractometry and thermal properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 35, p. 71–79, 2005.

MARCON, M. J. A.; KURTZ, D. J.; RAGUZZONI, J. C.; DELGADILLO, I.; MARASCHIN, M.; SOLDI, V.; REGINATTO, V.; AMANTE, E. R. Expansion Properties of Sour Cassava Starch (*PolvilhoAzedo*): Variables Related to its Practical Application in Bakery. **Starch/Stärke**, v. 61, p. 716-726, 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.

PLATA-OVIEDO, M. S.V.; CAMARGO, C. Effect of Acid Treatments and Drying Processes on Physico-chemical and Functional Properties of Cassava Starch. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. v. 77, p.103-108, 1998.

VATANASUCHART, N.; NAIVIKULB, O.; CHAROENREINB, S., SRIROTHB, K. Molecular properties of cassava starch modified with different UVirradiations to enhance baking expansion. **Carbohydrate Polymers**, v. 61, p. 80-87, 2005.

WANG, L.; WANG, Y. Structures and physicochemical properties of acid-thinned corn, potato, and rice starches. **Starche/Starke**, v. 53, p. 570–576, 2001.

WANG, Y.; TRUONG, V.; WANG, L. Structures and rheological properties of corn starches as affected by acid hydrolysis. **Carbohydrate Polymers**, v. 52, p. 327-333, 2003.

## **CAPÍTULO 4- PROPRIEDADES TÉRMICAS, REOLÓGICAS E ESTRUTURAIS DE AMIDO DE MANDIOCA ACIDIFICADO COM A MISTURA DE ÁCIDO LÁTICO E ACÉTICO E SECO SOB DIFERENTES CONDIÇÕES**

### **Resumo**

Seis amostras de amido de mandioca comercial foram modificadas com solução que continha a mistura de ácido láctico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , permanecendo-as na solução por 24 e 48 horas e então foram submetidas a diferentes processos de secagem (ao sol, em estufa e com lâmpada de luz ultravioleta), estabelecendo um tempo de 24 horas para a etapa de secagem. As amostras foram mantidas em dessecador e analisadas por Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Viscoamilográficas (RVA), Difração de raios X em pó e microscopia de força atômica, pelo método não-contato (NC-AFM). As análises termogravimétricas apresentaram-se similar entre si e com o padrão típico para amostra de amido, observando uma estabilidade térmica variando de 304 a 312°C. Para o processo de gelatinização, observados na análise de DSC, a temperatura de pico aumentou com o aumento do tempo de hidrólise ácida para as amostras com mesmo tipo de secagem, já para a entalpia de gelatinização, apenas para as amostras que foram secas em estufa, observou um decréscimo nesses valores. Com a análise de RVA verificou que a amostra que permaneceu 48 horas na solução ácida e foi seca com lâmpada de luz UV foi a que apresentou maior valor de viscosidade. Na técnica de AFM constatou que o tratamento sofrido pelas amostras não alterou significativamente o diâmetro médio, já a rugosidade média apresentou bastante variação em seus valores. Nos difratogramas de Raios X não foi observado deslocamento dos picos principais, sendo todas as amostras classificadas como padrão tipo A.

### **Palavras- chave**

Amido ácido modificado, análise térmica, gelatinização, reologia, microscopia de força atômica.

## Abstract

Six samples of commercial cassava starch were modified with a solution containing a mixture of 0.1 mol L<sup>-1</sup> lactic acid and 0.1 mol L<sup>-1</sup> acetic acid. The samples remained in the solution for 24 and 48 hours and were then subjected to different drying processes (the sun, in an oven, and with a UV lamp), with a time of 24 hours for the drying stage. The samples were kept in a desiccator and analysed by thermogravimetry and derivative thermogravimetry (TG/DTG), differential scanning calorimetry (DSC), rapid visco analysis (RVA) and x-ray diffraction powder and atomic force microscopy, non-contact method (NC-AFM). The thermogravimetric analyses were similar to each other and with a typical pattern for starch samples, with a range of thermal stability from 304-312 °C. For the process of gelatinisation, which was observed in the DSC analysis, the peak temperature increased with the amount of time of acid hydrolysis for the samples with the same type of drying process. In terms of the gelatinisation enthalpy, there was a decrease in these values, but only for the samples that were oven dried. In terms of the RVA analysis, it was found that the sample that remained for 48 hours in the acid solution and was dried with UV lamp showed the highest viscosity value. The NC-AFM technique revealed that the treatment undergone by the samples did not significantly alter the mean diameter; however, the average roughness showed considerable variation in values. In terms of the x-ray diffraction patterns, a shift in the main peaks was not observed, and all the samples were classified as type A standard.

## Keywords

Acid modified starch, thermal analysis, gelatinisation, rheology, atomic force microscopy.

## 1 INTRODUÇÃO

Entre as vantagens do uso do amido de mandioca, destaca-se a temperatura de gelatinização ser menor e a sua viscosidade aparente mais elevada do que a do amido de milho na mesma concentração, o que é desejável para algumas aplicações. Após o cozimento, pasta de amido de mandioca tem menor tendência à retrogradação, o que muitas vezes é uma característica desejada para usos industriais. Embora o amido de mandioca apresente várias vantagens quando comparado com o amido de milho, apresenta também limitações, como sua instabilidade durante o cozimento e a acidez, como outros amidos nativos (TAKIZAWA *et al.*, 2004).

A modificação ácida, uma das possibilidades para reverter essas limitações, sendo que o amido modificado por ácido não apresenta mudanças significativas na sua forma granular, tem birrefringência similar e, essencialmente, a mesma insolubilidade em água fria, em relação ao amido nativo. No entanto, apresenta menor viscosidade de pasta quente, maior poder de gelificação, menor viscosidade intrínseca, menor afinidade com iodo, e maior temperatura de gelatinização (ZAMBRANO; CAMARGO, 2001).

Uma característica valorizada pelo setor alimentício é a propriedade de expansão dos grânulos de amido. O polvilho azedo é um amido modificado submetido à fermentação e secagem ao sol, com propriedade de expansão característica. Por esse motivo, o polvilho azedo é utilizado no preparo de produtos panificáveis, e na formulação deles não se inclui nenhum tipo de fermento biológico, ou agentes químicos, para a promoção do crescimento, ocorrendo expansão durante o forneamento. Os biscoitos produzidos com polvilho azedo têm um volume específico muito elevado, uma estrutura alveolar e crocância que se assemelham aos “snacks” extrusados (GARCIA; LEONEL, 2005; BERTOLINI *et al.*, 2001).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito da ação conjunta do ácido láctico e do ácido acético em diferentes tempos de permanência na solução (24 e 48 horas) e de diferentes processos de secagem (sol, estufa e com luz ultravioleta) sobre as propriedades térmicas, estruturais e de pasta nas amostras de amido de mandioca.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Modificar o amido de mandioca comercial com ácido láctico e ácido acético em diferentes tempos de permanência na solução (24 e 48 horas) e submeter a diferentes processos de secagem (estufa, sol e com lâmpada de irradiação UV);
- Verificar o efeito da modificação nas propriedades térmicas;
- Estabelecer os parâmetros de gelatinização e as propriedades de pasta das amostras obtidas;
- Determinar o grau de cristalinidade bem como o diâmetro médio das partículas e a rugosidade média das amostras.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MODIFICAÇÃO DO AMIDO

O amido de mandioca (polvilho doce) comercial da marca Zaeli (LOT 03/12D11747) foi obtido no mercado local da cidade de Ponta Grossa- Paraná. Porções de 100 g do amido nativo (polvilho doce) foram dispersas na mistura de 200 mL da solução de ácido láctico  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  com 200 mL de ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , a qual foram previamente padronizadas com hidróxido de sódio (NaOH), sendo que este foi padronizado com padrão primário biftalato de potássio. Manteve-se sob agitação a suspensão por 1 hora e deixou-a em repouso até completar um período de 24 horas à uma temperatura de  $20^{\circ}\text{C}$ . Decorrido o tempo, filtrou-se a solução em funil de Buchner com água em abundância para garantir que todo o resíduo dos ácidos fossem eliminados. O filtrado foi então dividido, em três partes aproximadamente iguais, e colocadas em placas de Petri, onde cada parte foi submetida à um processo de secagem diferente (sol, estufa com circulação de ar à  $40^{\circ}\text{C}$  e com lâmpada ultravioleta), estabelecendo um tempo de 24 horas para esta etapa. Finalizando a secagem as amostras foram moídas com pistilo e almofariz e peneiradas com peneira de 80 mesh e então acondicionadas em frascos plásticos devidamente identificados e mantidas em dessecador. Os procedimentos foram igualmente repetidos, porém com tempo de permanência do amido na solução foi de 48 horas.

As etapas seguintes, referentes à secagem do material, foram realizadas de acordo com o que foi descrito no Capítulo 2.

#### 3.2 ANÁLISES INSTRUMENTAIS

As análises instrumentais por termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) de gelatinização, viscosidade de pasta (RVA), difratometria de raios X, microscopia de força atômica método não contato (NC-AFM), foram realizadas seguindo a metodologia específica para cada uma, as quais estão descritas no Capítulo 2.

### 3.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Todas as análises descritas (exceto TG/DTG) foram feitas em triplicata. Análise de variância (ANOVA) e teste de *Tukey* foram utilizados para comparar médias das amostras ao nível de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ) utilizando o *software* SASM-Agri.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 TERMOGRAVIMETRIA (TG) E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG)

As curvas TG/DTG para as amostras de amido de mandioca modificado pela mistura de ácido lático  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com tempo de permanência na solução de 24 e 48 horas e submetidos a diferentes processos de secagem, são mostradas na Figura 1.

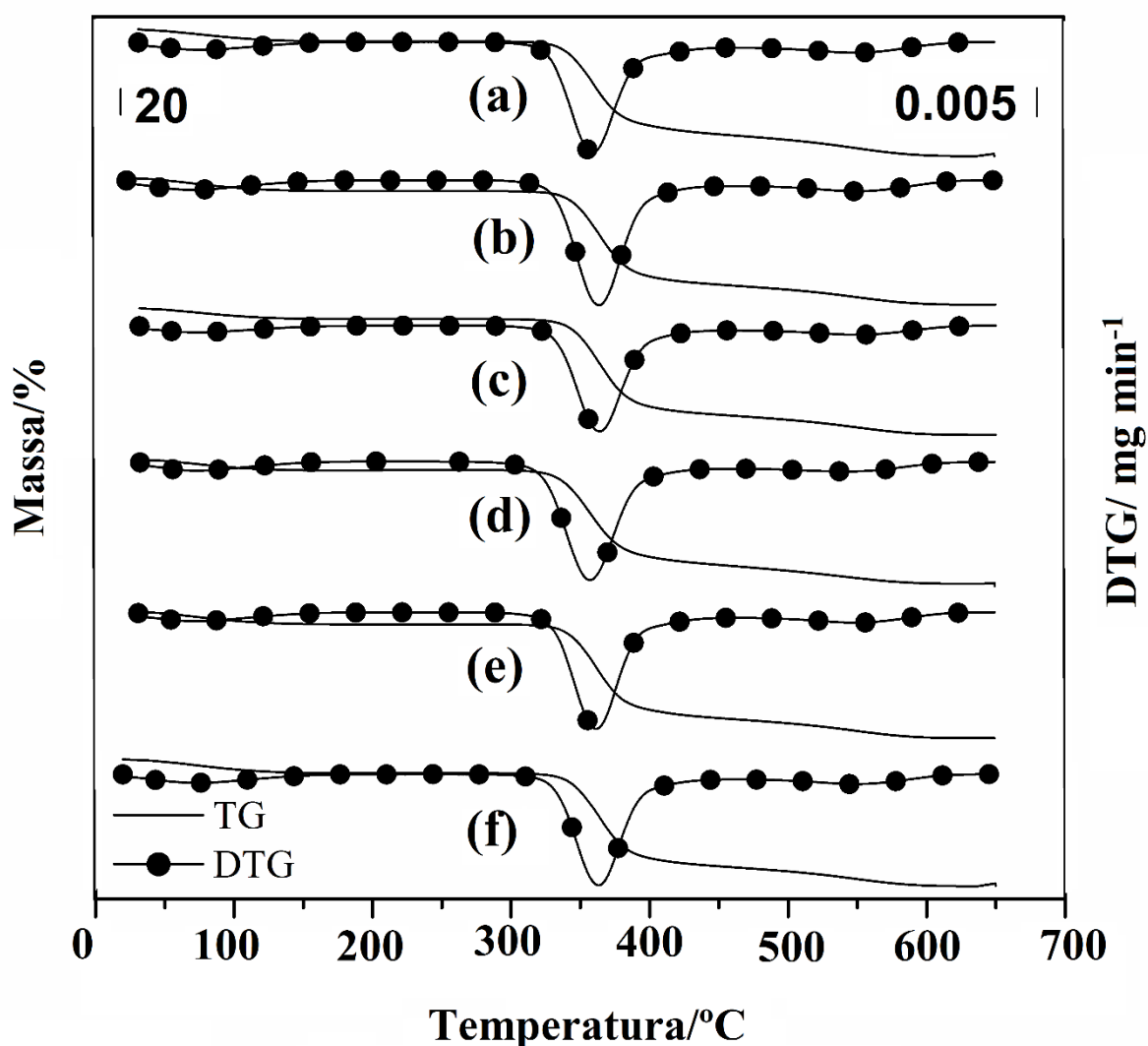


Figura 1: Curvas TG/DTG: Amido de mandioca tratado com ácido lático  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com tempo de permanência de 24 horas na solução e secos em (a) estufa com circulação de ar, (b) sol, (c) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido lático  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com tempo de permanência de 48 horas na solução e secos em (d) estufa com circulação de ar, (e) sol e (f) lâmpada com radiação ultravioleta

Nota-se que todas as amostras apresentaram três perdas de massa e um patamar de estabilidade para o amido desidratado semelhante com o que foi observado nos capítulos 2 e 3, fato que é típico para as curvas termogravimétricas de amidos em geral. A primeira perda de massa foi atribuída à desidratação, que variou de 8,70 a 10,91%, que é seguida de um patamar de estabilidade até a temperatura de 304 °C para a amostra menos estável (e) à 312°C para a mais estável (d). Em comparação com o amido de mandioca sem tratamento (amostra (a) do capítulo 2, as amostras (b) e (c) apresentaram a mesma estabilidade térmica, 311 °C, já as amostras (a), (e) e (f) apresentaram estabilidade térmica inferior e apenas para a amostra (d) houve um aumento em relação ao nativo, já em relação ao polvilho azedo (amostra (b) do capítulo 2), todas as amostras apresentaram um incremento em sua estabilidade térmica. Todos os dados referente à variação de perda de massa, intervalo de temperatura que ocorre o fenômeno e a temperatura de pico são apresentados na Tabela 1.

A segunda perda de massa é a mais acentuada para todas as amostras, observando uma variação de 72,80% a 75,91% da massa inicial. A terceira perda de massa é consecutiva à segunda e são atribuídas à decomposição e oxidação da matéria orgânica respectivamente. O resíduo final de decomposição (cinzas) variou de 0,16 a 0,70%. As curvas DTG estão sobrepostas às curvas de TG para auxiliar na medição dos parâmetros dados e mostram às três principais perdas de massa.

Nota-se na Tabela 1 que com o aumento do tempo de permanência na solução houve um decréscimo na temperatura final de decomposição, sendo que para as amostras secas ao sol permaneceram inalteradas.

Tabela 1: Resultados das curvas de TG/DTG: Amido de mandioca tratado com a mistura de ácido láctico 0,1 mol L<sup>-1</sup> e ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup> com tempo de permanência de 24 horas na solução e secos em (a) estufa com circulação de ar, (b) sol, (c) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,1 mol L<sup>-1</sup> e ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup> com tempo de permanência de 48 horas na solução e secos em (d) estufa com circulação de ar, (e) sol e (f) lâmpada com radiação ultravioleta.

| Amostra | TG             |               | DTG                         |                        |
|---------|----------------|---------------|-----------------------------|------------------------|
|         | Etapa          | $\Delta m/\%$ | $\Delta T/^{\circ}\text{C}$ | $T_p/^{\circ}\text{C}$ |
| (a)     | 1 <sup>a</sup> | 9,54          | 30-175                      | 77                     |
|         | estabilidade   | —             | 175-306                     | —                      |
|         | 2 <sup>a</sup> | 72,80         | 306-449                     | 360                    |
|         | 3 <sup>a</sup> | 17,38         | 449-625                     | 549                    |
| (b)     | 1 <sup>a</sup> | 10,44         | 30-176                      | 73                     |
|         | estabilidade   | —             | 176-311                     | —                      |
|         | 2 <sup>a</sup> | 73,62         | 311-450                     | 364                    |
|         | 3 <sup>a</sup> | 15,73         | 450-631                     | 551                    |
| (c)     | 1 <sup>a</sup> | 8,70          | 30-181                      | 74                     |
|         | estabilidade   | —             | 181-311                     | —                      |
|         | 2 <sup>a</sup> | 75,91         | 311-461                     | 357                    |
|         | 3 <sup>a</sup> | 14,95         | 461-627                     | 540                    |
| (d)     | 1 <sup>a</sup> | 8,95          | 30-179                      | 73                     |
|         | estabilidade   | —             | 179-312                     | —                      |
|         | 2 <sup>a</sup> | 74,88         | 312-449                     | 362                    |
|         | 3 <sup>a</sup> | 15,47         | 449-621                     | 549                    |
| (e)     | 1 <sup>a</sup> | 10,21         | 30-183                      | 68                     |
|         | estabilidade   | —             | 183-304                     | —                      |
|         | 2 <sup>a</sup> | 75,61         | 304-476                     | 364                    |
|         | 3 <sup>a</sup> | 13,64         | 476-631                     | 546                    |
| (f)     | 1 <sup>a</sup> | 10,91         | 30-186                      | 72                     |
|         | estabilidade   | —             | 186-307                     | —                      |
|         | 2 <sup>a</sup> | 74,01         | 307-459                     | 363                    |
|         | 3 <sup>a</sup> | 14,92         | 459-615                     | 548                    |

(\*)  $\Delta m$  perda de massa, (%),  $\Delta T$  variação de temperatura,  $T_p$  temperatura de pico.

#### 4.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A Figura 2 apresenta as curvas de DSC obtidas para a gelatinização dos amidos. Observa-se que todas as amostras apresentaram comportamento semelhante, com um pico endotérmico. A temperatura inicial ( $T_o$ ), temperatura de pico ( $T_p$ ) e temperatura de conclusão ( $T_c$ ), bem como a entalpia ( $\Delta H$ ) foram calculados e todas as análises foram realizadas em triplicata, e os dados estão dispostos na Tabela 2.

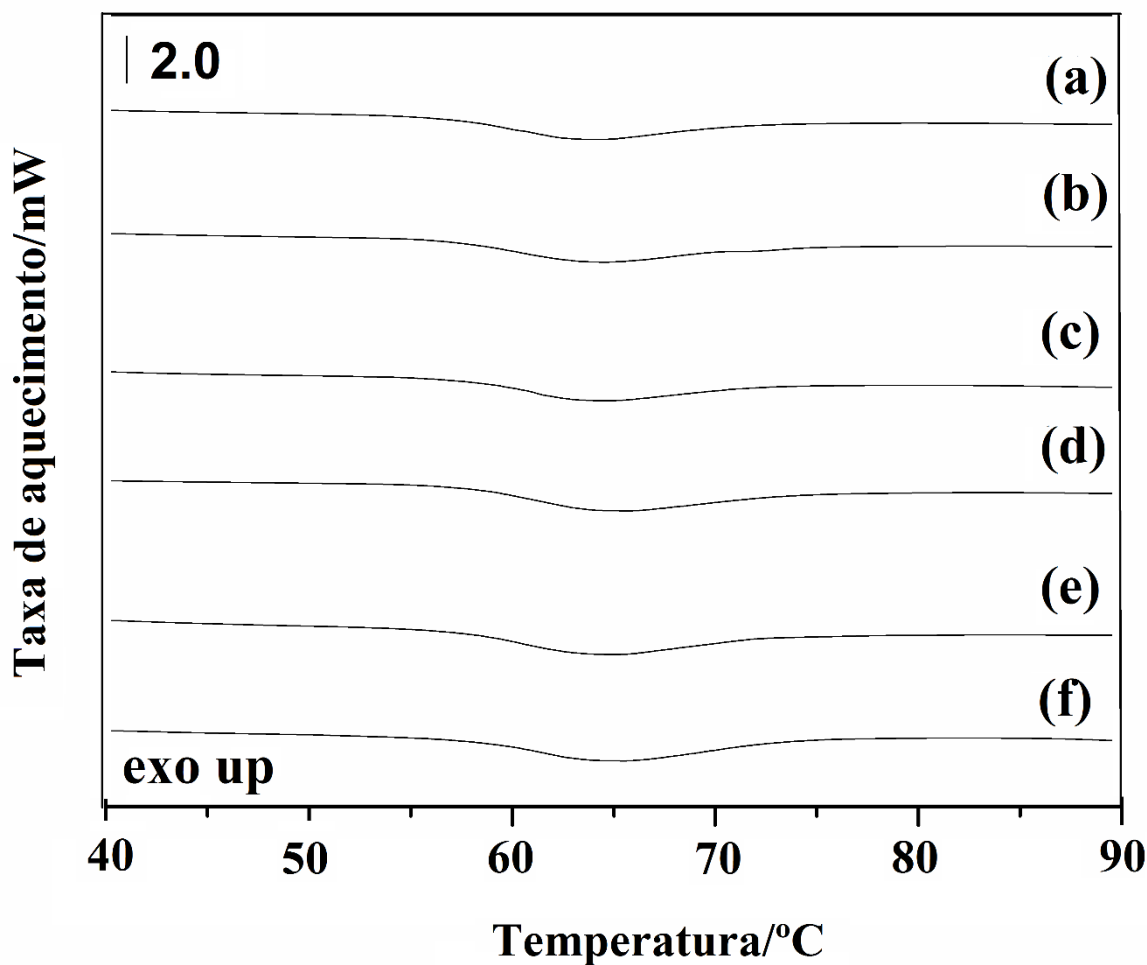


Figura 2: Curvas DSC de gelatinização: Amido de mandioca tratado com a mistura de ácido láctico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com tempo de permanência de 24 horas na solução e secos em (a) estufa com circulação de ar, (b) sol, (c) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com tempo de permanência de 48 horas na solução e secos em (d) estufa com circulação de ar, (e) sol e (f) lâmpada com radiação ultravioleta.

Para a temperatura de pico verificou-se que houve um acréscimo no valor com aumento do tempo de hidrólise comparando as amostras que foram submetidas ao mesmo processo de secagem. Observa-se um decréscimo na entalpia de gelatinização para as amostras secas em estufa e para as demais houve um acréscimo, com o aumento do tempo de hidrólise

para as amostras que foram submetidas ao mesmo tratamento de secagem, que por sua vez, faz com que a área destes picos aumente, havendo consequentemente um aumento no valor do  $\Delta H_{gel}$ .

Segundo Hoover (2000), as temperaturas de gelatinização e a amplitude da endotérmica aumentam com a hidrólise ácida. No entanto, a influência da hidrólise ácida na entalpia de gelatinização pode variar com a fonte de amido e tempo de hidrólise. Uma vez que a hidrólise ácida ataca preferencialmente as regiões amorfas no grânulo e os cristais são dissociados. Por conseguinte, os cristais de amidos tratados com ácidos fundem a uma temperatura mais elevada e a faixa de temperatura de transição é maior.

Tabela 2: Resultados das curvas de DSC de gelatinização: Amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,1 mol L<sup>-1</sup> e ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup> com tempo de permanência de 24 horas na solução e secos em (a) estufa com circulação de ar, (b) sol, (c) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,1 mol L<sup>-1</sup> e ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup> com tempo de permanência de 48 horas na solução e secos em (d) estufa com circulação de ar, (e) sol e (f) lâmpada com radiação ultravioleta.

| Amostra | DSC de gelatinização     |                         |                          |                                  |
|---------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|----------------------------------|
|         | $T_o/^{\circ}\text{C}$   | $T_p/^{\circ}\text{C}$  | $T_c/^{\circ}\text{C}$   | $\Delta H_{gel}/\text{J.g}^{-1}$ |
| (a)     | 56,77±0,04 <sup>e</sup>  | 63,54±0,02 <sup>d</sup> | 71,65±0,16 <sup>cd</sup> | 11,65±0,30 <sup>b</sup>          |
| (b)     | 57,43±0,02 <sup>cd</sup> | 64,1±0,01 <sup>c</sup>  | 71,47±0,04 <sup>d</sup>  | 9,93±0,24 <sup>c</sup>           |
| (c)     | 58,39±0,06 <sup>a</sup>  | 64,17±0,02 <sup>c</sup> | 72,05±0,16 <sup>bc</sup> | 10,27±0,27 <sup>c</sup>          |
| (d)     | 57,7±0,01 <sup>b</sup>   | 64,84±0,09 <sup>b</sup> | 73,72±0,18 <sup>a</sup>  | 10,51±0,22 <sup>c</sup>          |
| (e)     | 57,4±0,06 <sup>d</sup>   | 65,32±0,02 <sup>a</sup> | 72,24±0,28 <sup>b</sup>  | 14,43±0,51 <sup>a</sup>          |
| (f)     | 57,59±0,1 <sup>bc</sup>  | 64,87±0,04 <sup>b</sup> | 73,43±0,05 <sup>a</sup>  | 11,97±0,51 <sup>b</sup>          |

(\*)  $T_o$  “onset” temperatura inicial,  $T_p$  temperatura de pico,  $T_c$  “endset” temperatura de conclusão,  $\Delta H_{gel}$  entalpia de gelatinização. (\*\*) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

#### 4.3 PROPRIEDADES DE PASTA (RVA)

Os resultados obtidos com a análise no RVA estão dispostos na Figura 3.

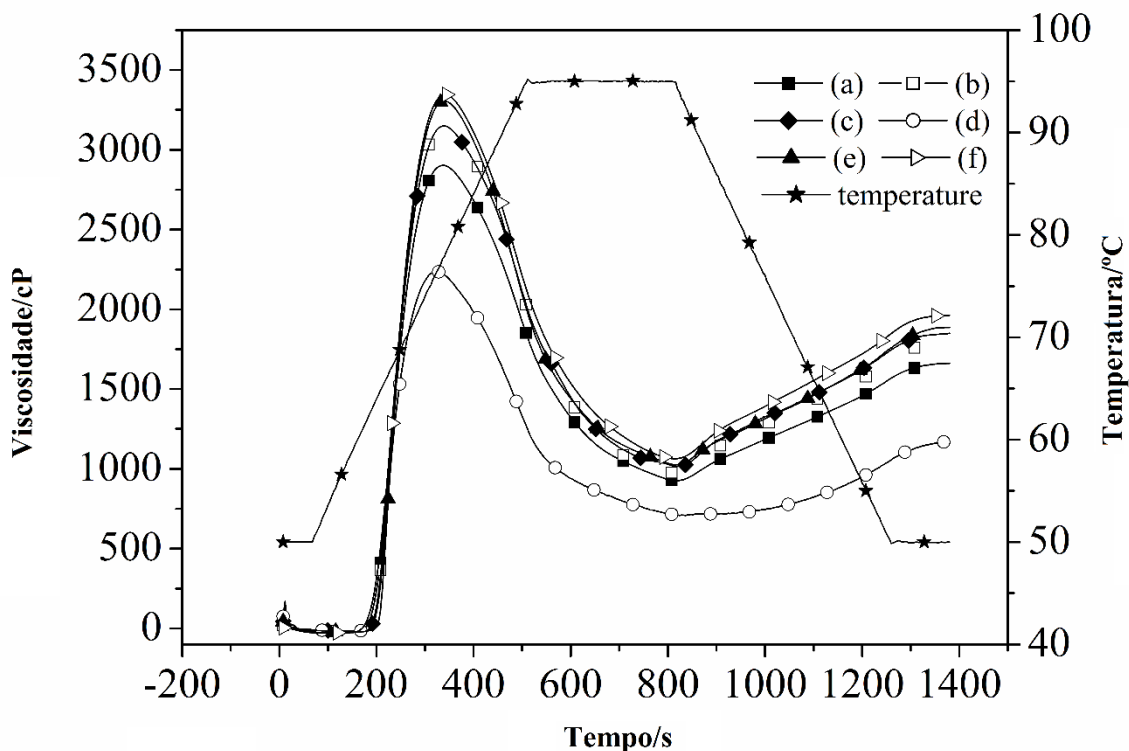


Figura 3: Curvas de RVA: Amido de mandioca tratado com a mistura de ácido láctico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com tempo de permanência de 24 horas na solução e secos em (a) estufa com circulação de ar, (b) sol, (c) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com tempo de permanência de 48 horas na solução e secos em (d) estufa com circulação de ar, (e) sol e (f) lâmpada com radiação ultravioleta.

E na Tabela 3 estão os dados obtidos, verificamos que a amostra que apresentou o maior pico de viscosidade,  $3400,5 \pm 2,12 \text{ cP}$ , foi a amostra (f), a qual foi seca com lâmpada de irradiação UV com tempo de permanência na mistura das soluções de ácido láctico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de 48 horas, resultado esse muito próximo do amido nativo (amostra (a) do capítulo 2), que foi de  $3482,5 \pm 0,7 \text{ cP}$ .

Constatou-se que apenas para as amostras secas em estufa ((a) e (d)) houve uma diminuição nos valores de viscosidade com o aumento do tempo de exposição à solução ácida. Para as demais amostras a viscosidade apresentou um aumento expressivo com o aumento do tempo em contato com a solução ácida, portanto, verifica-se a influência da irradiação UV (natural e artificial) na viscosidade das amostras estudadas.

Tabela 3: Resultados das curvas de RVA: Amido de mandioca tratado com a mistura de ácido láctico 0,1 mol L<sup>-1</sup> e ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup> com tempo de permanência de 24 horas na solução e secos em (a) estufa com circulação de ar, (b) sol, (c) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,1 mol L<sup>-1</sup> e ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup> com tempo de permanência de 48 horas na solução e secos em (d) estufa com circulação de ar, (e) sol e (f) lâmpada com radiação ultravioleta.

| Amostra | Temperatura de Pasta/°C | Pico de Viscosidade/cP   | Tempo de pico/s          | Setback/cP              | Quebra/cP                | Viscosidade Final/cP     |
|---------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| (a)     | 63,75±0,28 <sup>a</sup> | 2933,0±1,41 <sup>e</sup> | 334,0±2,82 <sup>ab</sup> | 754,5±0,71 <sup>e</sup> | 2023,0±1,41 <sup>e</sup> | 1665,5±2,12 <sup>e</sup> |
| (b)     | 64,12±0,24 <sup>a</sup> | 3196,5±2,12 <sup>c</sup> | 338,5±2,12 <sup>a</sup>  | 822,0±1,41 <sup>d</sup> | 2237,5±2,12 <sup>c</sup> | 1789,5±0,71 <sup>d</sup> |
| (c)     | 63,72±0,18 <sup>a</sup> | 3166,5±2,12 <sup>d</sup> | 339,0±1,41 <sup>a</sup>  | 853,5±0,71 <sup>c</sup> | 2168,5±2,12 <sup>d</sup> | 1851,5±0,71 <sup>c</sup> |
| (d)     | 64,07±0,18 <sup>a</sup> | 2236,0±1,41 <sup>f</sup> | 326,5±2,12 <sup>b</sup>  | 461,5±2,12 <sup>f</sup> | 1528,0±1,41 <sup>f</sup> | 1170,5±0,71 <sup>f</sup> |
| (e)     | 64,15±0,21 <sup>a</sup> | 3324,0±2,83 <sup>b</sup> | 337,0±1,41 <sup>a</sup>  | 874,0±1,41 <sup>b</sup> | 2312,0±2,82 <sup>b</sup> | 1888,0±1,41 <sup>b</sup> |
| (f)     | 63,75±0,28 <sup>a</sup> | 3400,5±2,12 <sup>a</sup> | 338,0±2,82 <sup>a</sup>  | 918,0±1,41 <sup>a</sup> | 2360,5±2,12 <sup>a</sup> | 1958,0±1,41 <sup>a</sup> |

(\*) cP “centipoides”, (\*\*) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Tukey (p>0,05).

#### 4.4 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA- MÉTODO NÃO CONTATO (NC-AFM)

Na Figura 4 é apresentada as micro- imagens obtidas com a técnica de força atômica- método não contato (NC-AFM).

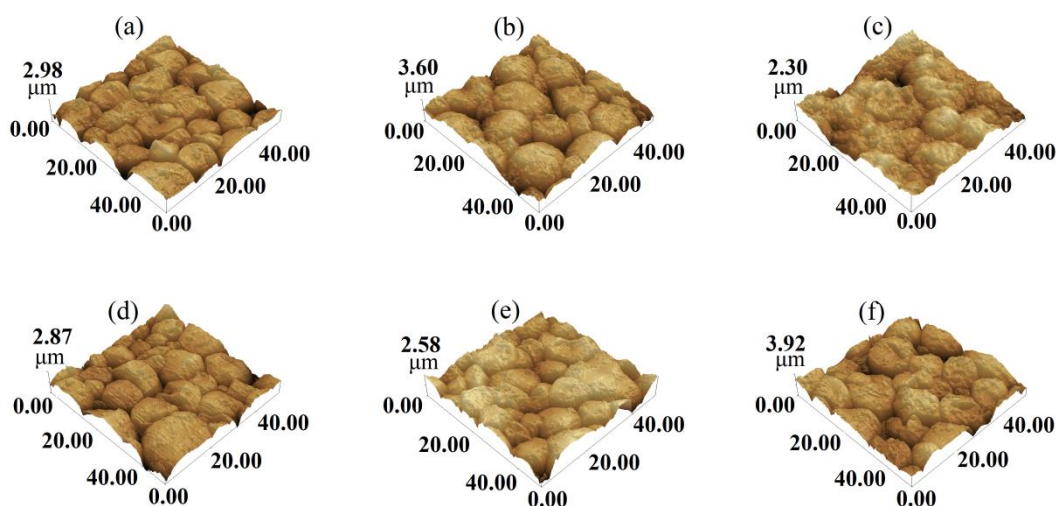


Figura 4: Micro-imagens obtidas pela NC- AFM: Amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,1 mol L<sup>-1</sup> e ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup> com tempo de permanência de 24 horas na solução e secos em (a) estufa com circulação de ar, (b) sol, (c) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,1 mol L<sup>-1</sup> e ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup> com tempo de permanência de 48 horas na solução e secos em (d) estufa com circulação de ar, (e) sol e (f) lâmpada com radiação ultravioleta.

Pode-se observar uma pequena diferença visual na superfície das amostras. Porém, com a determinação do diâmetro médio das partículas ( $d_a$ ), constatou que não houve diferença significativa entre os tratamentos. A técnica permitiu também o cálculo da rugosidade média ( $r_a$ ), onde obteve-se valores bastante distintos. Todos os dados estão listados na Tabela 4.

Portanto, a mistura dos ácidos, com diferentes tempos de permanência na solução e empregando diferentes tratamentos de secagem não interferiram no tamanho do grânulo.

De acordo com o que já foi visto na literatura, a modificação ácida degrada a amostra sem danificar o tamanho e estrutura do grânulo de amido (DUTTA *et al.*, 2011; LAWAL *et al.*, 2005), portanto, para essas amostras, a exposição à irradiação UV, também se mostrou incapaz de alterar o tamanho do grânulo.

Tabela 4: Resultados AFM-NC: Amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,1 mol L<sup>-1</sup> e ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup> com tempo de permanência de 24 horas na solução e secos em (a) estufa com circulação de ar, (b) sol, (c) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico 0,1 mol L<sup>-1</sup> e ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup> com tempo de permanência de 48 horas na solução e secos em (d) estufa com circulação de ar, (e) sol e (f) lâmpada com radiação ultravioleta.

| Amostra | AFM                     |                   |
|---------|-------------------------|-------------------|
|         | $d_a/\mu\text{m}$       | $r_a/\mu\text{m}$ |
| (a)     | 11,17±0,57 <sup>a</sup> | 314,53            |
| (b)     | 9,81±2,26 <sup>a</sup>  | 410,55            |
| (c)     | 11,89±1,18 <sup>a</sup> | 295,76            |
| (d)     | 11,05±1,42 <sup>a</sup> | 307,22            |
| (e)     | 9,46±1,24 <sup>a</sup>  | 304,24            |
| (f)     | 12,64±2,34 <sup>a</sup> | 469,05            |

$d_a$  Diâmetro médio,  $r_a$  Rugosidade média, (\*\*)Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Tukey ( $p<0,05$ ).

Os valores observados para o diâmetro médio das amostras se encontram de acordo com a literatura (BENINCA<sup>a</sup> *et al.*, 2013; BENINCA<sup>b</sup> *et al.*, 2013; ANDRADE *et al.*, 2013, COLMAN, DEMIATE, SCHNITZLER, 2012)

#### 4.5 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A Figura 5 mostra os difratometria de Raios X, os quais foram utilizados para verificar os picos principais e o grau de cristalinidade relativa das amostras estudadas.

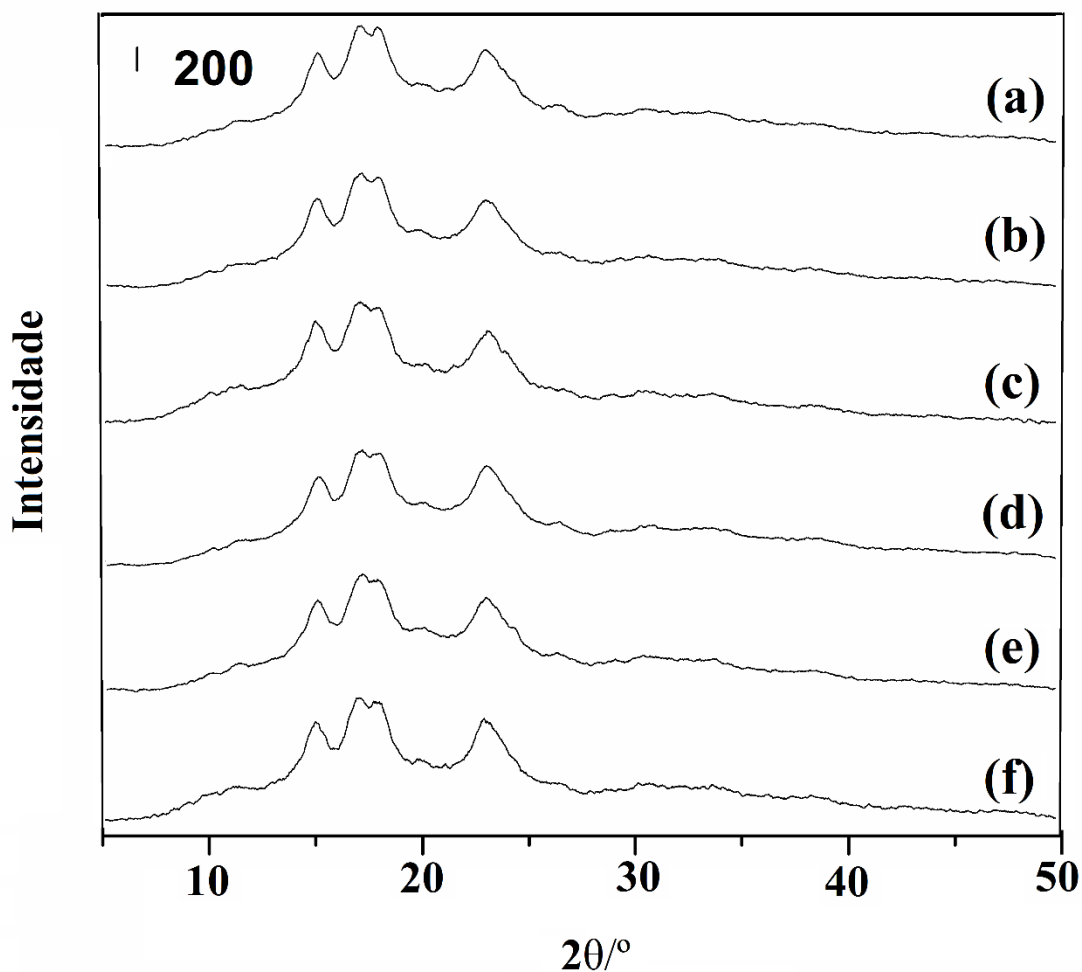


Figura 5: Difratogramas de Raios X: Amido de mandioca tratado com a mistura de ácido láctico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com tempo de permanência de 24 horas na solução e secos em (a) estufa com circulação de ar, (b) sol, (c) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com tempo de permanência de 48 horas na solução e secos em (d) estufa com circulação de ar, (e) sol e (f) lâmpada com radiação ultravioleta.

Não foi observado deslocamento acentuado dos picos principais, todas as amostras apresentaram picos em aproximadamente  $15^\circ$ ,  $17^\circ$ ,  $18^\circ$  e  $23^\circ$  em  $2\theta$ , o que caracteriza padrão tipo A, segundo o padrão cristalográfico proposto por Marcon *et al.* (2009). A cristalinidade relativa calculada de acordo com a Equação 1, praticamente não apresentou diferença

significativa, sendo apenas a amostra (b) diferente das demais. Os dados referentes à cristalinidade das amostras estão dispostos na Tabela 5.

Komiya, Yamada e Nara (1987), estudando a hidrólise do amido de milho com ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 1 N, constataram um aumento na cristalinidade com o aumento do tempo de hidrólise, sendo esse aumento linear até 8 dias de tratamento.

Hoover (2000) constatou a influência da hidrólise ácida nos padrões de raios X, demonstrando que variam com a fonte de amido. Amido de milho ceroso, de batata, de arroz, de leguminosas e alguns cultivares de amidos de cevada apresenta, padrões de raios X inalterados após a hidrólise ácida. No entanto, amidos de mandioca hidrolisados por ácido, costumam alterar seu padrão de cristalinidade do tipo C para o tipo A.

Tabela 5: Resultados Raios X: Amido de mandioca tratado com a mistura de ácido láctico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com tempo de permanência de 24 horas na solução e secos em (a) estufa com circulação de ar, (b) sol, (c) lâmpada com radiação ultravioleta, amido de mandioca tratado com ácido láctico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com tempo de permanência de 48 horas na solução e secos em (d) estufa com circulação de ar, (e) sol e (f) lâmpada com radiação ultravioleta.

| Amostra | XRD                     |
|---------|-------------------------|
|         | Cristalinidade Relativa |
| (a)     | $21,53 \pm 0,45^b$      |
| (b)     | $24,15 \pm 0,44^a$      |
| (c)     | $21,70 \pm 0,61^b$      |
| (d)     | $21,93 \pm 0,33^b$      |
| (e)     | $22,22 \pm 0,69^b$      |
| (f)     | $22,68 \pm 0,15^b$      |

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

## 5 CONCLUSÃO

Observou-se uma semelhança nos resultados das termogravimetrias entre todas as amostras com três perdas de massa como descrito na literatura, Todas as amostras apresentaram após a desidratação uma estabilidade térmica que variou de 304 à 312 °C.

A temperatura de pico, observada no DSC de gelatinização, sofreu um aumento para as amostras que permaneceram 48 horas na solução, ao se comparar o mesmo processo de secagem. Para as amostras secas ao sol e com lâmpada de luz UV, a entalpia de gelatinização aumentou com o aumento do tempo de hidrólise.

Com as análises de RVA, o maior valor de viscosidade foi encontrado para a amostra que permaneceu 48 horas na solução ácida e seca com lâmpada de luz UV. E as menores viscosidade foram para as amostras secas em estufa, confirmando o efeito da radiação UV nas propriedades de pasta do amido de mandioca.

O diâmetro médio, calculado a partir da NC-AFM, não apresentou diferença significativa, ou seja, o tratamento sofrido pelas amostras não alterou o tamanho dos grânulos, já a rugosidade média apresentou bastante disparidade nos valores obtidos.

As análises por Difração de Raios X pelo método do pó mostraram que não houve um deslocamento nos principais picos. O grau de cristalinidade foi menor nas amostras mantidas por 48 horas na solução contendo a mistura de ácido láctico e ácido acético.

Não foi possível observar alterações acentuadas na localização dos principais picos observados nos difratogramas, sendo todos classificados como tipo A de acordo com o padrão de cristalinidade. Pode-se observar também que apenas a amostra que permaneceu 24 horas na solução ácida e submetida ao processo de secagem em estufa, apresentou diferença significativa com as demais para a cristalinidade relativa.

## REFERÊNCIAS

ANDRADE, M. M. P.; OLIVEIRA, C. S. de; COLMAN, T. A. D; COSTA, F. J. O da; SCHNITZLER, E. Effects of heat–moisture treatment on organic cassava starch-Thermal, rheological and structural study, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, doi: 10.1007/s10973-013-3159-3, 2013.

ATICHOKUDOMCHAI, N.; VARAVINIT, S.; CHINACHOTI, P. Gelatinization Transitions of Acid-modified Tapioca Starches by Differential Scanning Calorimetry (DSC). **Starch/Stärke**, v. 54, p. 296-302, 2002.

BENINCA<sup>a</sup>, 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**, v. 111, p 2217-2222, 2013.

BENINCA<sup>b</sup> C., COLMAN T. A. D., LACERDA L. G., FILHO M. A. S. C., BANNACH G., SCHNITZLER E., The thermal, rheological and structural properties of cassava starch granules modified with hydrochloric acid at different temperatures, **Thermochimica Acta**, V. 552, p. 65-69, 2013.

BERTOLINI, A. C.; MESTRES, C.; COLONNA, P.; RAFF, J. Free radical formation in UV- and gamma-irradiated cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 44, p. 269-271, 2001.

COLMAN, T. A. D., DEMIATEI. M., SCHNITZLER E. The effect of microwave radiation on some thermal, rheological and structural properties of cassava starch, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, doi:10.1007/s10973-012-2866-5, 2012.

DUTTA, H.; PAUL, S.; KALITA, D.; MAHANTA, C. L. Effect of acid concentration and treatment time on acid–alcohol modified jackfruit seed starch properties. **Food Chemistry**, v.128, p. 284-291, 2011.

FRANCO, C. M. L.; OGAWA, C.; RABACHINI, T.; ROCHA, T. de S.; CEREDA, M. P.; JANE, J. L. Effect of Lactic Acid and UV Irradiation on the Cassava and Corn Starches. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.53, p. 443-454, 2010.

GARCIA, A. C. D. B.; LEONEL, M. Efeito da concentração de ácido láctico sobre a propriedade de expansão em amidos modificados fotoquimicamente. **Ciência e Agrotecnologia**, v.29, n.3, p. 629-634, 2005.

HOOVER, R. Acid-treated starches. **Food Review Intwenational**, v. 16, p. 369-392, 2000.

KOMIYA, T.; YAMADA, T.; NARA, S. Crystallinity of Acid Treated Corn Starch. **Starch/Stärke**, v. 39, p. 308, 1987.

LAWAL, L.S.; ADEBOWALE, K.O.; OGUNSANWO, B.M.; BARBA, L.L.; ILO, N.S. Oxidized and acid thinned starch derivatives of hybrid maize: functional characteristics, wide angle X-ray diffractometry and thermal properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 35, p. 71–79, 2005.

MARCON, M. J. A.; KURTZ, D. J.; RAGUZZONI, J. C.; DELGADILLO, I.; MARASCHIN, M.; SOLDI, V.; REGINATTO, V.; AMANTE, E. R. Expansion Properties of Sour Cassava Starch (*PolvilhoAzedo*): Variables Related to its Practical Application in Bakery. **Starch/Stärke**, v. 61, p. 716-726, 2009.

PLATA-OVIEDO, M. S.V.; CAMARGO, C. Effect of Acid Treatments and Drying Processes on Physico-chemical and Functional Properties of Cassava Starch. **Journal of Science of Food and Agriculture**, v. 77, p.103-108, 1998.

TAKIZAWA, F.F.; SILVA, G. DE 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, n. 6, p. 921-931, 2004.

VATANASUCHART, N.; NAIVIKULB, O.; CHAROENREINB, S., SRIROTHB, K. Molecular properties of cassava starch modified with different UVirradiations to enhance baking expansion. **Carbohydrate Polymers**, v. 61, p. 80-87, 2005.

ZAMBRANCO, F.; CAMARGO, C. R. O. Amido de mandioca modificado comparado com substitutos de gordura comerciais. **Brazilian Journal of Food Tecnology**, v.4, p. 155- 161, 2001.

## CAPÍTULO 5- CONSIDERAÇÕES FINAIS

A radiação ultravioleta e a acidificação alteram as propriedades do amido devido a mudanças estruturais que puderam ser comprovadas pelas análises instrumentais e térmicas realizadas.

Em relação à estabilidade térmica, para todos os tratamentos houve um incremento nessa propriedade em relação ao polvilho azedo (amostra (b) do capítulo 2) e em relação ao amido de mandioca nativo, apenas as amostras (h) (capítulo 2) e (d) (capítulo 4) apresentaram-se estável termicamente até uma temperatura mais elevada.

Para as amostras do capítulo 2, com o aumento da concentração da solução de ácido láctico, ocorreu um aumento na entalpia de gelatinização e no pico de viscosidade, ao se comparar as amostras submetidas ao mesmo processo de secagem. No capítulo 3, com o aumento do tempo do tratamento com solução de ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e com secagem igual, a entalpia de gelatinização e pico de viscosidade foram inversas. E no capítulo 4, para as amostras secas em estufa o aumento do tempo de permanência na solução ácida diminuiu a entalpia de gelatinização e também o pico de viscosidade, e para as amostras secas ao sol e com lâmpada de radiação UV o aumento do tempo do tratamento ácido gerou um aumento tanto na viscosidade como na entalpia de gelatinização.

Em todas as amostras observou-se um decréscimo no pico de viscosidade em relação ao amido de mandioca nativo, sendo que essa diminuição foi mais expressiva nas amostras secas em estufa, verificando, dessa forma, a influência da radiação UV nas propriedades de pasta do amido de mandioca.

A utilização da AFM se mostrou importante para verificar o tamanho do grânulo e a rugosidade média das amostras bem como para uma análise qualitativa “visual” das modificações ocorridas nas amostras.

Para a cristalinidade relativa, ao se comparar todas as amostras que permaneceram 24 horas na solução com ácido de concentração  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , tanto para as que foram tratadas com ácido láctico, com ácido acético e com a mistura dos dois ácidos (amostras (c), (d) e (e) do capítulo 2; amostras (a), (b) e (c) do capítulo 3 e as amostras (a), (b) e (c) do capítulo 4), observa-se que os maiores aumentos na cristalinidade, em relação ao amido nativo, foram obtidos nas amostras tratadas com o ácido láctico, devido este ser um ácido mais forte que ácido acético, por possuir um pKa menor e mais carboxilas livres, assim, apresenta uma acidez maior e consequentemente o tratamento com esse ácido é mais intenso. As amostras que foram tratadas

com a mistura dos dois ácidos apresentaram valores intermediários, devido à acidez da mistura ser intermediária a acidez dos dois ácidos individualmente.

Os principais resultados obtidos neste trabalho são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Resultados de estabilidade térmica (TG/DTG),  $\Delta H/J\ g^{-1}$  (DSC de gelatinização), pico gelatinização (RVA), cristalinidade relativa (XRD), diâmetro médio (NC-AFM), rugosidade média (NC-AFM) para todas as amostras.

| Amostra    | Estabilidade Térmica | $\Delta H/ J g^{-1}$ gelatinização | Pico Viscosidade | Diâmetro Médio | Rugosidade Média | Cristalinidade Relativa |            |
|------------|----------------------|------------------------------------|------------------|----------------|------------------|-------------------------|------------|
| Capítulo 2 | (a)                  | 311                                | 11,20±0,26       | 3482,5±0,7     | 14,50±0,98       | 527,30                  | 22,14±0,27 |
|            | (b)                  | 283                                | 9,97±0,81        | 2518,0±1,4     | 9,26±0,49        | 383,55                  | 22,39±0,16 |
|            | (c)                  | 289                                | 7,96±0,23        | 212,0±2,8      | 10,30±0,99       | 272,90                  | 24,56±0,39 |
|            | (d)                  | 292                                | 9,47±0,46        | 2532,5±0,7     | 13,20±1,01       | 374,10                  | 22,84±0,30 |
|            | (e)                  | 294                                | 7,96±0,12        | 1858,5±2,1     | 11,10±0,66       | 503,90                  | 24,27±0,71 |
|            | (f)                  | 306                                | 8,82±0,33        | 257,5±0,7      | 9,00±1,7         | 404,70                  | 22,19±0,25 |
|            | (g)                  | 306                                | 11,48±0,31       | 536,5±0,7      | 9,70±1,48        | 395,50                  | 22,19±0,11 |
|            | (h)                  | 319                                | 11,31±0,09       | 318,5±0,7      | 10,90±1,47       | 372,30                  | 22,49±0,70 |
|            | (i)                  | 297                                | 10,16±0,24       | 72,5±0,7       | 11,45±1,32       | 424,10                  | 22,87±0,38 |
|            | (j)                  | 302                                | 13,30±0,36       | 212,5±0,7      | 9,27±0,74        | 351,10                  | 25,11±0,56 |
| Capítulo 3 | (k)                  | 310                                | 10,95±0,13       | 153,0±0,7      | 9,66±0,85        | 341,10                  | 23,14±0,35 |
|            | (a)                  | 305                                | 14,64±0,77       | 371,5±0,7      | 9,28±0,76        | 387,02                  | 22,04±0,17 |
|            | (b)                  | 303                                | 8,95±0,22        | 1782,0±1,4     | 6,91±1,04        | 320,63                  | 22,99±0,22 |
|            | (c)                  | 300                                | 11,49±0,07       | 1580,0±1,4     | 6,71±0,62        | 455,26                  | 22,39±0,67 |
|            | (d)                  | 302                                | 9,69±0,25        | 1281,5±2,1     | 10,35±1,03       | 385,45                  | 21,25±0,07 |
|            | (e)                  | 307                                | 8,58±0,12        | 2169,5±0,7     | 9,43±1,81        | 311,62                  | 22,85±0,27 |
| Capítulo 4 | (f)                  | 306                                | 9,35±0,09        | 1998,5±0,7     | 14,20±1,45       | 486,74                  | 21,58±0,56 |
|            | (a)                  | 306                                | 11,65±0,30       | 2933,0±1,41    | 11,17±0,57       | 314,53                  | 21,53±0,45 |
|            | (b)                  | 311                                | 9,93±0,24        | 3196,5±2,12    | 9,81±2,26        | 410,55                  | 24,15±0,44 |
|            | (c)                  | 311                                | 10,27±0,27       | 3166,5±2,12    | 11,89±1,18       | 295,76                  | 21,70±0,61 |
|            | (d)                  | 312                                | 10,51±0,22       | 2236,0±1,41    | 11,05±1,42       | 307,22                  | 21,93±0,33 |
|            | (e)                  | 304                                | 14,43±0,51       | 3324,0±2,83    | 9,46±1,24        | 304,24                  | 22,22±0,69 |
|            | (f)                  | 307                                | 11,97±0,51       | 3400,5±2,12    | 12,64±2,34       | 469,05                  | 22,68±0,15 |

(\*) estabilidade térmica em graus Celsius (°C), pico de gelatinização em centipoises (cP), cristalinidade relativa em porcentagem (%), diâmetro médio e rugosidade média em micrometros (µm)

A similaridade das amostras foi avaliada usando análise hierárquica de agrupamentos (HCA) e quatro grupos foram sugeridos, como mostra a Figura 1. Por meio de separação dos grupos pela HCA, é possível observar que no Cluster 1, onde está localizado a amostra do polvilho doce (A), estão também a amostra tratada com a mistura dos ácidos lático e acético com tempo de tratamento de 48 horas e seca com lâmpada de radiação UV (VI) e a amostra tratada com ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup> por 48 horas e seca com lâmpada UV (f), portanto estas foram as amostras que apresentaram características mais próximas às do amido nativo, ou seja, a modificação foi menos efetiva. Já o polvilho azedo (B), localizado no Cluster 2, apresentou maior similaridade, por apresentar a menor distância entre as amostras no dendograma, com a amostra tratada com ácido lático 0,1 mol L<sup>-1</sup> e seca ao sol (D), as amostras tratadas com ácido lático 0,1 mol L<sup>-1</sup> e secas com lâmpada UV e em estufa ((E) e (C)), com ácido lático 0,5 mol L<sup>-1</sup> e seca ao sol (J), com ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup> e com tempo de tratamento de 24 e 48 horas e secas ao sol ((h) e (e)) e a amostra tratada com a mistura dos ácidos por 24 horas e seca ao sol (II) também apresentaram características próximas ao do polvilho azedo por estarem agrupadas no mesmo Cluster.

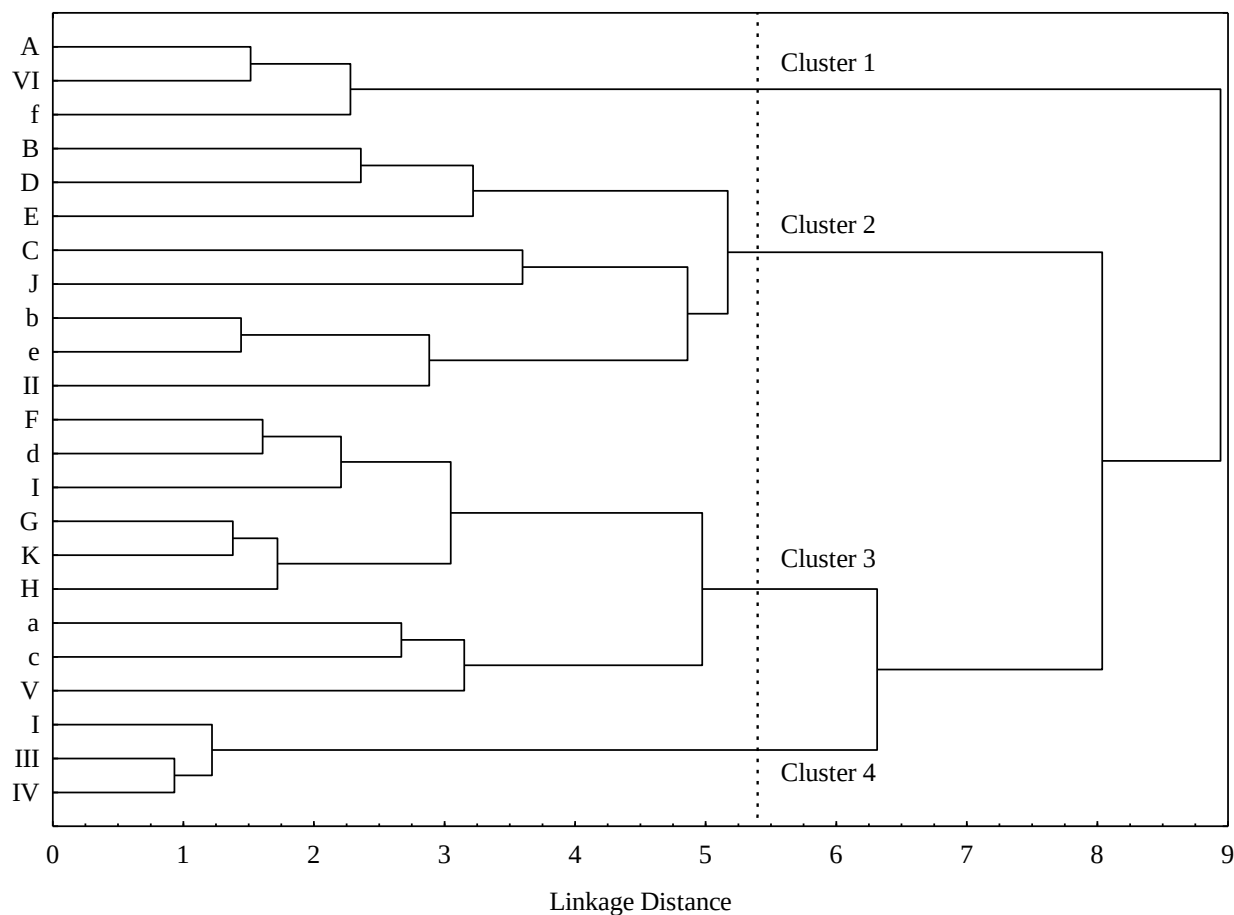


Figura1: Dendograma gerado a partir das principais características de todas as amostras.  
**A:** amido de mandioca nativo (polvilho doce);  
**B:** polvilho azedo;

- C:** amido de mandioca modificado com solução de ácido láctico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e seco em estufa;
- D:** amido de mandioca modificado com solução de ácido láctico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e seco ao sol;
- E:** amido de mandioca modificado com solução de ácido láctico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e seco com lâmpada de luz UV;
- F:** amido de mandioca modificado com solução de ácido láctico  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e seco em estufa;
- G:** amido de mandioca modificado com solução de ácido láctico  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e seco ao sol;
- H:** amido de mandioca modificado com solução de ácido láctico  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e seco com lâmpada de luz UV;
- I:** amido de mandioca modificado com solução de ácido láctico  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e seco em estufa;
- J:** amido de mandioca modificado com solução de ácido láctico  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e seco ao sol;
- K:** amido de mandioca modificado com solução de ácido láctico  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e seco com lâmpada de luz UV;
- a:** amido de mandioca modificado com solução de ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  por 24 horas e seco em estufa;
- b:** amido de mandioca modificado com solução de ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  por 24 horas e seco ao sol;
- c:** amido de mandioca modificado com solução de ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  por 24 horas e seco com lâmpada de luz UV;
- d:** amido de mandioca modificado com solução de ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  por 48 horas e seco em estufa;
- e:** amido de mandioca modificado com solução de ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  por 48 horas e seco ao sol;
- f:** amido de mandioca modificado com solução de ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  por 48 horas e seco com lâmpada de luz UV;
- I:** amido de mandioca modificado com a mistura de solução de ácido láctico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  por 24 horas e seco em estufa;
- II:** amido de mandioca modificado com a mistura de solução de ácido láctico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  por 24 horas e seco ao sol;
- III:** amido de mandioca modificado com a mistura de solução de ácido láctico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  por 24 horas e seco com lâmpada de luz UV;
- IV:** amido de mandioca modificado com a mistura de solução de ácido láctico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  por 48 horas e seco em estufa;
- V:** amido de mandioca modificado com a mistura de solução de ácido láctico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  por 48 horas e seco ao sol;
- VI:** amido de mandioca modificado com a mistura de solução de ácido láctico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  por 48 horas e seco com lâmpada de luz UV.