

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
Pró-Reitoria de Pesquisa e de Pós-Graduação
Programa de Pós-Graduação *Stricto sensu*
Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos

Lúcia Helena Garrido Pereira

OBTENÇÃO E ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE AMIDOS
DE MANDIOCA (*Manihot esculenta*) OXIDADOS E ÁCIDO-MODIFICADOS

PONTA GROSSA
2008

LÚCIA HELENA GARRIDO PEREIRA

OBTENÇÃO E ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE AMIDOS
DE MANDIOCA (*Manihot esculenta*) OXIDADOS E ÁCIDO-MODIFICADOS

Dissertação apresentada como um dos
requisitos à obtenção do título de
Mestre em Ciência e Tecnologia de
Alimentos da Universidade Estadual de
Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate

PONTA GROSSA
2008

LÚCIA HELENA GARRIDO PEREIRA

"OBTENÇÃO E ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE AMIDOS
DE MANDIOCA (*Manihot esculenta*) OXIDADOS E ÁCIDO-MODIFICADOS"

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da
Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte Banca Examinadora:

Ponta Grossa, 07 de Março de 2008.

Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate
UEPG/PR

Profa. Dra. Eliana Beleski Borba Carneiro
UEPG/PR

Profa. Dra. Edna Regina Amante
UFSC/SC

Ponta Grossa
2008

DEDICATÓRIA

À minha família e aos meus amigos.
Ao Airton e Gabriela com carinho
especial; com eles o meu mundo é
muito mais feliz.

AGRADECIMENTOS

A Deus por estar sempre presente em minha vida, pelas oportunidades que me concedeu até hoje e por me dar forças para enfrentar as dificuldades.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate pela dedicação, incentivo, confiança e orientação.

À Prof^a. Dr^a. Noemi Nagata pelo apoio na análise quimiométrica dos dados.

À Prof^a. Dr^a. Nhara Marcondes e à técnica Zeli pelo apoio nas análises de microscopia.

À coordenadora do curso Prof^a. Dr^a. Eliana Beleski Borba Carneiro pela sua dedicação, sabedoria e as sugestões para a conclusão desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Egon Schnitzler pelo acompanhamento durante as aulas e qualificação.

Ao Prof. Dr. Paulo Borba Carneiro pelas sugestões no projeto deste trabalho.

Aos professores pelo conhecimento adquirido, Prof^a. Dr^a. Mareci Mendes de Almeida e Prof. Dr. Gilvan Wosiacki.

À Prof^a. Dr^a. Edna Regina Amante por aceitar participar da banca.

À Danyanne e Rita pelo auxílio no laboratório.

À Denise que muito ajudou com seus conhecimentos e experiência.

Às amigas de mestrado: Ana Mery, Maria Isabel (Bel), Débora, Leila, Marina, Mary, Rosa e Simone.

À Prof. Dr^a. Ana Cláudia Barana pelas sugestões práticas e pelo carinho.

Em especial, à minha amiga Kika pelo carinho e amizade.

Ao programa de Pós-Graduação da Universidade Estadual de Ponta Grossa pela oportunidade da realização deste trabalho.

À minha família, pois com o apoio deles consegui superar as dificuldades e concluir esse trabalho.

RESUMO

O amido de mandioca é bastante utilizado na indústria alimentícia devido às propriedades tecnológicas, como sabor/odor suave e o padrão viscoamilográfico durante o cozimento. Neste trabalho, o amido de mandioca foi oxidado com hipoclorito de sódio (NaClO) (0,8; 2 e 5 % de cloro ativo por 100 g de amido) e parcialmente hidrolisado com os ácidos: clorídrico, sulfúrico, fosfórico (0,6, 0,15 e 1 mol L⁻¹) e láctico (10 e 50 %). As amostras obtidas foram caracterizadas quanto à umidade, coloração diferencial, teor de carboxilas, poder redutor, dextrose equivalente (DE), viscosidade aparente, sinérese, claridade de pasta e espectroscopia de infravermelho (FTIR) associada a análise quimiométrica. O teor de carboxila, o poder redutor e o DE dos amidos oxidados (2 e 5 %) aumentaram com a concentração NaClO utilizado na oxidação. O poder redutor aumentou nos amidos modificados com ácidos inorgânicos, mostrando-se dependente da natureza do ácido, sendo que o menor valor ocorre na modificação com o H₃PO₄ e o maior na modificação com o HCl. Os valores de transmitância (T%) das pastas de amidos nativos e modificados foram obtidos no comprimento de onda de 650 nm. A claridade de pasta aumentou com a oxidação e modificação com ácidos inorgânicos e os valores médios de transmitância após tratamento do amido nativo com os reagentes mais concentrados, foram: 99,7 % T para o oxidado, 74,1; 64,4 e 64,2 % T, para o HCl, H₂SO₄ e H₃PO₄, respectivamente, e 17,0 % T para o ácido láctico. Na coloração diferencial, os amidos oxidados apresentaram acentuada coloração azul quando comparados ao amido nativo. Esta diferença de absorção do corante catiônico azul de metileno nos amidos deve-se a presença de grupos carboxílicos, resultante da oxidação. Na sinérese, os amidos de mandioca modificados com ácidos inorgânicos apresentaram maior liberação de água comparando-se aos amidos oxidados. Os amidos modificados com ácido láctico foram mais estáveis, com valores de sinérese pouco mais elevados que o amido nativo. A análise da viscosidade aparente mostrou queda no pico de viscosidade dos amidos oxidados e ácido-modificados e menor viscosidade das pastas a quente. Os resultados evidenciaram que a oxidação com NaClO gerou a formação de grupos carboxílicos (COOH) e fragmentação das cadeias poliméricas alterando as propriedades físico-químicas do amido de mandioca nativo. A modificação com ácidos provocou a fragmentação das moléculas do amido; entre os ácidos inorgânicos a maior degradação ocorreu com o HCl e a menor com H₃PO₄. O amido modificado com ácido láctico apresentou maior integridade da cadeia molecular que os amidos modificados com ácidos inorgânicos. A análise dos espectros de infravermelho associada à análise de componentes principais (PCA) permitiu a separação das amostras dos amidos modificados, provavelmente por mudança na cristalinidade e/ou pela presença dos grupos carboxílicos nos amidos oxidados.

Palavras-chave: amido, mandioca, oxidação, hidrólise, propriedades físico-químicas, viscosidade, FTIR

ABSTRACT

Cassava starch presents technological properties that make it highly valued for certain applications. It has a unique bland flavor as well as its viscographic pattern during cooking. In this work, cassava starch was modified by treatment with sodium hypochlorite (NaClO) (0.8, 2 and 5% of active chlorine/ 100 g of starch) and acid hydrolysis with hydrochloric, sulfuric, phosphoric (0.06; 0.15 and 1 mol L⁻¹) and lactic (10 and 50 %) acids. The physicochemical properties of oxidized and partially hydrolyzed starches were studied. The native and modified samples were evaluated considering moisture, differential dyeing, carboxyl content, reducing power and dextrose equivalent (DE), apparent viscosity analysis, susceptibility to syneresis and clarity of the pastes. The native and modified starch samples were evaluated by infrared spectroscopy (FTIR) with chemometric analysis. The carboxyl content, reducing power and DE of the oxidized starches (2 e 5 %) increased with increasing NaClO concentration. Reducing power of the acid-modified starches increased after modification, H₃PO₄ causing the least and HCl the highest value. The transmittance (T %) values of the native and modified starch pastes were measured out at 650 nm. Oxidized and modified inorganic acids starch pastes showed a considerably higher T % than the native starch. The average values obtained with more concentrated reagents were: 99.7 %T for the oxidized, 74.1, 64.4 and 64.2 %T for the HCl, H₂SO₄ and H₃PO₄, respectively, and 17.0 %T for the lactic acid. In the differential dyeing, the oxidized starches presented a higher blue color when compared to the native starch. This different adsorption of methylene blue should be due to the presence of carboxyl groups formed by oxidation. In the syneresis, all modified starches by inorganic acid showed higher water liberation than the oxidized starches. Modified starches with lactic acid were more stable, with the values of syneresis little higher than the native starch. Apparent viscosity analysis showed decrease in the peak viscosity of oxidized and acid-modified starches. Alterations of the physicochemical properties could be attributed to partial cleavage of the glycosidic linkages resulting from introduction of carboxyl groups (COOH) after oxidation. Acid hydrolysis partially degraded the starch molecules; with inorganic acids most severe degradation was obtained with HCl and least with H₃PO₄. The acid-modified starch with lactic acid showed distinct characteristics from that of the acid-modified starches with inorganic acids such as greater integrity of the molecular chain of starch. The principal component analysis (PCA) of the infrared spectra allowed separation between native and modified samples probably due to changes in relative crystallinity and carboxyl group contents formed by oxidation of cassava starch.

Keywords: starch, cassava, oxidation, hydrolysis, physicochemical properties, viscosity, FTIR

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Consumo de mandioca <i>in natura</i> por continente (Kg/ <i>per capita</i>) em 2002	19
Figura 2	Formas dos grânulos de diferentes tipos de amidos	22
Figura 3	Representação planar da molécula de α -D-glucose e representação esquemática da estrutura de um fragmento da amilose e amilopectina.	23
Figura 4 -	Representação esquemática da conformação em hélice da amilose	24
Figura 5	Representação esquemática do modelo estrutural da amilopectina	25
Figura 6	Representação esquemática da organização molecular da amilopectina (modelo <i>cluster</i>)	30
Figura 7	Representação esquemática das principais reações que ocorrem durante a oxidação	38
Figura 8	Esquema de obtenção do amido oxidado	50
Figura 9	Coloração diferencial com azul de metileno e microscopia dos grânulos das amostras de amido de mandioca nativo e oxidados	66
Figura 10	Coloração diferencial com azul de metileno e microscopia dos grânulos das amostras de amido de mandioca ácido-modificados	66
Figura 11	Viscoamilogramas das amostras AMN, AX0.8, AX2 e AX5	76
Figura 12	Viscoamilogramas das amostras ACI.06, ACI.15 e ACI1	78
Figura 13	Viscoamilogramas das amostras AMN, ASU.06, ASU.15 e ASU1	79

Figura 14	Viscoamilogramas das amostras AMN, AFO.06, AFO.15 e AFO1	80
Figura 15	Viscoamilogramas das amostras ALA10 e ALA50	81
Figura 16	Espectros de infravermelho médio das amostras de amido nativo, oxidados e ácido-modificados na região espectral de 400-4000 cm^{-1}	89
Figura 17	Gráfico de pesos com o tratamento de segunda derivada dos espectros das amostras de amidos de mandioca nativo, oxidados e ácido-modificados nas faixas de 400-2000 cm^{-1}	91
Figura 18	Gráfico dos escores da CP1 x CP2 dos espectros das amostras de amidos de mandioca nativo, oxidados e ácido-modificados nas faixas de 400-2000 cm^{-1}	92
Figura 19	Espectros de infravermelho médio das amostras de amido de mandioca nativo, oxidados e ácido-modificados na região espectral 400-2000 cm^{-1}	94
Figura 20	Gráfico dos Escores da CP1x CP2 dos espectros das amostras de amido de mandioca nativo, oxidados e ácido-modificados nas faixas de 1560-1760 cm^{-1}	95

LISTAS DE TABELAS

TABELA 1	Composição da raiz de mandioca	19
TABELA 2	Característica dos grânulos de alguns amidos	23
TABELA 3	Rendimento das amostras de amido de mandioca modificados	62
TABELA 4	Umidade (%) das amostras de amidos de mandioca nativo e modificados	65
TABELA 5	Valores médios do teor de carboxila das amostras de amido de mandioca nativo e modificados	67
TABELA 6	Valores do poder redutor (mg Cu g^{-1} amido) das amostras de amidos nativo, oxidados e ácido-modificados	70
TABELA 7	Valores de pico de viscosidade e a temperatura correspondente das amostras de amido nativo e oxidado	74
TABELA 8	Valores obtidos, em % de água liberada, nos ciclos de congelamento e descongelamento	82
TABELA 9	Valores de claridade de pasta (% em transmitância) das amostras de amidos oxidados, ácido-modificados e nativo	86

LISTA DE SIGLAS

AMN	Amido de mandioca nativo
OX0.8	Amido de mandioca oxidado com NaClO a 0,8 % de cloro ativo por 100 g de amido
OX2	Amido de mandioca oxidado com NaClO a 2 % de cloro ativo por 100 g de amido
OX5	Amido de mandioca oxidado com NaClO a 5 % de cloro ativo por 100 g de amido
ACL.06	Amido modificado com ácido clorídrico 0,06 mol L ⁻¹
ACL.15	Amido modificado com ácido clorídrico 0,15 mol L ⁻¹
ACL1	Amido modificado com ácido clorídrico 1 mol L ⁻¹
ASU.06	Amido modificado com ácido sulfúrico 0,06 mol L ⁻¹
ASU.15	Amido modificado com ácido sulfúrico 0,15 mol L ⁻¹
ASU1	Amido modificado com ácido sulfúrico 1 mol L ⁻¹
AFO.06	Amido modificado com ácido fosfórico 0,06 mol L ⁻¹
AFO.15	Amido modificado com ácido fosfórico 0,15 mol L ⁻¹
AFO1	Amido modificado com ácido fosfórico 1 mol L ⁻¹
ALA10	Amido modificado com ácido láctico 10 %
ALA50	Amido modificado com ácido láctico 50 %
DE	Dextrose Equivalente
FTIR	Infravermelho com transformada de Forier
mid-FTIR	Infravermelho médio com transformada de Forier
PCA	<i>Principal Components Analysis</i> – Análise por Componentes Principais
CP1	Componente Principal 1
CP2	Componente Principal 2
UV	Ultravioleta
UVB	Radiação ultravioleta com comprimento de onda de 280-315 nm
UVC	Radiação ultravioleta com comprimento de onda de 100-280 nm
Vis	Visível
DS	<i>Degree of Substitution</i>
60 mesh	Abertura 0,248 mm
35 mesh	Abertura 0,417 mm
min.	Minutos
Λ	Comprimento de onda
μm	micrômetro (1x10 ⁻⁶ m)
Nm	nanômetro (1x10 ⁻⁹ m)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	MANDIOCA (<i>Manihot esculenta</i>)	18
2.2	AMIDO	21
2.3	AMIDO – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS	26
2.3.1	Solubilidade e gelatinização	26
2.3.2	Retrogradação e sinérese	27
2.3.3	Cristalinidade do amido	29
2.3.4	Amido de mandioca	32
2.4	AMIDO MODIFICADO	33
2.4.1	Amido de mandioca modificado	36
2.4.2	Amidos oxidados	37
2.4.3	Amidos ácido-modificados	39
2.5	AMIDO – ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	43
3	OBJETIVOS	48
3.1	OBJETIVO GERAL	48
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	48
4	MATERIAL E MÉTODOS	49
4.1	MATERIAL	49
4.1.1	Matéria-prima	49
4.2	MÉTODOS	49
4.2.1	Obtenção das amostras de amido oxidado com hipoclorito de sódio	49

4.2.2	Obtenção das amostras de amido ácido-modificados	51
4.2.2.1	Preparação dos amidos modificados com ácido clorídrico, sulfúrico e fosfórico	51
4.2.2.2	Preparação do amido modificado com ácido láctico	52
4.2.3	Caracterização das amostras de amido nativos e modificados	52
4.2.3.1	Determinação do teor de umidade	53
4.2.3.2	Avaliação da coloração diferencial e microscopia dos grânulos	53
4.2.3.3	Determinação do teor de carboxilas	53
4.2.3.4	Determinação do poder redutor	55
4.2.3.5	Determinação da viscosidade aparente das pastas de amido	56
4.2.3.6	Determinação de sinérese	57
4.2.3.7	Avaliação da claridade de pasta	58
4.2.3.8	Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	58
4.2.4	Análise quimiométrica dos espectros de infravermelho (FTIR)	59
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
5.1	5.1 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS DE AMIDO MODIFICADO	60
5.1.1	Obtenção das amostras de amido oxidado com hipoclorito de sódio	60
5.1.2	Obtenção das amostras de amidos modificados com ácido clorídrico, sulfúrico e fosfórico	61
5.1.3	Obtenção das amostras de amidos modificados com ácido láctico	63
5.2	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE AMIDOS OXIDADOS E ÁCIDO-MODIFICADOS	64
5.2.1	Teor de umidade	64
5.2.2	Coloração diferencial e microscopia dos grânulos	65
5.2.3	Teor de carboxila	66

5.2.4	Poder redutor	69
5.2.4.1	Método de Somogyi-Nelson para determinar dextrose equivalente ou valor redutor	72
5.2.6	Viscosidade aparente das pastas de amido	74
5.2.6.1	Propriedade de pasta dos amidos oxidados	74
5.2.6.2	Propriedade de pasta dos amidos ácido-modificados	77
5.2.7	Sinérese	82
5.2.8	Claridade de pasta	85
5.2.9	Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	87
6	CONCLUSÃO	97
7	REFERÊNCIAS	100

1. INTRODUÇÃO

Os órgãos de reserva das plantas são fontes potenciais de amido, tais como grãos de cereais (milho, arroz), raízes e tubérculos (mandioca e batata) e leguminosas (feijões e ervilhas). O amido é uma importante fonte energética para a alimentação humana (LEONEL; CEREDA, 2002).

O amido é um polímero natural, composto pelos polissacarídeos amilose e amilopectina. É extraído dos vegetais sob forma de pequenos grânulos, que podem apresentar formas e tamanhos variados dependendo da fonte botânica (WURZBURG, 1989). É muito utilizado na indústria de alimentos, no entanto apresenta certas limitações que dificultam sua utilização, na forma nativa, em determinados produtos. Destacando a insolubilidade em água fria, baixa estabilidade frente a ciclos de congelamento e descongelamento e tendência a retrogradação. Para ampliar a sua aplicação o amido nativo sofre modificações que suprimem algumas dessas características.

Para atender a demanda de características reológicas específicas de novos produtos alimentícios, amidos de diferentes fontes são submetidos a modificações pelas vias: a) química (oxidação, fosfatação), b) física (extrusão), c) enzimática e d) combinação de diferentes vias, tendo suas propriedades nativas tecnologicamente melhoradas (CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003).

Na modificação química do amido por processo oxidativo, algumas hidroxilas livres da cadeia polimérica são oxidadas a ácidos carboxílicos por ação de um agente oxidante específico (por ex., o hipoclorito de sódio - NaClO). Os amidos oxidados formam géis menos viscosos e mais claros, sendo amplamente utilizados como espessantes ou em sistemas que requerem estas características (SILVA et al., 2006).

A indústria utiliza amplamente o processo de modificação ácida para obter o amido ácido modificado, denominado *thin-boiling*, com propriedades diferenciadas em relação ao amido nativo como: decréscimo na viscosidade quando aquecido, resistência ao cisalhamento e a baixos pH (CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003). Amidos modificados com ácido fosfórico, em determinadas condições, apresentam estabilidade a ciclos de congelamento e descongelamento, Com a hidrólise ácida completa, obtém-se a glucose; este processo é muito utilizado pelas empresas brasileiras para obtenção do xarope de glucose (SUMERLY et al., 2003)

A raiz de mandioca é uma matéria-prima amilácea de potencial para extração de amido, sendo cultivada em grande parte do território brasileiro. O amido de mandioca apresenta propriedades tecnológicas que o tornam de grande interesse para aplicação industrial. Entre essas propriedades, destacam-se a ausência de odor característico, muito presente em amidos de cereais como o milho, o inchamento durante o cozimento e a menor temperatura de gelatinização, fatores de grande interesse para a indústria alimentícia. A modificação química do amido de mandioca por ácidos e por agentes oxidantes é de grande relevância e o estudo de suas características (propriedade de expansão, viscosidade e propriedades das pastas) é importante para entender quais alterações ocorrem em sua estrutura química.

A obtenção de amidos modificados de aplicação alimentícia com diferentes propriedades físicas, químicas, sensoriais e funcionais é um assunto de interesse crescente, devido aos avanços na ciência e tecnologia de alimentos. Este constante interesse em amidos com diversas características reológicas aplicáveis na obtenção de novos produtos justifica a constante elaboração de projetos de pesquisas nesta área.

Neste trabalho, foram realizados estudos para avaliar as alterações na estrutura do amido de mandioca e nas suas propriedades reológicas quando submetidos às reações de oxidação e hidrólise ácida sob condições controladas. Foram avaliados: umidade, coloração diferencial, teor de carboxilas, poder redutor, viscosidade aparente, sinérese (ciclos de congelamento e descongelamento), claridade de pasta e os espectros obtidos na região do infravermelho médio (FTIR) associado a análise quimiométrica de amidos modificados e do amido nativo.

As atividades de pesquisa e extensão envolvendo o tema amidos modificados têm resultado em muitos projetos concluídos e em andamento, dentro do Grupo de Estudo de Amidos Modificados da UEPG. São várias publicações, principalmente com interface com a área de alimentos (APLEVICZ; DEMIATE, 2007; DEMIATE et al., 2000; SHIRAI et al., 2007; SILVA et al., 2006; TAKIZAWA et al., 2004).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MANDIOCA (*Manihot esculenta*)

A mandioca (*Manihot esculenta*), originária da América do Sul, é uma planta arbustiva, com muitos galhos. É um dos principais alimentos energéticos para cerca de 500 milhões de pessoas, sobretudo nos países em desenvolvimento, onde é cultivada em pequenas áreas com baixo nível tecnológico. De fácil adaptação, a mandioca é cultivada em todos os estados brasileiros, situando-se entre os nove primeiros produtos agrícolas do País, em termos de área cultivada (EMBRAPA, 2003). É de fácil propagação, tolerância a estiagens, pragas e doenças, apresentando produção satisfatória em caso de solos de baixa fertilidade (CEREDA, VILPOUX, 2003).

As raízes de mandioca são compostas, basicamente, por água e carboidratos, constituindo-se em importante fonte de energia pelo seu elevado teor de amido, que é o principal componente, como observado na Tabela 1.

Conforme Camargo Filho (2004), a cadeia produtiva de mandioca para mesa possui mercado estável. Devido à regionalidade do comércio de raízes e condições intrínsecas do produto, o transporte se restringe a média distância. Para a expansão desse mercado sugere-se a difusão das várias formas de uso e preparo da raiz e opções na agregação de valor ao produto, como por exemplo, o processamento mínimo com lavagem, descascamento e embalagem da raiz, aumentando também o período de comercialização.

Tabela 1 – Composição da raiz de mandioca.

Componentes	(% massa seca)
Amido	82,5
Açúcares redutores	0,20
Fibras	2,70
Proteínas	2,60
Matéria Graxa	0,30
Cinzas	2,40

Fonte: Cereda e Vilpoux (2003)

Para a fase de produção primária e processamento de farinha e amido, estima-se que são gerados, no Brasil, um milhão de empregos diretos. A produção de mandioca e posterior obtenção de farinha e amido geram receitas equivalentes a 600 e 150 milhões de dólares, respectivamente (CARDOSO, 2003). O consumo *per capita* mundial de mandioca e derivados, em 1996, foi de 17,4 kg hab⁻¹ ano⁻¹, enquanto que o Brasil apresentou um valor de 50,6 kg hab⁻¹ ano⁻¹. Os países da África têm se destacado no consumo de mandioca e derivados, sendo que a República Democrática do Congo, República do Congo e Gana apresentaram, respectivamente, valores de 333,2; 281,1 e 247,2 kg hab⁻¹ ano⁻¹ (EMBRAPA, 2003).

Na abordagem de Felipe et al. (2005) sobre o consumo de mandioca *in natura* por continente (Figura 1), em 2002, destaca-se o continente Africano e em seguida a América do Sul.

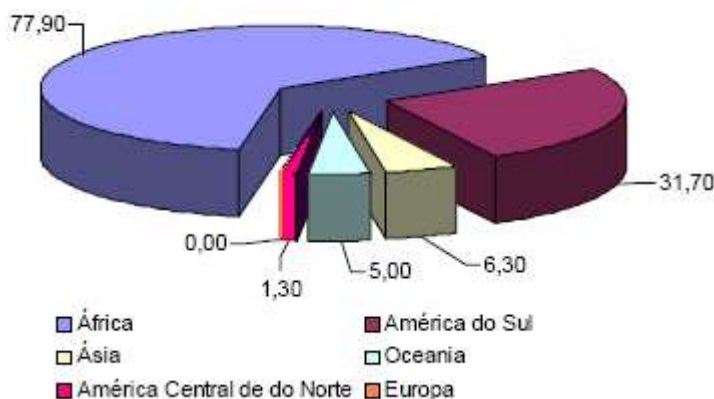


Figura 1. Consumo de mandioca *in natura* por continente (Kg *per capita*⁻¹) em 2002
Fonte: FAO - Food and Agriculture Organization (2008) e Felipe et al. (2005)

Camargo Filho (2004) apresentou um estudo sobre a distribuição da mandioca no mundo. O autor fez um levantamento e relatou que a produção mundial de mandioca em 2002 foi de 184,8 milhões de toneladas. O continente africano deteve 54,5% da produção mundial sendo a Nigéria o maior produtor, com 18,7% desse montante. A Ásia com 27,2% da quantidade produzida no mundo, destacando-se a participação da Indonésia e da Tailândia, com 9,1% cada uma. Na América do Sul tem-se 17,2% do total mundial, com a participação do Brasil em 12%. No ano de 1980, a produção mundial foi de 122,1 milhões de toneladas, e o Brasil foi o maior produtor, com 24,6 milhões de toneladas, ou seja, com 20,1% de participação. Em 22 anos (1980- 2002), a produção no mundo aumentou em 51,0% e o Brasil passou a ser o segundo maior produtor, com 22,99 milhões de toneladas.

Segundo o IBGE (2007), na estimativa da produção agrícola de 2006, a mandioca teve variação positiva em relação ao ano anterior, em torno de 2,4 %. Conforme tabela de produção esta foi estimada em 26,71 milhões de toneladas (IBGE, 2008). Em 2005, a estimativa de produção foi de 27,64 milhões de toneladas, com rendimento médio de 14.214 Kg ha⁻¹.

Na Tailândia, maior exportador mundial de amido de mandioca, a cultura de mandioca é a terceira mais importante com uma produção de 16 milhões de toneladas no período de 1998 a 1999. A estimativa para 2006 foi de mais de 20 milhões de toneladas (ABAM, 2004).

Cerca de 40% do amido de mandioca produzido na Tailândia é usado no consumo doméstico e 60% para exportação, na forma nativa ou modificada. Desde 1959, os produtos derivados da mandioca têm sido um dos principais produtos de exportação daquele país, devido a facilidade de mercado para a União Européia e recentemente para a China. As raízes de mandioca são utilizadas diretamente na

alimentação, mas a parte destinada à indústria tem uma grande variedade de usos como: fabricação de salgadinhos (tipo *chips*), obtenção de amido nativo, amido modificado, glucose, frutose, sorbitol, sagu, ácido cítrico e glutamato monossódico que são utilizados na indústria alimentícia, papaleira e têxtil. Destaca-se ainda, o seu uso como matéria prima para a produção do etanol, como um combustível alternativo (biocombustível) (SRIROTH, LAMCHAIYAPHUM; PIYACHOMKWAN, 2007).

No Brasil, importante característica dessa cultura é o fato de ser produzida em todas as unidades da Federação. Segundo pesquisa da produção agrícola da safra de 2005, o Pará foi o principal produtor com 18,5% da safra nacional. Em segundo lugar, a Bahia com 17,8%, seguida pelo Paraná, com 12,8%, destacando-se outras unidades federativas como Rio Grande do Sul, São Paulo, Minas Gerais e Santa Catarina (IBGE, 2006).

Um dos produtos industriais de grande destaque no Brasil, a partir das raízes da mandioca, é a farinha. A farinha tem essencialmente uso alimentar e, além dos diversos tipos regionais, que não modificam as características originais do produto, ela pode ser encontrada em duas formas: (i) farinha não temperada – destina-se à alimentação básica que é consumida principalmente pela população de baixa renda e (ii) farinha temperada (farofa), de mercado restrito, mas de valor agregado, que se destina às classes de renda média a alta da população.

2.2 AMIDO

O amido apresenta-se em grânulos, com formas (Figura 2) e características próprias dependentes da sua fonte botânica (Tabela 2).

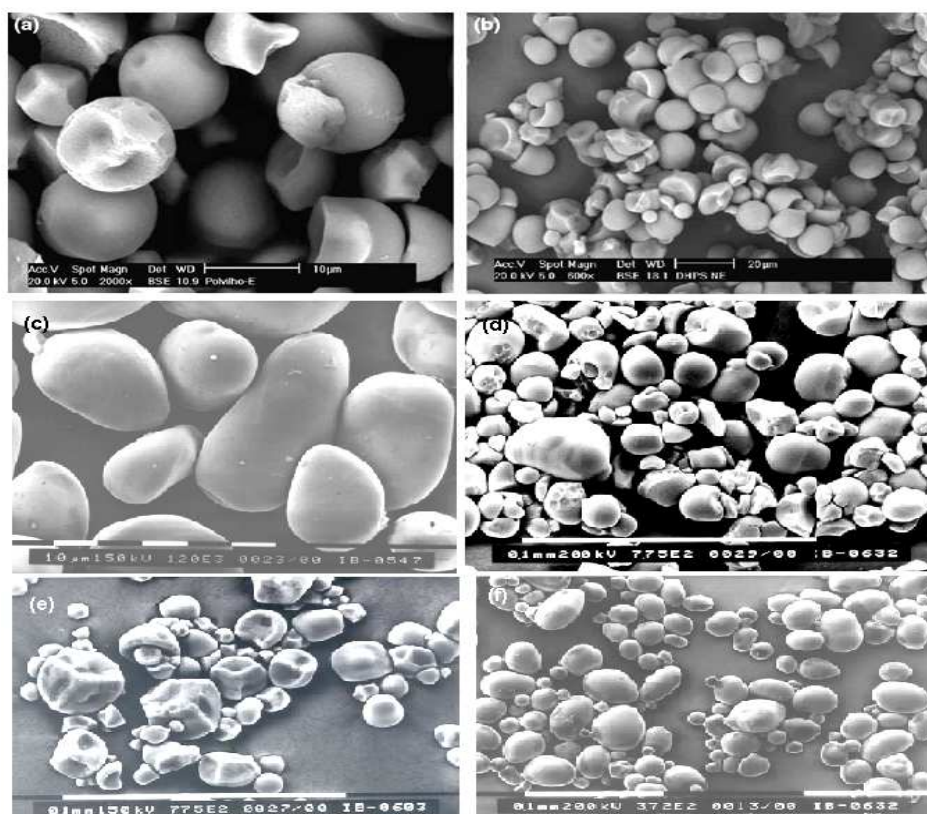


Figura 2 - Formas dos grânulos de diferentes tipos de amidos: (a) mandioca, (b) milho, (c) araruta, (d) mandioquinha-salsa, (e) batata doce e (f) batata.

Fonte: mandioca e milho (com aumento de 2000 e 500x, respectivamente) Schmitz et al., (2006), com modificações e araruta (com aumento de 1440x), mandioquinha-salsa, batata doce e batata (não especificado aumento) Leonel (2007), com modificações.

Quimicamente, é um carboidrato polimérico que consiste de resíduos de α -D-glucose (Figura 3, a) formado por ligações glicosídicas. As unidades repetitivas de α -D-glucose dos polímeros do amido são ligadas especificamente nos carbonos 1 e 4 e 1 e 6. Não é um produto uniforme; muitos possuem dois tipos de polímeros de α -D-glucose: a amilose com cadeia essencialmente linear, com ligações glicosídicas α -D-(1 $\rightarrow$ 4), exemplificado na Figura 3b, e um polímero de glucose ramificado denominado amilopectina, com ligações glicosídicas α -D-(1 $\rightarrow$ 4) e α -D-(1 $\rightarrow$ 6), como visto na Figura 3c (WURZBURG, 1989).

Tabela 2 – Características dos grânulos de alguns amidos

Amido	Tipo	Diâmetro grânulos (µm)	T(° C) gelatinização	Propriedades de pasta
Milho	Cereal	5-30	62-72	Opaca
Milho “waxy”	Cereal	5-30	63-72	Coesiva e clara
Mandioca	Raiz	4-35	62-73	Tendência a gel, coesiva e clara
Batata	Tubérculo	5-100	59-68	Tendência a gel, coesiva e clara
Trigo	Cereal	1-45	58-64	Opaca
Arroz	Cereal	3-8	68-78	Opaca
Milho “high amylose”	Cereal	5-30	63-92*	Bastante opaca e forte

*amidos de milho com alto conteúdo de amilose (“high amylose”) não são completamente gelatinizados em água fervente

Fonte: Murphy (2000), com modificações

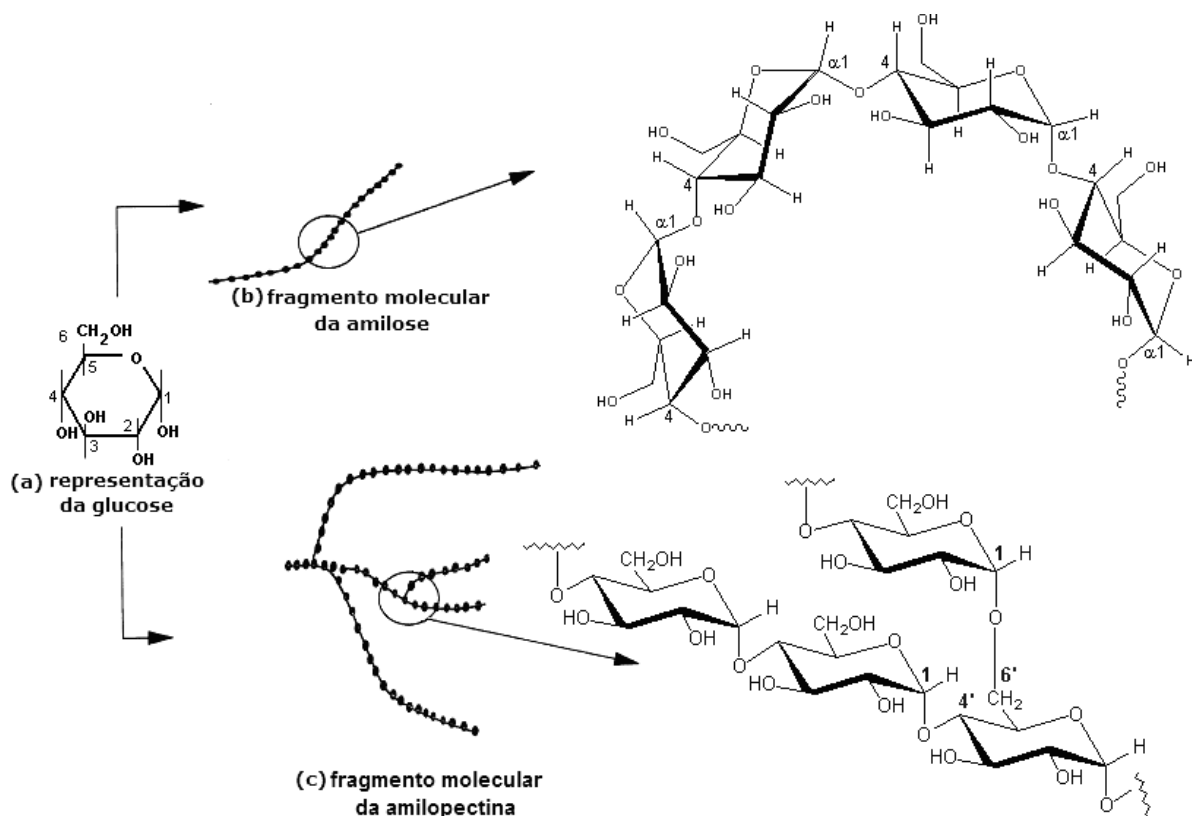


Figura 3 – (a) Representação planar da molécula de α -D-glucose, (b) representação esquemática da estrutura de um fragmento da amilose e (c) representação esquemática da estrutura de um fragmento da amilopectina.

Fonte: Taggart (2004), com modificações

A proporção de amilose e amilopectina e suas respectivas estruturas moleculares diferenciam amidos de origens botânicas distintas, cultivares e até

mesmo cultivo em diferentes condições. Devido à configuração α -D-(1 $\rightarrow$ 4), a amilose apresenta tendência para assumir conformação em hélice (Figura 4).

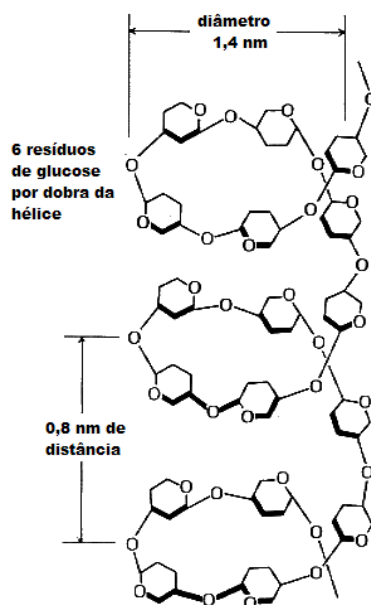


Figura 4 – Representação esquemática da conformação em hélice da amilose, com modificações.

Fonte: Disponível em: <<http://www.didier-pol.net/2amidon.htm>> Acessado em 20 de dezembro de 2007.

A massa molecular da amilose é dependente da fonte e das condições de processamento empregadas na extração do amido, mas geralmente varia de $1,5 \times 10^5$ - 10^6 , com tamanho médio de 10^3 unidades de glicose. Na presença de iodo forma um complexo de coloração azul (FRANCO et al., 2001).

A estrutura da amilopectina, além das ligações do tipo α -(1 $\rightarrow$ 4) presentes entre as unidades de D-glicose na cadeia principal, é caracterizada pelo alto grau de ramificação. Essas ramificações ocorrem num percentual de 5 a 6 % de ligações α -(1 $\rightarrow$ 6) nas unidades de D-glicose e essa região é constituída por duplas hélices. O conjunto dessas ramificações forma agregados cristalinos (*clusters*), representados na Figura 5.

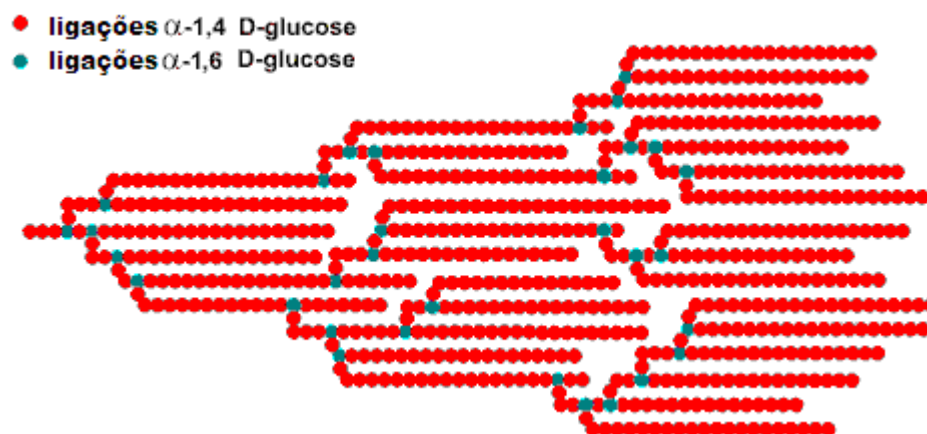


FIGURA 5 – Representação esquemática do modelo estrutural da amilopectina, com modificações.
Fonte: Disponível em: <www.lsbu.ac.uk/water/hysta.html> Acessado em 20 de dezembro de 2007.

A amilopectina apresenta massa molecular na ordem de $(50 - 500) \times 10^6$. Na presença de iodo, resulta em uma solução de coloração avermelhada (FRANCO et al., 2001). Em soluções aquosas diluídas, a amilose é instável com a formação de um retículo devido à sua propriedade de retrogradação, enquanto que a amilopectina é menos instável.

A amilose e a amilopectina estão associadas entre si por ligações de hidrogênio e a maioria dos amidos contém cerca de 20-30% de amilose e 70-80% de amilopectina. As variedades genéticas mutantes (hibridização) de importância são: amido *waxy* (ceroso) que contém praticamente só amilopectina; a quantidade de amilose é insignificante. Amidos de milho de alto teor de amilose (*high amylose*) apresentam teores variando de 50 a 90 % (MURPHY, 2000).

2.3 AMIDO – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

2.3.1 Solubilidade e Gelatinização

Os grânulos de amido são insolúveis em água abaixo de 50 °C. No entanto, quando o amido é disperso em água, moléculas de amilose migram para a solução. Com o aquecimento da suspensão de amido em água além de uma temperatura crítica, os grânulos absorvem água e intumescem aumentando muitas vezes o tamanho original. A abundância de grupos hidroxila nas moléculas de amido lhe confere características hidrofílicas porque permite que o polímero estabeleça ligações de hidrogênio com a água. A atração intensa e a tendência de reassociação são mais aparentes para a amilose (WURZBURG, 1989). A temperatura crítica na qual isto ocorre é conhecida como temperatura de pasta ou gelatinização (entre 55 a 80 °C, dependendo do tipo de amido). Alguns exemplos de amidos e as respectivas temperaturas de gelatinização são apresentados na Tabela 2.

O fenômeno da gelatinização afeta as propriedades estruturais do amido, com a destruição da ordem existente no grânulo. Ao nível molecular, ocorre a ruptura das estruturas cristalinas do grânulo, o qual absorve água e intumescer irreversivelmente (MUNHOZ; WEBER; CHANG, 2004).

No início, o grânulo sofre hidratação à temperatura ambiente, com absorção de água na faixa de 10-20 % da sua massa. Quando aquecidos em meio aquoso, os grânulos de amido hidratam-se em consequência da energia do calor, que supera as forças de ligação entre os polímeros. Continuando o aquecimento, a hidratação prossegue e o grânulo intumescer muitas vezes o seu volume original conferindo viscosidade à pasta de amido. A aparência muda e as moléculas mais solúveis de

amilose tendem a sair dos grânulos. As ligações de hidrogênio que estabilizam a estrutura de dupla hélice são quebradas durante a gelatinização e substituídas por ligações de hidrogênio com a água, sendo o inchamento controlado pela cristalinidade da molécula (MURPHY, 2000 e TAGGART, 2004).

A hidratação, quando ocorre por cozimento, produz uma mudança irreversível na estrutura dos grânulos do amido onde as interações amido-amido são substituídas pelas interações amido-água. Caso o aquecimento ou cozimento se prolongue, os grânulos de amido se rompem e desintegram e resultam em uma dispersão gelatinosa; conforme o tipo de amido a pasta formada possui características próprias (Tabela 2). O ponto inicial da gelatinização e o comportamento do grânulo dependem da quantidade de água no meio (BUTARELO et al., 2004), do pH da solução, da presença de sais (LUALLEN, 2004), da fonte do amido e do tamanho do grânulo (SARMENTO et al., 1999).

2.3.2 Retrogradação e sinérese

No fenômeno de retrogradação ocorrem transformações durante o resfriamento e armazenamento das dispersões de amido. As macromoléculas de amilose e amilopectina tendem a recuperar a ordem molecular anterior ao processo de gelatinização. Na retrogradação, tem-se a conversão do amido do estado amorfo (gelatinizado) ao estado cristalino. Após a gelatinização do amido, quando a temperatura é reduzida à temperatura ambiente, ocorre um rearranjo das moléculas por ligações de hidrogênio, fator que favorece a recristalização, ou seja, a retrogradação (MUNHOZ; WEBER; CHANG, 2004). Este fenômeno é observado no

amido gelatinizado, com a formação de um filme estável e flexível (WURZBURG, 1989).

Ao nível molecular, o processo de retrogradação envolve interação entre as macromoléculas que ficam empacotadas e expulsam a água, processo esse conhecido como sinérese (SINGH et al., 2006). Em poucas horas, inicia-se a associação das macromoléculas, particularmente da amilose, devido à sua estrutura linear. Este processo é reforçado pelas cadeias de amilopectina que, devido às suas ramificações, leva o processo a tornar-se mais lento. Dependendo da concentração da amilopectina, após dias ou semanas, a associação de cadeias resulta na formação de uma estrutura reticulada. Na prática, a primeira indicação da retrogradação consiste no aumento da firmeza da pasta. A tendência à retrogradação das pastas de amido depende da concentração e da massa molecular da amilose, temperatura de armazenamento e da presença de outros agentes químicos na dispersão (KARIM; NORZIAH; SEOW, 2000).

A retrogradação é um grande problema em produtos alimentícios com vida de prateleira (*shelf life*) longa porque resulta na mudança de consistência e no endurecimento do produto final. Desta forma, vários estudos são desenvolvidos com o objetivo de obter pastas de amido com melhores características (DANIEL et al., 2006 e NABESHIMA; EL-DASH, 2004).

Como a força da pasta é consequência da retrogradação das cadeias de amilose e amilopectina, a introdução de grupamentos químicos volumosos no polímero do amido reduziria este fenômeno que interfere negativamente na qualidade de produtos espessados com amido e que necessitam de refrigeração.

2.3.3 Cristalinidade do amido

Os grânulos do amido são estruturas semi-cristalinas, compostos de macromoléculas lineares e ramificadas, amilose e amilopectina, respectivamente. A presença abundante de grupos hidroxila acarreta em afinidade por outros grupos hidroxila. Dessa forma, estes atuam como uma força intramolecular direcional e as cadeias do amido permanecem em uma conformação monomérica ordenada através de ligações de hidrogênio (TAGGART, 2004).

Em consequência da ordenação das cadeias do amido, ocorrem regiões cristalinas no grânulo. A cristalinidade relativa do amido nativo varia entre 15 a 40 %. As moléculas de amilopectina formam estruturas helicoidais duplas, que são mantidas por ligações de hidrogênio entre grupamentos hidroxila e dão origem às regiões cristalinas dos grânulos. A amilose constitui as regiões amorfas do grânulo e as moléculas de amilopectina são predominantemente responsáveis pela cristalinidade (ZOBEL, 1988).

A molécula de amilopectina consiste de uma cadeia principal C, que possui o grupo redutor e muitas cadeias ramificadas designadas como cadeias A e B. As cadeias A se ligam às cadeias B ou C por ligações α -(1 $\rightarrow$ 6), não possuindo ramificações. Nas cadeias B, tem-se uma ou mais cadeias do tipo A ou B ligadas a ela através de ligações α -(1 $\rightarrow$ 6) (Figura 6, a). O grau de ramificação da molécula é determinado por essa relação das cadeias do tipo A e B (FRANCO et al., 2001).

A região cristalina dá ao grânulo sua estrutura e facilita a identificação de um amido nativo. Ao microscópio, os grânulos do amido, na presença de luz polarizada, mostram uma característica típica conhecida como Cruz de Malta, cruz negra que se

observa no hilo (Figura 6, c). Este fenômeno é também conhecido como birrefringência.

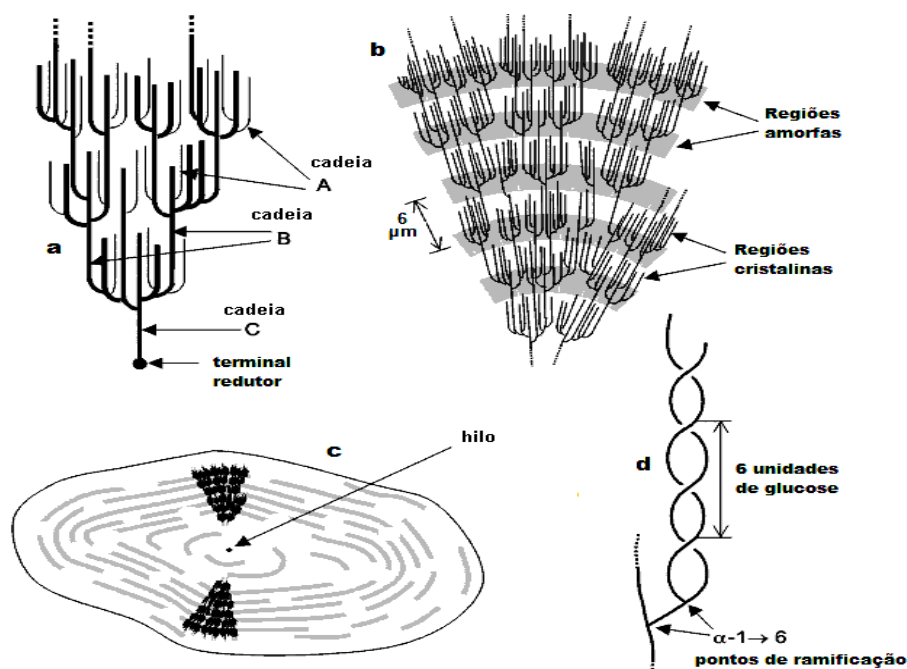


Figura 6 – Representação esquemática da organização molecular da amilopectina (modelo *cluster*): (a) cadeias A, B e C, (b) regiões cristalinas e amorfas, (c) bloquetes e (d) feixe de dupla hélice do grânulo do amido, com modificações.

Fonte: Disponível em: <www.lsbu.ac.uk/water/hysta.html> Acessado em 20 de dezembro de 2007.

A análise morfológica dos grânulos permite determinar a fonte botânica do amido. Os grânulos têm regiões cristalinas e não cristalinas em camadas alternadas. Segundo estudos de Gallant; Bouchet; Badwin (1997), as camadas cristalinas e amorfas da amilopectina seriam organizadas dentro de estruturas maiores mais ou menos esféricas chamadas bloquetes (Figura 6, c).

As ramificações agrupadas de amilopectina ocorrem como feixes de dupla hélice (Figura 6, d), estrutura que dá origem ao extenso grau de cristalinidade em grânulos. A região remanescente não cristalina do amido é denominada como amorfa. Essas estruturas, a partir de muitas regiões cristalinas pequenas nas

camadas densas dos grânulos de amido, se alternam com camadas amorfas (Figura 6, b).

A identificação qualitativa pode ser realizada utilizando-se o iodo para complexar com a amilose dando caracteristicamente uma coloração azul escuro. Isto é o resultado de uma associação entre as duas formas resultando em um complexo no qual a amilose forma uma cadeia helicoidal ao redor da molécula de iodo. O amido de milho *waxy*, o qual contém quantidades negligenciáveis de amilose, não forma um complexo de coloração azul escuro, como resultado tem-se um composto de coloração marrom avermelhada (MURPHY, 2000).

De acordo com a cristalinidade, os amidos são classificados em três padrões cristalinos do tipo A, B ou C. Amidos nativos de cereais são classificados como sendo do tipo A e amidos de tubérculos do tipo B, como resultado dos diferentes tipos de empacotamento que ocorrem nas zonas cristalinas da amilopectina (Figura 6, b).

As cristalinidades dos tipos A e B contêm organização similar, com arranjo de duplas hélices designadas de células unitárias. A diferença entre os tipos de cristalinidade A e B encontra-se no empacotamento das células unitárias. O amido com cristalinidade do tipo A possui em torno de três a seis unidades de D-glucose na célula unitária. O tipo A adota um empacotamento mais fechado, enquanto que a estrutura do tipo B contém duas unidades de D-glucose na célula unitária e adota uma organização mais aberta entre as macromoléculas, com uma coluna de água presente entre o arranjo das duplas hélices (DONALD, 2004). O tipo C adota uma cristalinidade intermediária entre os tipos A e B; este tipo de cristalinidade pode ser encontrado em alguns tubérculos tropicais e leguminosas como a ervilha.

2.3.4 Amido de mandioca

O amido de mandioca é facilmente extraído, já que as raízes contêm pequenas quantidades de proteínas, gorduras e outros componentes. Dessa forma, o processo de extração é simples e o amido obtido é puro e branco. O conteúdo de lipídeos no amido de mandioca é pequeno ($< 0,1\%$); com isso o amido e seus derivados não apresentam sabor e aroma de cereais, o que é desejável para muitos produtos alimentícios. Na indústria alimentícia, principalmente no setor frigorífico, é um importante substituto para o amido de milho (DEMIATE et al., 2005).

Segundo Moorthy (2004), apesar das diversas fontes de amido conhecidas, somente amidos de poucas fontes botânicas (mandioca e milho, por exemplo) têm sido explorados comercialmente. A extração de amido de milho é um pouco complicada, porque necessita a maceração de grãos secos para facilitar o processo e utilização de agentes branqueadores.

O amido de mandioca e seus produtos derivados têm competitividade crescente no mercado de produtos amiláceos para a alimentação humana direta ou como insumos em diversos ramos industriais tais como o de alimentos, embalagens, colas, mineração, têxtil e farmacêutica (MARCON; AVANCINI; AMANTE, 2007).

No Brasil, em 2005, os principais compradores de amido de mandioca, foram os setores de massas, biscoitos e panificação, com aquisição de aproximadamente 28 % do total de fécula produzida, seguido pelos setores de papel e papelão (25 %), atacadistas (15 %), frigoríficos (13 %), varejistas (5 %), indústrias químicas (5 %), entre outros setores. Do total vendido pelas empresas, 54 % foram de amido natural (fécula não-fermentada ou simplesmente amido ou ainda polvilho doce), 42 % de amido modificado e 4 % de polvilho azedo (CEPEA, 2006).

Conforme análise de Vilpoux (2003), o forte crescimento da Ásia, que absorve a maior parte do amido de mandioca exportado pela Tailândia, deixa o Brasil com liberdade para atuar nos mercados Europeus e Norte Americano. Para aproveitar essa oportunidade, as fecularias brasileiras deverão aprender a trabalhar com o mercado internacional. Com relação à parte técnica, a adequação dos produtores é satisfatória, no entanto, a grande instabilidade dos preços no setor prejudica muito e inviabiliza o desenvolvimento de um canal de exportação para Europa.

A qualidade dos produtos brasileiros possui os níveis exigidos no mercado internacional e não constitui um impedimento. Portanto, o fator de normalização do setor seria a entrada de grandes fecularias no Centro e Norte do Brasil, com produção moderna em grandes áreas, abrindo campo para exportações.

2.4 AMIDO MODIFICADO

O grau de modernização e os hábitos de consumo da população é que determinam a demanda da produção de amidos modificados. À medida que um país se desenvolve as indústrias se expandem resultando no aumento da produção e da procura por alimentos industrializados. Este potencial depende diretamente do grau de modernização das indústrias e dos hábitos de consumo da população, como, por exemplo, a busca por pratos prontos e semi-prontos, conservas e congelados; portanto, a demanda por esses produtos está diretamente relacionada ao crescimento da economia do país (CARDOSO, 2003).

O amido submetido a modificações físicas, químicas ou enzimáticas, apresenta características próprias para aplicações industriais específicas. A sua funcionalidade e melhoria em relação à estabilidade/qualidade dos produtos quando

comparado ao amido nativo em termos de temperatura de gelatinização, estabilidade ao aquecimento/resfriamento, formação de géis com consistências desejáveis e aspecto mais claro, atendem aos interesses das indústrias alimentícias (SILVA et al., 2006).

Os amidos modificados são utilizados por apresentarem vantagens tecnológicas quando aplicados a processos e produtos nos quais os amidos nativos normalmente não são eficientes. Desta forma esses amidos apresentam maior flexibilidade de funções sendo utilizados como agentes ligantes, de umidade e de textura. Por sua abundância, apresentam vantagens econômicas em relação a outros espessantes, por exemplo, as gomas carragena e xantana (PEDROSO, 2006).

A função tecnológica dos amidos modificados não se restringe às propriedades de textura; são também importantes substitutos de gordura, pois melhoram as características de maciez e suculência do produto. Além disso, apresentam características de resistência ao cozimento prolongado. Em alguns casos, o amido de milho modificado, com baixa temperatura de gelatinização, é indicado para produtos com teor reduzido de gordura para evitar a perda de suculência durante o preparo proporcionando características funcionais e sensoriais similares às da gordura (PEDROSO, 2006).

As unidades de glucose do amido ligadas entre si por ligações α -(1 $\rightarrow$ 4) e α -(1 $\rightarrow$ 6) possibilitam muitas derivações. Estes métodos podem ser não-degradativos (usando tratamento físico, incorporação de produtos químicos e tratamentos químicos) ou degradativos, com modificações que incluem a dextrinização, oxidação hidrolítica e hidrólise a compostos menores (BALAGOPALAN, 2002).

Os tratamentos químicos baseiam-se na disponibilidade de grande número de radicais hidroxílicos que podem reagir de diferentes formas com diferentes reagentes (CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003). Essas modificações podem ocorrer por meio de reações de esterificação, eterificação, oxidação e hidrólise ácida (WURZBURG, 1989) ou enzimática (SUMERLY et al., 2003).

Como exemplos de amidos modificados, temos: o polvilho azedo, amido pré-gelatinizado, modificado por ácidos, fosfatado, oxidado por hipoclorito de sódio, amido intercruzado ou com ligação cruzada (*cross-linked*), dextrinas e/ou maltodextrinas.

Existe grande interesse no estudo e obtenção de amidos modificados para uso na indústria. Recentemente, os trabalhos abrangendo modificações químicas como hidrólise ácida, oxidação, acetilação, eterificação, esterificação e ligação cruzada (*cross-linking*) têm a atenção voltada para a compreensão dos resultados do tratamento, devido ao potencial de aplicação desses amidos modificados em produtos alimentícios e não alimentícios (LAWAL et al., 2005). Xu; Miladinov; Hanna (2004) descreveram a modificação química do amido por introdução de grupos acetatos. O amido acetilado apresentou estabilidade térmica em comparação ao amido nativo.

No Brasil, o uso de amidos modificados está focalizado na indústria de papel e papelão, com menos de 10% sendo destinados à indústria de alimentos. Em 2001, do total da produção de amido, apenas 180.000 toneladas foram na forma de amidos modificados, o que corresponde a apenas 11% da produção nacional, sendo que grande parte desse amido foi destinado à fabricação de papel.

O mercado de amido modificado destinado às indústrias de alimentos atingiu cerca de 20.000 toneladas em 2002, com exclusão do mercado de polvilho azedo,

estimado em torno de 50.000 toneladas. Essa quantidade representa cerca de 10% de amido modificado e 1,5% do mercado de amido. Na Europa, no mesmo período, o setor alimentício absorveu 55% da produção de amidos modificados, 22% apenas para alimentos processados. Esses valores mostram o grande potencial de utilização de amidos modificados no Brasil, particularmente no setor de alimentos (VILPOUX, 2003).

2.4.1 Amido de mandioca modificado

O amido de mandioca é um produto que tem grande variedade de aplicações na indústria de alimentos, na produção de papel e de adesivos. Mesmo assim, apenas uma pequena parte do amido é usada em seu estado natural, sendo uma grande proporção modificada mediante o uso de agentes químicos. Tradicionalmente, no Brasil, o cultivo de mandioca industrial é orientada para produção de farinha. No entanto, mesmo sendo relativamente recentes em nosso país, amidos de mandioca modificados apresentam grande potencial no ramo alimentício (FRANCO et al., 2001).

Para a mandioca, tanto o amido nativo quanto o modificado, a ausência de odor de cereal, próprio do amido de milho é um fator importante para utilização na indústria alimentícia. Essa característica se deve a baixos teores de proteína e lipídios que proporcionam um sabor e aroma neutro sem as características próprias dos amidos de cereais. Além de ser estável em estresses de calor e cisalhamento, tratamentos normalmente utilizados pelas indústrias, o amido de mandioca modificado é estável, também, em produtos lácteos ácidos. Modificações produzem amidos de mandioca com textura macia e cremosa, exigida para utilização em

produtos como iogurtes, sopas e molhos de saladas (CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003).

O uso de amidos nativos ou modificados em alimentos é regulado pela legislação, que define os chamados índices técnicos. Os níveis de amido de mandioca modificado em iogurte e creme azedo estão na faixa de 1 a 5 % (ABAM, 2004).

Tanto a hidrólise com ácidos orgânicos (lático, acético e cítrico) quanto a oxidação com peróxido de hidrogênio alteram as propriedades funcionais dos amidos, submetidos a esses tratamentos, de acordo com a sua estrutura e suas propriedades morfológicas. Nos amidos oxidados de mandioca e jactupé (*Pachyrhizus erosus*) ocorreu aumento da viscosidade máxima enquanto que com o amido oxidado de batata esse valor decaiu. Com a oxidação do amido de mandioca o valor da cristalinidade foi menor e o conteúdo de carboxila foi menor para o amido oxidado de jactupé (MARTÍNEZ-BUSTOS et al., 2007).

A reação do amido de mandioca com o monocloroacetato de sódio resulta na carboximetilação desse amido. Com essa modificação, o amido obtido apresenta-se mais hidrossolúvel a frio, aspecto desejável para a indústria que necessita dessa propriedade para seus produtos (JIE et al., 2004).

2.4.2 Amidos oxidados

A oxidação do amido resulta na mudança de alguns grupamentos hidroxilas da unidade glucopiranosil. Na oxidação, os anéis de glucose são rompidos, gerando radicais carboxílicos (COOH) e carbonílicos (C=O), enquanto ocorre a despolimerização (WURZBURG, 1989), conforme ilustrado na Figura 7.

Dependendo do agente oxidante e das condições da reação, podem ser gerados grupos carboxila, aldeído ou cetona. A importância de cada tipo de reação varia em termos das propriedades do produto final. Tem-se um maior número de grupos hidroxila nos carbonos 2, 3 e 6 (C-2, C-3 e C-6), se comparados aos carbonos 1 e 4 (C-1 e C-4). Desta forma assume-se que a oxidação predomine, provavelmente, nesses sítios ocorrendo uma pequena quantidade nos terminais redutores e não redutores, C-1 e C-4, respectivamente (WURZBURG, 1989). A oxidação ocorre de forma aleatória.

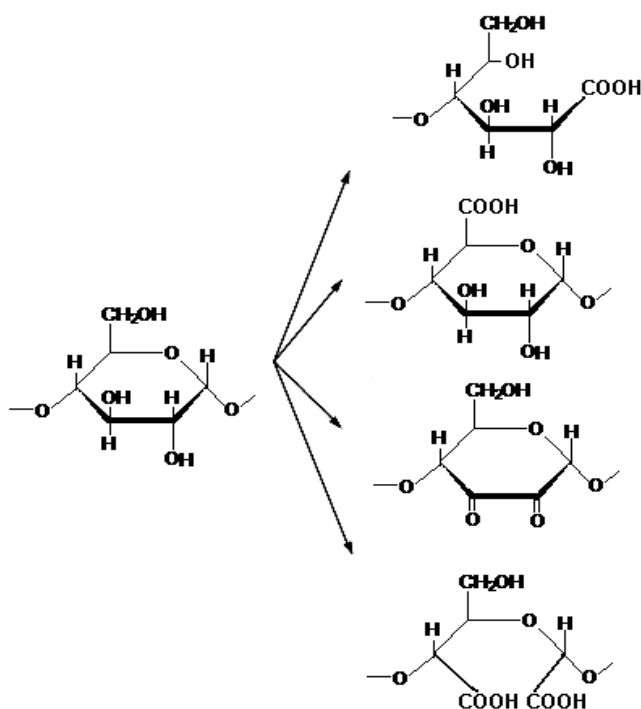


Figura 7 – Representação esquemática das principais reações que ocorrem durante a oxidação, adaptada do texto de Wurzburg (1989).

A oxidação com hipoclorito de sódio (NaClO) é um processo bastante utilizado para modificação do amido. De acordo com levantamento bibliográfico realizado por Dias (2001), a primeira citação do desenvolvimento dessa reação vem de uma patente feita por Samuel Hall em 1882 e descrito em “*An improvement in the Manufacture of Starch*” citado por Scalet e Sowel (1967).

A quantidade de solução de NaClO como medida da porcentagem de cloro na massa de amido dependerá do grau de conversão desejado. O nível de cloro utilizado no processo de oxidação determina se o amido poderá ser classificado como oxidado ou branqueado. Para se obter um amido branqueado com hipoclorito de sódio deve-se utilizar uma quantidade de cloro ativo suficiente para produzir amidos com teores carboxílicos menores que 0,1%. Amidos tratados com níveis elevados de hipoclorito de sódio são classificados como amidos oxidados, já que na oxidação gera-se uma percentagem maior que 0,1% de radicais carboxílicos no amido (TAGGART, 2004).

As diferenças encontradas no amido oxidado, em comparação ao nativo, se devem à viscosidade de pasta a quente ser menor, devido à fragmentação dos polímeros do amido; menor retrogradação devido à presença dos radicais volumosos como os grupos carboxílicos, amidos mais brancos e pastas mais claras (CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003).

Os amidos podem ser oxidados por muitos agentes oxidantes além do hipoclorito de sódio (KUAKPETOON; WANG, 2006). Tem-se o bromo (MUHRBECK; ELIASSON; SALOMONSSON, 1990), persulfato de amônio e potássio (HARMON; GUPTA; JOHNSON, 2006), permanganato de potássio (TAKIZAWA et al., 2004), peróxido de hidrogênio (DEMIATE et al., 2000).

2.4.3 Amidos ácido-modificados

O tratamento de amidos através do preparo de uma suspensão em meio ácido é muito utilizado nas indústrias. O primeiro a descrever este tratamento, como citado por Cereda; Vilpoux; Demiate (2003) foi C.J. Lintner, em 1886, onde uma

suspensão de amido foi tratada com uma solução de ácido clorídrico a 7,5% por sete dias a temperatura ambiente. Este derivado de amido é denominado amido de Lintner.

Com o tratamento ácido, a amilopectina é degradada preferencialmente e de forma mais rápida que a amilose. O preparo de amidos ácido-modificados pode ser feito de diferentes formas. Cereda; Vilpoux; Demiate (2003) relatam alguns desses tratamentos ácidos, como por exemplo, a utilização de ácido clorídrico a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sob aquecimento a temperatura de $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 3 horas. A degradação ácida resulta principalmente na quebra das moléculas do amido em fragmentos de baixa massa molecular.

A reação do ácido fosfórico com o amido pode formar dois compostos: o amido mono-éster fosfato ou o amido di-éster fosfato. Cereda; Vilpoux; Demiate (2003) descrevem as seguintes condições para se obter o amido mono-éster fosfatado: aquece-se uma suspensão aquosa de amido a 40 % em solução de ácido fosfórico. A seguir, seca-se o amido a 10% de umidade, aquece-se entre 120 e $170 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hora e lava-se com metanol. Nessa reação o binômio tempo/temperatura são fatores que determinam os graus de fosfatação do amido.

No amido mono-éster fosfatado, ocorre a esterificação de grupos hidroxila do amido pelo ácido fosfórico. Segundo descrito por Cereda; Wosiacki (1985), a modificação química do amido por fosfatação possibilita alterações físicas e reológicas do amido nativo como: aumento do poder de inchamento e da solubilização dos grânulos, redução da temperatura de gelatinização e aumento da claridade da pasta e da viscosidade do gel. As pastas de amido fosfatado são estáveis à armazenagem e frente aos ciclos de congelamento/descongelamento, possibilitando seu uso em produtos congelados ou enlatados.

O amido modificado por ácido por não apresentar mudanças significativas na sua forma granular, tem birrefringência similar e a mesma insolubilidade em água fria, em relação ao amido nativo. No entanto, apresenta menor viscosidade de pasta quente, maior relação viscosidade fria/viscosidade a quente (poder de geleificação), ou seja, menor inchamento dos grânulos durante a gelatinização em água quente, menor viscosidade intrínseca, alteração na solubilidade em água a temperaturas inferiores à de gelatinização e maior temperatura de gelatinização (ZAMBRANO; CAMARGO, 2001).

A modificação ácida do amido é amplamente utilizada na indústria para preparar os amidos conhecidos como *thin-boiling* (VIRTANEN et al., 1993). O procedimento típico para obter esses amidos ácido-modificados envolve o tratamento de uma pasta de amido (36-40 % de sólidos) a uma temperatura abaixo da temperatura de gelatinização (40-60 °C) com o ácido mineral por certo período de tempo (WURZBURG, 1989). Quando a viscosidade ou grau de conversão desejado é alcançado o ácido utilizado na modificação é neutralizado e o amido recuperado. A hidrólise pode ser controlada pela concentração do ácido, tempo de reação e temperatura (WANG; TRUONG; WANG, 2003). Para Zambrano; Camargo (2001) a otimização da modificação ácida do amido de mandioca para utilização como substituto de gordura ocorreu na faixa de 45 a 49 °C e de 3,0 a 4,0 % de HCl.

Amidos do tipo *thin-boiling* possuem viscosidade reduzida quando comparados ao nativo e são muito utilizados nas indústrias têxteis, de papel e de alimentos (CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003).

A modificação ácida do amido é amplamente citada na literatura e as fontes de amidos também são variadas. As principais fontes de amidos comerciais utilizados nos estudos são: o milho (CHUNG, LAI, 2006; LAVAL et al., 2005 e

WANG; TRUONG; WANG, 2003) a batata, o trigo e a mandioca (ATICHOKUDOMCHAIA; VARAVINITA; CHINACHOTI, 2004 e DEMIATE et al., 2000). Há muitos outros estudos de amidos alternativos, não convencionais, como a aveia (DANIEL et al., 2006 e VIRTANEN et al., 1993), o arroz (NABESHIMA; EL-DASH, 2004), araruta, mandioquinha-salsa, inhame, biri, jacatupé, sendo que destas fontes somente a araruta, o inhame e o biri são utilizados como matéria-prima alternativa (LEONEL; OLIVEIRA; DUARTE FILHO, 2005).

As pesquisas envolvendo a utilização de ácidos orgânicos, principalmente o ácido láctico, estão vinculadas a interesses na propriedade de expansão desse amido modificado (DEMIATE; CEREDA, 2000). Para alguns desses tratamentos com ácido láctico utiliza-se a radiação UV como catalisador onde se conclui que o aumento na concentração de ácido láctico causa um aumento significativo na expansão do amido (GARCIA; LEONEL, 2005).

No trabalho de Vatanasuchart et al. (2005) foi observado aumento na propriedade de expansão com a hidrólise do amido de mandioca por ácido láctico (1 %) e exposição às radiações UVB e UVC por diferentes tempos. Esses estudos são direcionados a uma característica bastante valorizada pela indústria que é a expansão dos grânulos de amido.

O polvilho azedo é um amido de mandioca modificado pelo processo de fermentação natural, apresentando a formação de ácidos orgânicos, principalmente o láctico (DIAS, 2001). Martinez-Bustos et al. (2007) utilizaram o peróxido de hidrogênio como catalisador e observaram mudança na cristalinidade do amido de mandioca modificado com ácidos orgânicos (láctico, cítrico ou acético) sem que houvesse modificação na morfologia dos grânulos. Na análise microscópica, foi

observado que os grânulos do amido de mandioca tratado com ácido láctico apresentaram erosão na forma de estrias.

2.5 AMIDO – ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

A extensão da modificação química é geralmente expressa como o grau de substituição (*DS*) quando o grupo substituinte (por ex. acetato ou fosfato) reage com o grupo hidroxila da unidade D-glucose. O número médio de moles do grupo substituinte por unidades D-glucose é determinado por métodos químicos ou físicos, dependendo da natureza do substituinte (XU; MILADINOV; HANNA, 2004).

A ressonância magnética nuclear é uma ferramenta útil para identificar o grau de substituição e a posição específica do grupo substituinte na molécula de glucose no polímero do amido. O RMN no estado sólido do C-13 (^{13}C) contém informações das cadeias de natureza cristalina e não cristalina (ATICHOKUDOMCHAIA; VARAVINIT; CHINACHOTI, 2004).

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada em muitos trabalhos para a definição da estrutura dos grânulos, principalmente quando se estuda amidos de diferentes fontes botânicas com diferentes tratamentos de modificação (ADEBOWALE; AFOLABI; OLU-OWOLABI, 2006; LEWANDOWICZA; SORAL-SMIETANA, 2004; LIN; LII; CHANG, 2005; MARTINEZ-BUSTOS et al., 2007 e SCHMITZ et al., 2006).

Outras formas indiretas de análises que podem se citadas como importantes procedimentos de pesquisa da estrutura e comportamento de diversas fontes de amido, assim como dos seus análogos modificados: poder de expansão, cinética de ataque enzimático, capacidade de ligação com água fria, retrogradação,

porcentagem de solúveis, viscosidade das pastas e transparência/opacidade das pastas, além de outras (FRANCO et al., 2001).

A cristalinidade dos grânulos é muito utilizada para diferenciação das fontes botânicas de amido (DONALD, 2004), e recentemente a interpretação de espectros de difração de raios-X de amidos nativos e modificados tem sido amplamente utilizada (KUAKPETOON, WANG, 2006 e LAWAL et al., 2005).

Alguns estudos utilizam a análise de cristalinidade por difração de raios X associada a espectroscopia na região do infravermelho e os dados comparados entre si (van SOEST, 1995). Como citado por Franco et al. (2001), a determinação do espectro de infravermelho médio (mid-FTIR) em conjunto com a quimiometria é uma ferramenta adequada para o estudo da cristalinidade.

Muitas técnicas analíticas, tais como infravermelho, envolvem a calibração do espectrofotômetro ou de outros instrumentos, como nas análises de espectroscopia no UV-Vis, espectroscopia de massa, cromatografia, RMN, polarografia, análise por injeção em fluxo, para fazer a previsão de variáveis dependentes. Essas técnicas instrumentais possibilitam adquirir uma série de medidas, as quais trazem informações do material em estudo. Muitas vezes não se obtém uma informação direta do resultado, mas sim uma grande quantidade de sinais (curvas, picos) que podem ser tratados e com isso possibilitar a quantificação das várias espécies presentes (FERREIRA et al., 1999). Através da análise quimiométrica utiliza-se um método de regressão que geralmente é usado para estabelecer um modelo que une as variáveis dependentes Y (propriedades de interesse) e as variáveis independentes X (resposta instrumental). Para os dados espectrais, que são altamente correlacionados, o número de variáveis obtidas (por ex. comprimento de onda) em geral é muito maior que o número de observações (amostras) disponíveis.

É difícil estabelecer um modelo linear usando os métodos dos mínimos quadrados e calibração univariada (FERREIRA et al., 1999).

Kizil, Irudayaraj; Seetharaman (2002) estudaram seis tipos de amidos (amidos de milho, milho com alto conteúdo de proteína e outro com alto conteúdo de óleo, trigo, batata e waxy) tratados com irradiação. Utilizaram as técnicas espectroscópicas de FT-Raman e FTIR, para caracterizar as mudanças no amido devido à irradiação. Foram identificados grupos químicos específicos e ligações correspondentes à proporção de mudanças químicas. A quimiometria foi desenvolvida para diferenciar as amostras baseando-se na extensão da irradiação e com isso classificá-las.

Demiate et al. (2000) utilizaram a espectroscopia FTIR associada ao método quimiométrico para prever os valores de expansão das amostras de amido de mandioca modificado. Os autores produziram amidos de mandioca oxidados com propriedades de expansão e compararam com amostras acidificadas com ácido láctico, com o polvilho azedo e amido de mandioca nativo comercial. Observaram separação entre as amostras tratadas com diferentes concentrações de ácidos orgânicos.

A análise quimiométrica de componentes principais (do inglês PCA – *Principal Component Analysis*) tem por objetivo reduzir a dimensão dos dados originais permitindo a visualização das informações mais importantes em um número menor de fatores, ou componentes principais. Neste método, as amostras são projetadas num novo sistema de eixos (chamados de componentes principais ou fatores) de dimensão menor, reduzindo assim o espaço do conjunto dos dados. Com isto, as informações mais importantes e relevantes se tornam mais óbvias. Estas componentes são geradas a partir da combinação linear das n variáveis originais e

ortogonais entre si. Elas são construídas em ordem decrescente da quantidade de variância que descrevem, significando que a primeira componente principal descreve a direção da maior variação dos dados, a segunda componente principal é ortogonal a primeira e descreve o máximo de variância restante, e assim sucessivamente para as componentes seguintes (SIVAKESAVA; IRUDAYARAJ, 2001).

As mudanças que ocorrem nos grânulos do amido durante a gelatinização e retrogradação são parâmetros que determinam o comportamento de pasta desses amidos. Essas medidas são acompanhadas pelas mudanças de viscosidade, com a mudança de temperatura, de suspensões de amido (nativo e modificado). A análise da formação de pasta e seus perfis de viscosidade são úteis no estudo de amidos (MOORTHY, 2004).

Uno et al. (1996) estudaram as propriedades reológicas da farinha de trigo. Segundo esses autores é importante avaliar a forma de gelatinização do amido de trigo para controle da qualidade dos grãos e da textura de alimentos que o utilizam. A temperatura de formação de pasta, resistência à ação mecânica dos grânulos inchados, viscosidade máxima e a temperatura na qual ocorre a influência do resfriamento sobre a viscosidade são obtidos a partir de curvas de viscosidade. O viscoamilógrafo, instrumento utilizado para construir estas curvas, registra a alteração da viscosidade de um sistema amido-água, sob agitação, em relação à temperatura e tempo (WANG; WANG, 2003).

O amido de mandioca possui propriedade de expansão que o torna de grande interesse na indústria alimentícia. Seus grânulos sofrem grande inchamento na presença de água e em temperaturas mais baixas, porém as forças associativas tornam-se frágeis, sob agitação mecânica, o que faz com que o seu viscograma Brabender apresente um pico de viscosidade, seguido de uma acentuada queda

durante o aquecimento. Instrumentos com princípio de medidas similares ao amilógrafo Brabender têm sido utilizados para construção de curvas de viscosidade; entre eles temos o *Rapid Viscoanalyser* (RVA). O princípio dessas análises está na mudança de torque, detectado pelo aparelho, induzida por uma suspensão de amido, mantendo-se a velocidade de rotação e o aquecimento constantes. Com os dados obtidos realiza-se a análise das propriedades de pasta (DEFFENBAUGH; WALKER, 1989 e UNO et al., 1996).

Demiate et al. (2005) realizaram o estudo viscoamilográfico, utilizando o *Rapid Viscoanalyser* (RVA), de amidos de mandioca modificados por tratamentos oxidativos e outras amostras submetidas a ação do ácido láctico (1%). O enfoque do estudo foi verificar o efeito das modificações na viscosidade aparente dos amidos durante o cozimento em diferentes valores de pH. Verificou-se que decresce o pico de viscosidade do amido de mandioca oxidado com permanganato de potássio, na presença de ácido láctico ou cítrico, quando o pH aumenta (4,0 à 7,0). Já a queda de viscosidade das amostras de amido de mandioca tratadas com o ácido láctico, e secas ao forno, ocorre em pH's baixos.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Caracterizar as propriedades funcionais e físico-químicas de amido de mandioca modificado por agentes oxidantes e ácidos, utilizando o amido de mandioca nativo para comparação.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Modificar o amido de mandioca nativo utilizando como agente oxidante o hipoclorito de sódio em diferentes concentrações, sob condições de temperatura e pH controlados;
- b) Obter amidos de mandioca modificados por alguns ácidos em diferentes concentrações;
- c) Caracterizar os amidos modificados quanto ao teor de umidade, teor de carboxilas, coloração diferencial, poder redutor, propriedade de pasta, sinérese, claridade de pasta e espectroscopia no infravermelho (FTIR) associado a análise quimiométrica;
- d) Caracterizar as propriedades físico-químicas do amido de mandioca nativo para comparação.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

4.1.1 Matéria-prima

No desenvolvimento deste estudo, utilizou-se o amido de mandioca fornecido pela empresa Pinduca Indústria Alimentícia Ltda/Araruna-PR. O hipoclorito de sódio (padronizado) contendo 11,53 % (m v⁻¹) de cloro ativo foi adquirido no comércio local. Os demais reagentes utilizados foram de grau analítico.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Obtenção das amostras de amido oxidado com hipoclorito de sódio

Este procedimento foi utilizado para obtenção das amostras AX0.8, AX2 e AX5.

Os amidos oxidados foram obtidos seguindo o método descrito por Kuakpetoon; Wang (2001) na oxidação de amido de milho.

O amido de mandioca nativo foi homogeneizado com água deionizada, na proporção de 40 % (450 g de amido e H₂O até completar 1.125 g). Essa suspensão teve o pH ajustado para 9,5 com NaOH 2 mol L⁻¹. Adicionou-se lentamente (num intervalo de 30 min.) hipoclorito de sódio 11,53%, previamente padronizado, para obter concentrações finais de 0,8, 2 e 5 g de cloro ativo por 100 g de amido (correspondente as amostras de amido oxidado 0,8, 2 e 5 %, respectivamente). Manteve-se o pH em 9,5 com NaOH 2 mol L⁻¹, durante o período reacional. A

temperatura foi mantida a 35 °C. Após a adição do NaClO, a suspensão de amido foi mantida sob agitação por cerca de 50 min., conforme esquematizado na Figura 8. Neutralizou-se o meio reacional (pH 7,0) utilizando-se H_2SO_4 1 mol L^{-1} . A seguir, adicionou-se o antioxidante metabissulfito de sódio para eliminar algum NaClO remanescente no meio. O amido foi recuperado por filtração a vácuo, lavando-o com água deionizada até completa remoção dos sais presentes, utilizando o teste qualitativo com AgNO_3 , para verificar eventual presença de cloreto. O amido foi seco a 45 °C, por 48 horas, em estufa TE 394/2 Tecnal de circulação e renovação de ar. As amostras foram peneiradas utilizando-se uma peneira de 60 *mesh*.

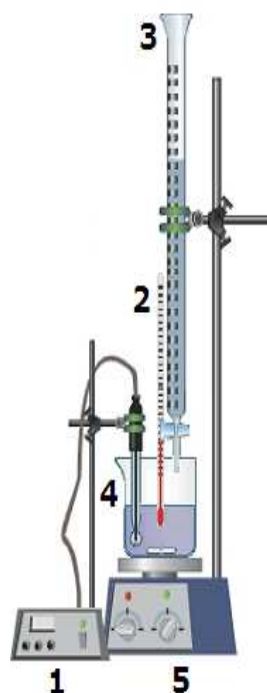


Figura 8 - Esquema de obtenção do amido oxidado: (1) pHmetro (2) termômetro (3) bureta com hipoclorito de sódio (4) suspensão do amido de mandioca (5) sistema de agitação e aquecimento.

4.2.2 Obtenção das amostras de amido ácido-modificado

4.2.2.1 Preparação dos amidos modificados com ácido clorídrico, sulfúrico e fosfórico

Este procedimento foi utilizado para obtenção das amostras ACL.06, ACL.15, ACL1, ASU.06, ASU.15, ASU1, AFO.06, AFO.15 e AFO1.

As amostras de amido ácido-modificado foram obtidas seguindo o método descrito por Lawal et al. (2005) e Wang, Truong; Wang (2003) para amido de milho, com modificações na massa do amido nativo, volume do ácido inorgânico e tempo reacional.

O amido de mandioca nativo foi modificado preparando-se suspensões de 100 g de amido em 250 mL de soluções de ácido clorídrico em diferentes concentrações (0,06; 0,15 e 1 mol L⁻¹). A temperatura foi mantida a 50 °C, por um período de 3 horas, com agitação. A seguir, neutralizou-se com NaOH 2 mol L⁻¹ até pH 7,0. O amido ácido-modificado foi recuperado por filtração a vácuo, lavando-o com água deionizada até completa remoção dos sais presentes, utilizando o teste qualitativo com AgNO₃, para verificar eventual presença de cloreto. Secou-se a 45 °C, por 48 horas, em estufa TE 394/2 Tecnal de circulação e renovação de ar. As amostras foram peneiradas através de uma peneira de 60 *mesh*. O mesmo procedimento foi utilizado nas preparações dos amidos modificados com o ácido sulfúrico e o fosfórico. O teste qualitativo para verificar eventual presença de sulfato foi utilizado solução de cloreto de bário e para verificar eventual presença de fosfato utilizou-se o teste com solução de cloreto férrico.

4.2.2.2 Preparação do amido modificado com ácido láctico

Este procedimento foi utilizado para obtenção das amostras ALA10 e ALA50.

Suspensões de 100 g de amido de mandioca nativo foram feitas em 250 mL de soluções de ácido láctico a 10 e 50 %. A suspensão foi mantida a 50 °C, por 3 horas, sob agitação. Neutralizou-se a suspensão com uma solução de NaOH 20 % e lavou-se com água deionizada. As amostras foram filtradas a vácuo e secas a 45 °C, por 48 horas, em estufa TE 394/2 Tecnal de circulação e renovação de ar. O amido foi peneirado através de uma peneira de 60 *mesh* e os grânulos mais aglomerados, em peneira de 35 *mesh*.

4.2.3 Caracterização das amostras de amidos nativos e modificados

Todas as análises foram realizadas na Universidade Estadual de Ponta Grossa. As análises físico-químicas do amido de mandioca nativo e das amostras modificadas foram realizadas no Laboratório de Cereais, Raízes e Tubérculos, do Departamento de Engenharia de Alimentos. Os espectros de infravermelho foram obtidos no Laboratório de Química Analítica. As fotos da análise microscópica dos grânulos coloridos diferencialmente foram obtidas no Laboratório de Farmacognosia do Departamento de Ciências Farmacêuticas.

4.2.3.1. Determinação do teor de umidade

A determinação do teor de umidade das amostras foi realizada usando-se estufa com circulação de ar a 105 °C por 8 horas. A seguir, foram resfriadas em dessecador e pesadas, de acordo com o método AOAC (1994).

4.2.3.2 Avaliação da coloração diferencial e microscopia dos grânulos

Os grânulos de amidos nativo, ácido-modificados e oxidados foram examinados por microscopia, após coloração com azul de metileno para a determinação qualitativa das cargas negativas correspondentes aos grupos carboxila. Cerca de 100 mg das amostras foram suspensos em 25 mL de solução de azul de metileno 0,1 % e mantidas sob agitação por 10 min. A seguir, as amostras foram lavadas com água deionizada até completa remoção do azul de metileno que não reagiu e recuperadas por filtração. As amostras foram secas a 45 °C por 24 horas e fotografadas com câmera digital Olympus C-7070 acoplada em um microscópio Olympus CX 31. Utilizou-se aumento de 100 X para a análise dos grânulos tratados com o corante azul de metileno (CHRISTIANSON et al., 1969 e SNYDER, 1984).

4.2.3.3 Determinação do teor de carboxilas

Determinou-se o conteúdo de carboxilas nas amostras de amidos oxidados e ácido-modificados de acordo com o procedimento de Mattisson; Legendre (1952), com algumas modificações, onde o filtro de vidro utilizado nessa análise foi o

sinterizado nº 3 (porosidade média). Cerca de 2 g da amostra de amido foram homogeneizados em 25 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹ com auxílio de agitador magnético. A suspensão foi filtrada à vácuo através de filtro de vidro sinterizado de porosidade média e lavada com água deionizada até a completa eliminação de íons cloreto, verificado através do teste qualitativo com AgNO₃. A amostra de amido foi transferida quantitativamente para um Erlenmeyer e adicionou-se um volume de 300 mL de água deionizada. Essa suspensão foi aquecida em banho-maria a temperatura de ebulição da água com agitação contínua por um período de 15 min até completa gelatinização do amido. A dispersão de amido quente foi titulada com solução padronizada de NaOH 0,01 mol L⁻¹ até pH 8,3. Para verificação do ponto de viragem, utilizou-se a determinação do pH e também a mudança de cor devido a presença de fenolftaleína. O branco para as correções necessárias foi conduzido utilizando-se o amido nativo.

O cálculo do conteúdo dos grupamentos carboxílicos foi feito através das seguintes fórmulas (Equação 2 e 3):

$$\text{meq acidez/100 g amido} = [a-b] \text{ mL} \times [\text{NaOH}] \times 100/m(\text{base seca}) \text{ g} \quad (2)$$

Onde:

meq = miliequivalentes,

a = amostra

b = branco

[NaOH] = concentração da solução de hidróxido de sódio e

m = massa da amostra em gramas

$$\% = [\text{meq de acidez/100 g amido}] \times 0,045 \quad (3)$$

Onde:

% = porcentagem do conteúdo de carboxila

4.2.3.4 Determinação do poder redutor

Os valores de poder redutor (número de ferricianeto) das amostras de amido nativo e modificado foram determinados como descrito pelo *International Starch Institute* (2005). Reagentes para análise do poder redutor foram preparados da seguinte maneira: o reagente ferricianeto de potássio foi preparado pela dissolução em água deionizada de 16,5 g desse sal e 22,0 g de carbonato de sódio até o volume de 1000 mL. A solução foi armazenada em frasco âmbar, no escuro, e posteriormente filtrada para evitar a presença de qualquer precipitado. A solução de sulfato de zinco foi preparada pela dissolução 22,0 g de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 70,0 g de cloreto de potássio e 200 mL de ácido acético glacial em água deionizada até o volume de 1000 mL.

Para realização das análises, foram pesados cerca de 250 mg de cada amostra e transferidas para um Erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se 25 mL de água destilada e as amostras foram gelatinizadas em banho-maria, à temperatura de ebulição da água, por 15 min. Adicionou-se 25 mL de solução de ferricianeto de potássio ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) sob agitação. Manteve-se por 15 min., em banho-maria, à temperatura de ebulição da água. Resfriou-se rapidamente e adicionou-se 60 mL da solução de zinco-ácido acético. Agitou-se e adicionou-se cerca de 4 g de KI e, imediatamente, titulou-se com tiosulfato de sódio $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, padronizado. Paralelamente realizou-se a determinação em branco.

Para o cálculo do poder redutor, empregou-se a Equação 4:

$$\text{Poder redutor} = (b-a) \times 1000 \times C \times 6,354 / g \times d \quad (4)$$

Onde:

b = mL de tiosulfato de sódio do branco

a = mL de tiossulfato de sódio da amostra

C = concentração do tiossulfato de sódio

g = gramas da amostra

d = % de matéria seca

Para as amostras AX2 e AX5 o poder redutor também foi verificado por intermédio da técnica descrita por Somogyi (1952) e expresso como dextrose equivalente (DE).

Preparou-se uma suspensão aquosa a 2 e 5 % (m m^{-1}) das amostras AX2 e AX5, respectivamente. As suspensões foram aquecidas em banho de água fervente por 10 min, para gelatinização e resfriadas à temperatura ambiente. Transferiu-se 1 mL das amostras para tubos de Folin-Wu adicionou-se 1 mL do reativo de SOMOGYI e levou-se ao banho de água fervente por 10 min. Resfriou-se, adicionou-se 1 mL do reativo de NELSON completando com água até 12,5 mL. Uma segunda diluição foi realizada no mesmo tubo. Homogeneizou-se e fez-se a leitura em espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-mini 1240 a 520 nm.

4.2.3.5 Determinação da viscosidade aparente das pastas de amido

O perfil de viscosidade das amostras de amido (cozimento, manutenção e resfriamento) foi determinado em um viscosímetro rotatório Brookfield® RVDV II+PRO, com torque máximo 7.187 dyn cm. Foram preparadas suspensões aquosas de amido nativo a 6,67 % (m m^{-1}) e nas concentrações de 6,67, 10 e 20 % (m m^{-1}) para as amostras AX0.8, AX2 e AX5, respectivamente. As suspensões foram homogeneizadas no adaptador para pequenas amostras do equipamento,

equilibradas a 50 °C e aquecidas a 95 °C, permanecendo nessa temperatura por 5 min. Na sequência, resfriou-se até 49 °C e manteve-se nessa temperatura por 2 min. As propriedades de pasta das amostras do amido (viscoamilogramas) foram obtidas pelo emprego do *software* Rheocalc®. A partir dos viscoamilogramas obtidos foram avaliadas: temperatura de pasta (°C), viscosidade máxima (% torque), retrogradação, viscosidade final e tempo (min.) para se atingir o pico de viscosidade máxima (DEMIATE et al., 2005).

Para as amostras ácido-modificadas o procedimento foi similar com variação na concentração das suspensões. Para as amostras ACL.06, ACL.15 e ACL1 utilizou-se suspensão a 10 % (m m^{-1}). A temperatura final da análise de viscosidade da amostra ACL1 foi 25 °C. Para as amostras ASU.06 e ASU.15 utilizou-se suspensões 10% (m m^{-1}) e para a amostra ASU1 a suspensão foi 20 % (m m^{-1}). Para as amostras AFO.06 e AFO.15 as suspensões analisadas foram de 6,67 % (m m^{-1}) e para a amostra AFO1 foi 10 % (m m^{-1}). Para as amostras ALA10 e ALA50 as análises foram realizadas com suspensões de 6,67 % (m m^{-1}).

4.2.3.6 Determinação de sinérese

Para a determinação desta análise utilizou-se o procedimento descrito por Takizawa et al. (2004) com modificações em relação a concentração das pastas e período de congelamento/descongelamento. As amostras foram suspensas na proporção de 10 % (m m^{-1}) em água deionizada (20 g de amido e H_2O até completar 200 g). Para a amostra AX5 foram preparadas também suspensões a 18 e 30 % (m m^{-1}) em água deionizada (36 e 60 g de amido, respectivamente, e H_2O até completar 200 g). As amostras foram gelatinizadas e mantidas em água fervente com agitação

por 10 min. A seguir, foram resfriadas, divididas em três porções e congeladas (-18 °C) em embalagens plásticas herméticas. As amostras foram submetidas a três ciclos de congelamento de 72 horas. A quantidade de água liberada das amostras, sob filtração a vácuo, foi determinada gravimetricamente após o descongelamento (3 horas a 45 °C). Os resultados foram expressos em porcentagem de água liberada em relação à massa inicial.

4.2.3.7 Avaliação da claridade de pasta

A claridade de pasta das amostras de amido foi determinada pelas medidas dos valores de transmitância (% T) de suspensões aquosas de amido a 1 % conforme descrito por Craig et al. (1989) e Demiate; Oetterer; Wosiacki (2001). A suspensão foi aquecida em banho de água fervente por 30 min. com agitação a intervalos regulares. A suspensão foi resfriada à temperatura ambiente e a transmitância determinada a 650 nm, utilizando-se o espectrofotômetro Shimadzu UV-mini 1240.

4.2.3.8 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

As análises espectroscópicas dos amidos modificados foram realizadas num espectrofotômetro Shimadzu modelo 8400 FTIR com 4 cm⁻¹ de resolução. Os espectros foram obtidos utilizando-se pastilhas de KBr preparadas com uma mistura homogênea de 100 mg de KBr seco e 2 mg da amostra (base seca). Utilizou-se uma prensa hidráulica para modelagem das pastilhas. Os espectros de absorbância e

transmitância foram obtidos na região de 4000-400 cm^{-1} . Para o branco utilizou-se pastilha contendo somente KBr.

4.2.4. Análise quimiométrica dos espectros de infravermelho (FTIR)

A análise multivariada destes dados foi desenvolvida através do programa computacional Pirouette versão 3.11 (Infometrix, EUA), empregando-se a análise de componentes principais (PCA), na tentativa de diferenciar alguma propriedade dos amidos que sofreram tratamento oxidativo e tratamento ácido em relação ao amido de mandioca nativo (DEMIATE et al., 2000 e TAKIZAWA et al., 2004).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS DE AMIDO MODIFICADO

O hipoclorito de sódio (NaClO) é um reagente bastante utilizado para a oxidação de amido. É comum preparar amido oxidado pela reação do amido nativo com uma quantidade específica de reagente em condições de temperatura e pH controlados. Apesar de muitos oxidantes serem usados a produção comercial de amidos oxidados emprega o hipoclorito de sódio como agente oxidante (WANG; WANG, 2003). Dias (2001) relata que na indústria, entre os agentes oxidantes, o hipoclorito de sódio e o ácido periódico são os mais utilizados.

Já a modificação ácida é amplamente utilizada para preparar amidos *thin boiling*. A hidrólise é controlada pela concentração do ácido (como por ex. ácido clorídrico ou sulfúrico), tempo de reação e temperatura (CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003 e WANG; TRUONG; WANG, 2003).

5.1.1 Obtenção das amostras de amido oxidado com hipoclorito de sódio

Para o tratamento oxidativo do amido de mandioca nativo, utilizou-se o hipoclorito de sódio concentrado (11,53 % de cloro ativo) e concentrações finais de 0,8, 2 e 5 %. Geralmente a porcentagem de cloro na massa de amido não deve exceder cerca de 5 a 6 %. A solução deve ser alcalina porque pHs baixos ou neutros e temperaturas elevadas favorecem a conversão do hipoclorito a clorato, pouco eficiente na oxidação (WURZBURG, 1986).

Na obtenção do amido de mandioca oxidado com NaClO , a recuperação decresceu de 92,89 a 86,76% com o aumento da concentração de cloro ativo de 0,8

a 5 % (Tabela 3). Os resultados concordam com aqueles descritos por Forssell et al. (1995) que relataram o decréscimo dos rendimentos das reações de oxidação dos amidos de cevada e batata com o aumento do teor de cloro ativo (1, 2 e 4 % de cloro ativo). Essa perda que ocorre durante a filtração e lavagem pode ser atribuída à formação de produtos de oxidação de baixa massa molecular que são mais hidrossolúveis.

5.1.2 Obtenção das amostras de amido modificado com ácido clorídrico, sulfúrico e fosfórico

Os amidos ácido-modificados (*thin-boiling*) são normalmente preparados para utilização nas indústrias de alimentos, de papéis e têxteis. Ácidos minerais são comumente utilizados na hidrólise do amido (WURZBURG, 1989). A modificação ácida tem sido utilizada para aperfeiçoar propriedades físico-químicas do amido, particularmente para as indústrias alimentícias, onde são muito utilizados, como por exemplo, em confeitos de goma (LAWAL et al., 2005). Neste estudo, foram utilizados os ácidos minerais HCl, H₂SO₄ e H₃PO₄, nas concentrações 0,06, 0,15 e 1 mol L⁻¹ e temperatura mantida a 50 °C, para avaliar o efeito desses ácidos e concentrações sobre as propriedades físico-químicas do amido de mandioca nativo.

Observou-se um decréscimo no rendimento com o aumento da concentração de ácido (Tabela 3). Este fato pode ser atribuído a degradação do amido, preferencialmente da amilopectina, visto que estudos mostram um aumento da fração linear, ou seja, de amilose (WURZBURG, 1989). Wang; Truong; Wang (2003) realizaram modificações ácidas do amido de milho utilizando concentrações de ácido clorídrico similares à utilizada neste trabalho e constataram a extensa hidrólise da

amilose e amilopectina com o aumento da concentração do ácido. O trabalho de Lawal et al. (2005) evidenciou um aumento na solubilidade do amido de milho quando modificado com HCl 0,15 mol L⁻¹.

Tabela 3 - Rendimento das amostras de amidos de mandioca modificados.

amostras	Rendimento (%)
AX0.8	80,71
AX2	81,17
AX5	76,65
ACL.06	86,32
ACL.15	82,76
ACL1	78,65
ASU.06	81,69
ASU.15	81,59
ASU1	78,43
AFO.06	82,84
AFO.15	82,36
AFO1	81,42
ALA10	80,03
ALA50	68,66

Tanto a hidrólise ácida quanto a oxidação, resultam na despolimerização e fragilidade estrutural do grânulo de amido, favorecendo o aumento de solubilidade (LAWAL et al., 2005).

Conforme observado na Tabela 3, os valores de rendimento obtidos com ácidos inorgânicos de mesma concentração foram próximos, sugerindo que não há diferença entre o tipo de ácido e a natureza da fragmentação molecular. Essas ligeiras diferenças de rendimento devem-se, possivelmente, às perdas nas etapas de filtração e lavagem. Entretanto, observa-se uma diminuição no rendimento com o aumento da concentração, mais evidente com os ácidos clorídrico e sulfúrico: com o HCl mais diluído o rendimento foi de 86,32 % e o mais concentrado 78,65 %; com o H₂SO₄ mais diluído 81,69 % e o mais concentrado 78,43 %. Entretanto, para o H₃PO₄ a diferença de rendimento não é evidente: 82,84 e 81,42 % para a solução mais diluída e mais concentrada, respectivamente.

Neste trabalho, não foram observadas diferenças de rendimento com a natureza do ácido inorgânico utilizado na hidrólise do amido, mas entre as diferentes concentrações desses ácidos, uma vez que concentrações mais elevadas favoreceram a formação de compostos mais solúveis.

Singh; Ali (2000) observaram que a massa molecular (um valor de massa molecular média, M_v), obtida por cromatografia de permeação em gel, de amidos de mandioca hidrolisados com diversos tipos de ácido diminuiu quando comparada com a do amido nativo. A menor redução de massa molecular ocorreu com o ácido fosfórico, entretanto, com os ácidos clorídrico e nítrico as reduções foram significativamente maiores.

5.1.3 Obtenção das amostras de amido modificado com ácido láctico

O ácido láctico nas concentrações de 10 e 50 % foi utilizado para hidrolisar o amido de mandioca nativo e comparar os resultados com aqueles obtidos com os ácidos minerais HCl, H_2SO_4 e H_3PO_4 e o oxidante NaClO. Na maioria dos trabalhos, a utilização de ácido láctico na modificação de amidos está relacionada a obtenção de amidos com elevada propriedade de expansão para utilização em biscoitos e pães de queijo, característica muito valorizada pelo setor alimentício. Além disso, o ácido láctico está presente no polvilho azedo, um tipo de amido de mandioca muito utilizado em panificação (CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003).

Considerando-se todos os valores de rendimento apresentados na Tabela 3, observa-se que a amostra ALA50 foi a que apresentou menor rendimento. Este fato foi relacionado com uma grande dificuldade para recuperação do amido por filtração, ocorrendo obstrução dos poros do papel de filtro. Após a neutralização, a amostra foi

deixada em repouso, por aproximadamente 14 horas, para que ocorresse a sedimentação. A filtração destas amostras modificadas foi a mais demorada, principalmente a que utilizou o ácido láctico mais concentrado.

Observa-se, macroscopicamente, ocorrência de agregados de grânulos semelhante ao que se verifica no polvilho azedo, que apresenta grumos característicos. Devido a essa característica, a etapa de peneiração das amostras foi difícil. A quebra dos aglomerados em gral de porcelana não foi suficiente para viabilizar a etapa de peneiração, conforme realizado com as demais amostras (oxidadas e modificadas com ácidos inorgânicos). Essas dificuldades justificam o menor rendimento associado às perdas nas etapas de recuperação do amido modificado com ácido láctico a 50 %.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE AMIDO OXIDADO E ÁCIDO-MODIFICADOS

5.2.1 Teor de umidade

Os valores de umidade das amostras de amidos de mandioca nativo e modificados (Tabela 4) foram menores que 14 %. O valor máximo estabelecido pela legislação brasileira é de 18 % para amido ou fécula de mandioca (BRASIL, 2005).

Esses dados foram utilizados para cálculos que necessitam das porcentagens de umidade e matéria seca, como é o caso do rendimento. O valor de poder redutor, por exemplo, é calculado com base em massa seca do amido.

Tabela 4 – Umidade (%) das amostras de amidos de mandioca nativo e modificados.

Amostras	Umidade média (%)	C.V. (%)
AMN	12,6 ± 0,22	1,75
AX0.8	13,1 ± 0,85	6,49
AX2	11,5 ± 0,98	8,52
AX5	11,6 ± 0,99	8,53
ACL.06	9,56 ± 0,33	3,45
ACL.15	10,9 ± 0,81	7,43
ACL1	9,01 ± 0,55	6,10
ASU.06	8,16 ± 0,30	3,68
ASU.15	7,64 ± 0,43	5,63
ASU1	9,04 ± 0,47	5,20
AFO.06	9,76 ± 0,36	3,69
AFO.15	10,0 ± 0,19	1,90
AFO1	11,0 ± 0,10	0,91
ALA10	9,26 ± 0,30	3,24
ALA50	8,81 ± 0,29	3,29

*cada valor representa a média e desvio entre três determinações
C.V. – coeficiente de variação

5.2.2 Coloração diferencial e microscopia dos grânulos

A base deste método consiste na afinidade do azul de metileno (corante catiônico) pelo íon carboxilato do amido modificado. Este método permite uma análise qualitativa da densidade de carga do amido aniônico, relativa aos grupos carboxílicos (DEMIATE; CEREDA, 2000).

Na Figura 9, é possível observar que o amidos oxidados com NaClO apresentam coloração azul, cuja intensidade aumenta com a concentração do agente oxidante. O corante catiônico possui afinidade pelos ânions carboxilatos do amido oxidado e a cor azul é mais intensa com a amostra AX5, enquanto a AMN apresenta apenas traços do corante (OOSTEN, 1990).

A Figura 10 apresenta as fotos obtidas da análise microscópica dos grânulos que sofreram tratamentos com ácidos mais concentrados e, da mesma forma que o amido nativo, essas amostras apresentam apenas traços do corante.

A eventual presença de carboxilas no amido ácido modificado pelo ácido láctico ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$), por efeito residual, não foi suficiente para dar coloração mais intensa que a do amido nativo.

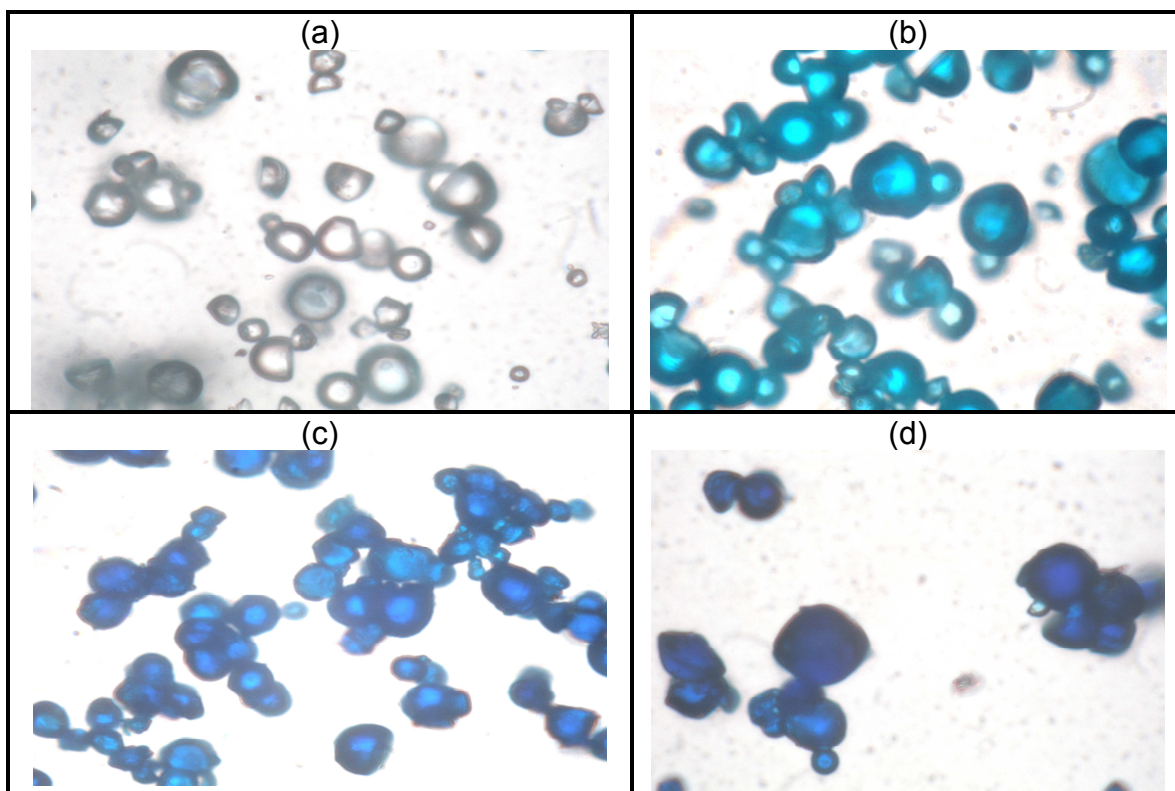


Figura 9 – Coloração diferencial com azul de metileno e microscopia dos grânulos das amostras (a) AMN, (b) AX0.8, (c) AX2 e (d) AX5, observadas em microscópio de luz com aumento de 100 X.

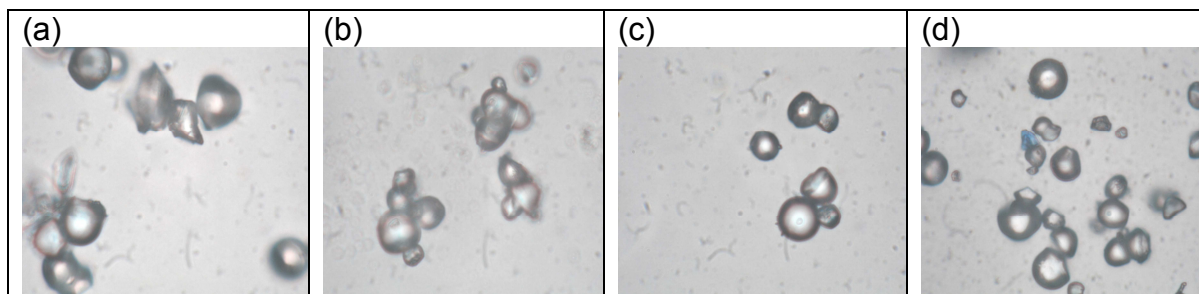


Figura 10 – Coloração diferencial com azul de metileno e microscopia dos grânulos das amostras de amido de mandioca ácido-modificados (a) ALA50, (b) ASU1, (c) AFO1 e (d) ACL1, observadas em microscópio de luz com aumento de 100 X.

5.2.3 Teor de Carboxilas

O conteúdo de carboxilas nos amidos de mandioca oxidados aumenta com o aumento do teor de cloro ativo utilizado no tratamento, fator que está diretamente ligado com a fragmentação dos polímeros do amido devido ao tratamento oxidativo, sendo um indicador da extensão da reação.

Os valores de conteúdo de grupos carboxílicos dos amidos de mandioca oxidados são apresentados na Tabela 5. Observa-se um aumento de grupos

carboxílicos com a concentração de NaClO, concordando com os trabalhos relatados com amido oxidados de batata, milho, arroz (KUAKPETOON; WANG, 2001 e 2006; MARTINEZ-BUSTOS et al., 2007), milho comum e ceroso (WAN; WANG, 2003) e de banana (SÁNCHEZ-RIVERA et al., 2005).

Tabela 5 – Valores médios do teor de carboxila (%) das amostras de amido de mandioca nativo e modificados

Amidos	% Carboxila	C;V. (%)
AMN	0	-
AX0.8	0,070 ± 0,002	2,86
AX2	0,440 ± 0,006	1,35
AX5	1,078 ± 0,017	1,56
ACL.06	0	-
ACL.15	0,010 ± 0,002	20,0
ACL1	0,010 ± 0,001	10,0
ASU.06	0	-
ASU.15	0	-
ASU1	0	-
AFO.06	0,017 ± 0,002	11,8
AFO.15	0,014 ± 0,001	7,14
AFO1	0,011 ± 0,001	9,09
ALA10	0,016 ± 0,002	12,5
ALA50	0,017 ± 0,001	5,88

C.V.: coeficiente de variação

O pH foi mantido em 9,5 na oxidação dos amidos de mandioca a um tempo reacional de 50 min., após adição do reagente (NaClO), fatores determinantes para geração dos grupos funcionais carboxílicos. Para Sangseethong; Lertpanit; Sriroth, (2006) a quantidade máxima de grupos carboxílicos (cerca de 0,75 a 0,85 %) resultante da oxidação do amido de mandioca com NaClO (3 % de cloro ativo por 100 g de amido) foi obtida em reação com pH entre 8 e 9 e tempos de 30 a 60 min.

Durante a reação de oxidação, os grupos hidroxilas de algumas unidades α -D-glucose são oxidados a grupos carboxílicos, de forma aleatória (WURZBURG, 1989). Conforme Dias (2001), a oxidação de amidos implica na transformação dos radicais hidroxila em radicais carboxila, cetona ou aldeído, localizados nos carbonos 6, 3, 2 e 4 que são os radicais terminais não-redutores da unidade glucopiranosil.

Kuakpetoon; Wang (2006), trabalhando com amidos de milho com diferentes conteúdos de amilose, constataram que a formação de grupos carboxílicos, nesses amidos submetidos a oxidação, ocorre mais rapidamente do que a formação de grupos carbonílicos. Os mesmos autores obtiveram, para o amido oxidado com NaClO 0,8 %, teores de grupos carbonílicos e carboxílicos semelhantes. Entretanto quando o nível de hipoclorito de sódio aumentou (2 e 5 %) a quantidade de grupos carboxílicos foi maior que os grupos carbonílicos. Os autores concluíram que os grupos hidroxilas das moléculas dos amidos foram inicialmente oxidados a carbonilas e posteriormente a grupos carboxílicos, resultando, assim, em valores maiores de teores de carboxila para esses amidos oxidados (2 e 5%).

Já para Wurzburg (1989) a reação do amido com hipoclorito de sódio, em condições adequadas, favorece a formação de grupos carboxílicos. O mesmo autor comenta que as duas principais reações que ocorrem durante a oxidação compreendem a oxidação dos grupos hidroxilas a carbonilas e em seguida a carboxilas, ocorrendo, principalmente, nos grupos hidroxilas dos C-2, C-3 e C-6. A segunda reação é a fragmentação das moléculas do amido, amilose e amilopectina, nas ligações glucosídicas α -(1 $\rightarrow$ 4), sendo um indicativo do grau de oxidação.

Em função da porcentagem de radicais carboxílicos formados, o amido obtido pode ser chamado oxidado ou branqueado. Segundo Taggart (2004), os amidos branqueados contêm menos de 0,1 % de radicais carboxílicos adicionados, sendo considerada uma oxidação leve. Assim, como a amostra AX0.8 apresentou um teor de carboxila de 0,07 %, pode ser considerado um amido branqueado.

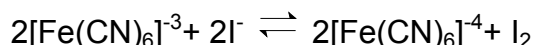
A redução do pH com esse tratamento pode ser atribuída à formação dos grupos carboxílicos na cadeia polimérica do amido, conseqüentemente, uma

dissociação parcial desses grupos origina um amido mais ácido (LAWAL et al., 2005).

Com a modificação ácida ocorre, também, a redução do pH o que, neste caso, pode ser atribuída ao efeito residual do ácido usado no tratamento do amido.

5.2.4 Poder Redutor

Os valores de poder redutor das amostras de amido são apresentados na Tabela 6. Esse método consiste na redução de íons férricos pelo amido a íons ferrosos. Os íons férricos em excesso reduzem o iodeto e o iodo formado é titulado com uma solução padronizada de tiosulfato:



A oxidação ocorre quantitativamente em meio ácido na presença de um sal de zinco; com a formação de um composto pouco solúvel, o hexacianoferrato (II) de zinco e potássio, dessa forma os íons hexacianoferratos (II) são removidos da esfera de ação (VOGEL, 1981):

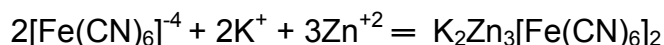


Tabela 6 – Valores médios de poder redutor (mg Cu g⁻¹ amido) das amostras de amidos nativo, oxidados e ácido-modificados

Amostras	Poder redutor (mg Cu g ⁻¹)	C.V (%)
AMN	1,42 ± 0,01	0,70
AX0.8	9,79 ± 0,68	6,95
AX2	40,2 ± 1,04	2,59
AX5	48,1 ± 0,24	0,50
ACL.06	6,33 ± 0,50	7,90
ACL.15	8,57 ± 0,00	0
ACL1	28,5 ± 0,10	0,35
ASU.06	6,94 ± 0,00	0
ASU.15	8,96 ± 0,00	0
ASU1	12,6 ± 0,20	1,59
AFO.06	2,82 ± 0,00	0
AFO.15	2,83 ± 0,00	0
AFO1	7,62 ± 0,66	8,66
ALA10	n.d.	----
ALA50	n.d.	----

n.d. – não foi determinado

Observa-se que o valor do poder redutor nas amostras modificadas é alto quando comparado ao amido de mandioca nativo. Takizawa et al. (2004) encontraram o valor de 38,9 mg Cu g⁻¹ para o amido de mandioca oxidado com permanganato de potássio na presença de ácido láctico a 1 %.

No tratamento oxidativo com NaClO mais brando (AX0.8), o valor foi de 9,79 mg Cu g⁻¹ e para o mais drástico (AX5) 48,06 mg Cu g⁻¹. No trabalho de Chattopadhyay; Singhal; Kulkarni (1997), em que descrevem a obtenção de amidos oxidados de milho e de amaranto com NaClO, encontraram valores de número de ferricianeto (indicação do poder redutor) maiores com o aumento da concentração de NaClO na reação.

O aumento no valor do poder redutor com o aumento da concentração de cloro ativo no tratamento oxidativo do amido de mandioca é explicado pela fragmentação dos polímeros de glucose. A massa molecular decresce, expondo um maior número de terminais redutores que são oxidados a ácidos carboxílicos.

No caso dos amidos modificados com ácidos inorgânicos, o valor do poder redutor aumentou à medida que aumentou a concentração do ácido. Com a degradação ácida tem-se a hidrólise das moléculas do amido em fragmentos de baixa massa molecular (SINGH; ALI, 2000 e WANG; TRUONG; WANG, 2003), com a conseqüente presença de maior número de terminais redutores.

Silva et al. (2006) trabalharam com amidos modificados de grau alimentício comercializados no Brasil e o valor mais alto de poder redutor foi obtido com uma amostra de dextrina (116,21 mg Cu g⁻¹), polissacarídeo de baixa massa molecular. Entre os amidos ácido-modificados estudados por Silva et al. (2006), uma amostra de milho com fluidez elevada apresentou poder redutor de 22,43 mg Cu g⁻¹. Comparando aqueles resultados com os obtidos neste trabalho, a amostra ACL1, com o maior poder redutor entre os amidos ácido-modificados (28,52 mg Cu g⁻¹), foi a que apresentou o valor mais próximo da amostra comercial.

Os valores de poder redutor não são expressivos entre os tratamentos ácidos mais diluídos, mas observam-se mudanças distintas comparando as amostras ACL1, ASU1 e AFO1, com menor valor (7,15 mg Cu g⁻¹) para o tratamento com o H₃PO₄.

Singh; Ali (2000) ao estudarem o efeito do ácido sobre a degradação de amidos de diferentes fontes botânicas, incluindo a mandioca, constataram maior degradação dos amidos hidrolisados com os ácidos clorídrico e nítrico e menor com o ácido fosfórico. Além disso, observaram que apesar do ácido sulfúrico ser um ácido forte, ocorreu menor degradação quando comparado com os ácidos clorídrico e nítrico. Para esses autores, a variação da extensão da fragmentação das moléculas de amido está ligada ao tipo de ácido utilizado.

Os resultados de poder redutor (Tabela 6) dos amidos submetidos a tratamento com ácidos mais concentrados mostram o seguinte comportamento: $\text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4$.

Para as amostras ALA10 e ALA50 não foi possível determinar o poder redutor devido a algum fator que interferiu na análise. Na etapa de titulação com o tiossulfato de sódio para quantificar a presença de íons férricos excedentes não se observa mudança de cor. O volume de tiossulfato de sódio ultrapassa o utilizado na titulação do branco e a coloração continua azulada, indicando a presença de um complexo amido-iodo bastante estável. Isto ocorreu tanto para o ácido láctico 10 % quanto para o 50 %.

5.2.4.1 Método de Somogyi-Nelson para determinar dextrose equivalente ou valor redutor

O método de Somogyi-Nelson é baseado no poder redutor da glucose. Emprega-se oxidantes como os íons cúpricos (Cu^{2+}) em meio alcalino e a cor produzida pela oxidação da glucose é comparada por análise colorimétrica com um padrão de glucose (SOMOGYI, 1952). Este método permite a determinação de pequenas quantidades de açúcares redutores, mas por ser uma análise espectrofotométrica o material deverá ser bem diluído, com uma faixa de leitura de absorbância entre 0,2 e 0,8 (FRANCO et al., 2001).

Essa análise foi utilizada para quantificar dextrose equivalente (DE), pois esse é um indicativo do valor redutor de dextrinas ou alguns amidos modificados. A dextrose possui um DE igual a 100, a maltose um DE igual a 50. Uma molécula de

amilose com 100 unidades de anidroglicose apresentará apenas um terminal redutor, portanto terá um DE igual a 1 (WURZBURG, 1989).

A porcentagem de açúcares redutores foi expressa como dextrose equivalente (DE) utilizado para avaliar o grau de fragmentação dos amidos de mandioca modificados.

Os amidos modificados que permitiram utilização dessa análise foram apenas as amostras AX2 e AX5. Os valores de DE desses amidos modificados foram 0,57 e 0,72, respectivamente. Com esses dados tem-se uma estimativa do quanto da molécula de amido possui carboidratos redutores devido à fragmentação. Para a amostra AX5 tem-se um valor maior, concordando com o valor de poder redutor que também foi maior para esse tratamento em comparação a amostra AX2. Portanto, com o tratamento oxidativo, ocorre a exposição de mais terminais redutores nesses amidos modificados comparados entre si e com o amido nativo (Tabela 6).

As amostras AX0.8, ACL.06, ACL.15, ACL1, ASU.06, ASU.15, ASU1, AFO.06, AFO.15, AFO1, ALA10 e ALA50 não foram analisadas, pois não foi possível obter soluções adequadas (transparentes) para o emprego desse método colorimétrico. A tendência das amostras ácido-modificadas de retrogradarem com o resfriamento causava completa turvação da suspensão o que inviabilizou a utilização desse método colorimétrico.

5.2.6. Viscosidade aparente das pastas de amido

5.2.6.1 Propriedade de pasta dos amidos oxidados

O perfil de cozimento das pastas foi avaliado quanto ao pico de viscosidade, a viscosidade da pasta a quente e a viscosidade final a 49 °C. Os resultados, expressos em porcentagem de torque, estão apresentados na Tabela 7.

Com o aquecimento, os grânulos de amido incham em presença de excesso de água; ocorre lixiviação de componentes solúveis, resultando na ruptura dos grânulos (perda da integridade granular) e formação de pastas de amido (FRANCO et al., 2001).

Para as amostras AMN e AX0.8 a concentração das suspensões analisadas foi de 6,67% (m m^{-1}), enquanto que nas amostras AX2 e AX5 foi de 10 e 20 % (m m^{-1}), respectivamente.

Tabela 7- Valores de pico de viscosidade e a temperatura correspondente das amostras de amidos nativo e modificados.

Amostra	Torque (%)	Temperatura no pico (°C)
AMN	50,1	87,1
AX0.8	22,3	80,3
AX2	58,4	77,2
AX5	29,7	67,2
ACL.06	89,3	74,8
ACL.15	8,80	74,8
ACL1	81,7**	25,4*
ASU.06	89,2	71,9
ASU.15	90,4	71,8
ASU1	50,1**	51,2*
AFO.06	42,7	74,3
AFO.15	31,5	73,8
AFO1	40,2	73,6
ALA10	50,8	73,9
ALA50	44,2	80,9

* temperatura de resfriamento da pasta

** torque (%) durante resfriamento da pasta

Observou-se que o amido oxidado, com maior teor de carboxilas (AX5), apresentou baixa viscosidade de pasta, necessitando de maior concentração de matéria seca para resultar um pico de viscosidade e com baixa tendência à retrogradação ao resfriamento (Figura 11).

A viscosidade de pasta das amostras oxidadas, em relação ao amido nativo, diminuíram com o aumento da concentração de NaClO. Para a amostra AX5 essa diminuição foi mais pronunciada (a 67,2 °C com torque de 29,7 %) com necessidade de suspensão de 20 % para ser detectado pelo aparelho. No entanto a amostra apresenta viscosidade na temperatura inicial de análise (50 °C), como observado na Figura 11d, com torque maior que zero. Esses resultados concordam com o trabalho de Kuakpetoon; Wang (2006) que observaram decréscimo na temperatura de pasta de todos os amidos de milho oxidados com hipoclorito de sódio, principalmente na modificação com NaClO 5 %. A extensão da reação de oxidação cliva parcialmente as ligações glucosídicas, resultando na fragmentação da massa molecular do amido e perda de viscosidade. A formação de grupos carboxílicos volumosos comparados aos grupos hidroxilas enfraquece a estrutura granular do amido e sem a integridade do grânulo não há mais resistência ao cisalhamento. Com isso as pastas dos amidos oxidados apresentam viscosidades menores se comparadas às do nativo (KUAKPETOON; WANG, 2001 e LAWAL et al., 2005).

Amidos oxidados possuem tendência ao rearranjo conformacional e não à reorganização (reassociação) das moléculas. A geração de grupos funcionais substituindo os grupos hidroxilas limita as ligações acarretando a redução da viscosidade (LAWAL et al., 2005).

Quando submetidas ao resfriamento, as cadeias poliméricas de amidos tendem a se reassociarem, devido à afinidade dos grupos hidroxilas para formação

de ligações de hidrogênio, acarretando em aumento da viscosidade. No amido oxidado, esse fenômeno é restrito devido ao impedimento eletrostático dos grupos carboxílicos. Para Wurzburg (1989) as pastas de amido oxidado não possuem tendência a retrogradação devido à formação dos grupos carboxílicos que são volumosos dificultando a interação molecular das cadeias do amido. Como observado na Figura 11 as amostras oxidadas não apresentam o fenômeno da retrogradação. Observa-se que no final da análise, na etapa de resfriamento, as pastas não apresentam um segundo aumento de viscosidade como apresentado pela pasta de AMN (Figura 11, a).

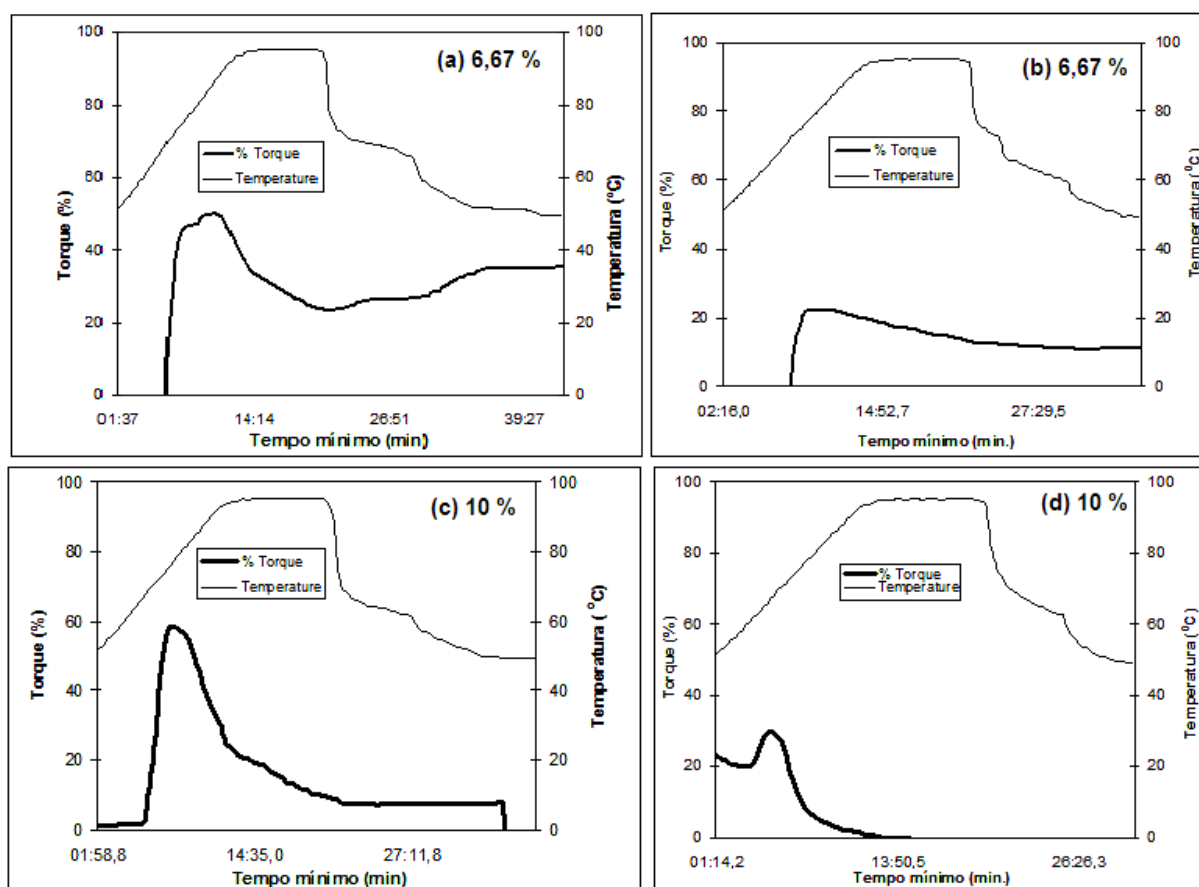


Figura 11 – Viscoamulogramas das amostras (a) AMN (suspensão de 6,67 %), (b) AX0.8 (suspensão de 6,67 %), (c) AX2 (suspensão de 10 %) e (d) AX5 (suspensão de 30 %).

5.2.6.2 Propriedade de pasta dos amidos ácido-modificados

Quando a pasta de amido é aquecida e resfria, as moléculas de amido começam a se re-alinhar, provocando um segundo aumento da viscosidade. Este segundo aumento é chamado *set-back* ou retrogradação. Geralmente, quanto maior o conteúdo de amilose, maior a retrogradação, sugerindo uma tendência de aumento na recristalização. Em um estudo de Lawal et al. (2005) os amidos de milho ácido-modificados apresentaram baixa viscosidade a quente e, com o resfriamento, pastas mais firmes, devido ao aumento da retrogradação.

Como pode ser observado nos gráficos da análise viscográfica (Figuras 12, 13 e 14), as amostras obtidas com o tratamento com ácidos inorgânicos apresentaram baixa viscosidade de pasta a quente e tendência a retrogradação com o resfriamento.

Esse fenômeno é bastante pronunciado no tratamento com ácido clorídrico. Para as amostras ACL.06, ACL.15 e ACL1 a concentração das suspensões analisadas foi 10 %, portanto quantidade de matéria seca maior do que as amostras de amido nativo, para que a viscosidade da pasta pudesse ser detectada pelo viscosímetro. Com a amostra ACL1 (Figura 12, c) foi necessário programar o aparelho para resfriar a 25 °C para se observar o aumento da viscosidade. Observa-se na Figura 12d que a concentração da suspensão em 20 % não produziu pasta com viscosidade suficiente para ser detectada pelo equipamento. Durante o aquecimento e manutenção da temperatura a 95 °C o torque foi nulo indicando uma pasta bastante fluída. Devido ao fenômeno da retrogradação não foi possível aumentar a concentração da suspensão dessa amostra (ACL1), pois nessas condições a pasta ficava bastante resistente com o resfriamento e com isso resultava em torque maior que 100 %.

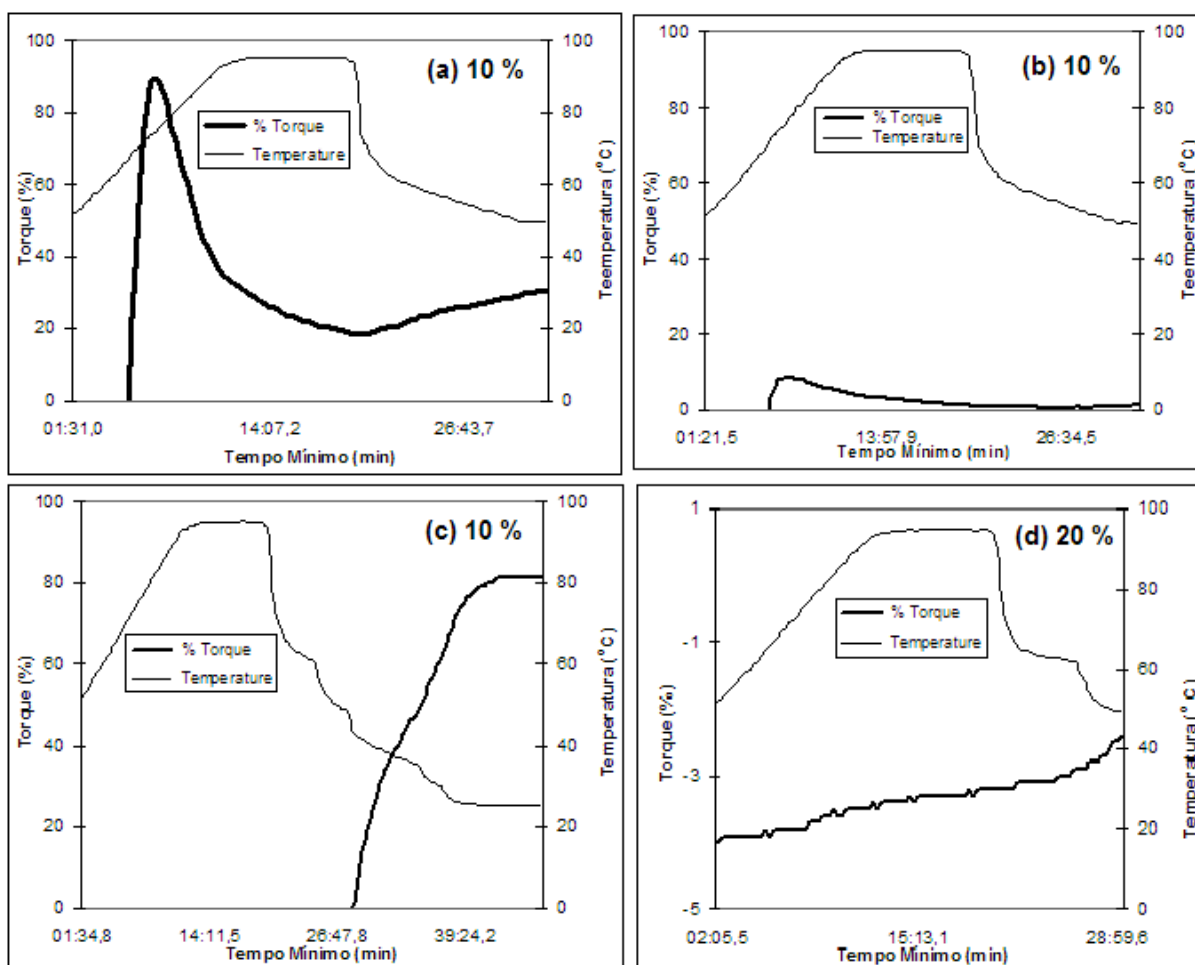


Figura 12 – Viscoamilogramas das amostras (a) ACL.06 (suspensão de 10 %), (b) ACL.15 (suspensão de 10 %), (c) ACL1 (suspensão de 10 % com temperatura de volta até 25° C) e (d) ACL1 (suspensão de 20 %).

Com a amostra ASU1, foi necessária uma suspensão a 20 % para se observar o aumento da viscosidade (Figura 13, d), comportamento típico resultante da hidrólise ácida, devido à fragmentação das cadeias poliméricas. Dessa forma, pode-se afirmar que mais amilose e amilopectina são degradadas durante a hidrólise ácida, resultando em baixa viscosidade da pasta a quente e fragmentos de baixa massa molecular média (WANG; TRUONG; WANG, 2003). A retrogradação ocorre devido à disponibilidade das cadeias de amilose para se rearranjarem (MUNOZ; WEBER; CHANG, 2004).

Os perfis de viscosidade dos amidos tratados com ácidos inorgânicos menos concentrados (0,06 e 0,15 mol L⁻¹) mostram, em relação ao amido nativo, baixa

viscosidade a quente e tendência a retrogradação no resfriamento. Observa-se que, com a utilização do ácido fosfórico, é menos pronunciada (Figura 14), sugerindo que a fragmentação molecular com esse ácido não é drástica. Há maior integridade dos grânulos do amido tratado com ácido fosfórico quando compara-se com as amostras tratadas com os ácidos clorídrico e sulfúrico. Nos viscoamilogramas da Figura 14b, c e d observa-se um perfil de viscosidade semelhante ao amido de mandioca nativo (Figura 14, a), mas com menores temperaturas de pico de viscosidade.

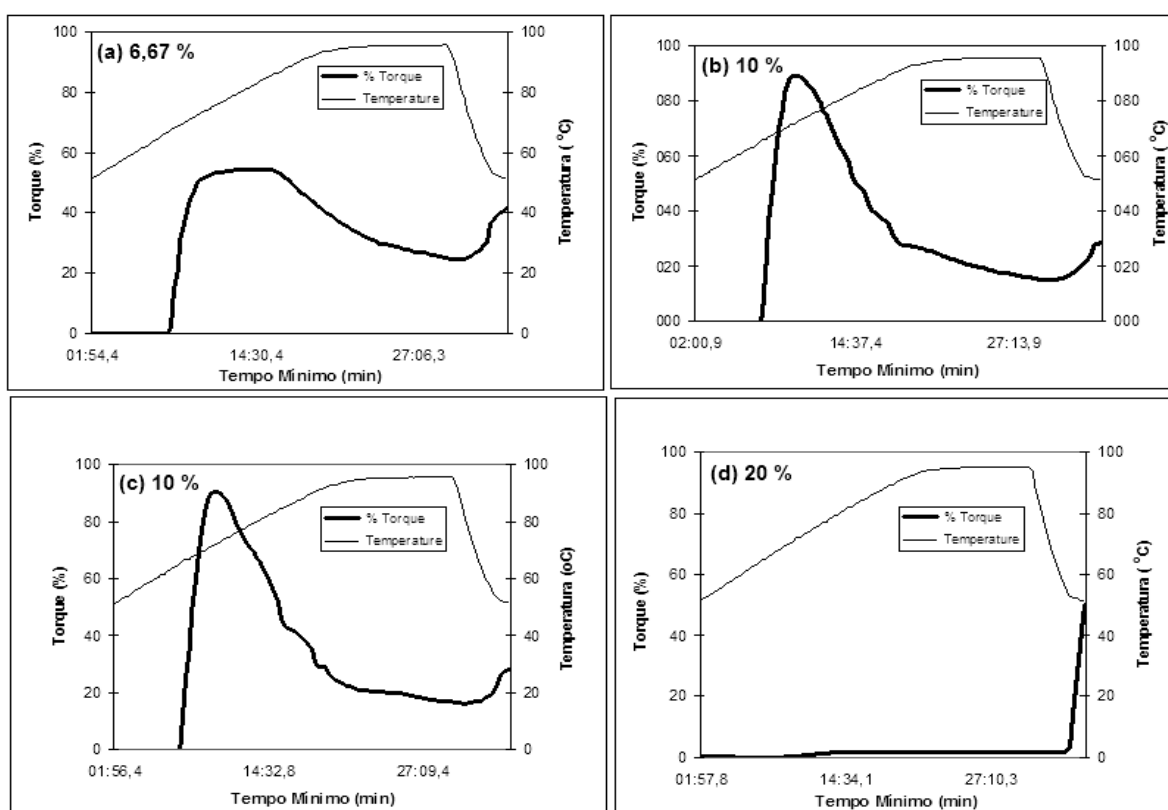


Figura 13 – Viscoamilogramas das amostras (a) AMN (suspensão de 6.67%), (b) ASU.06 (suspensão de 10 %), (c) ASU.15 (suspensão de 10 %) e (d) ASU1 (suspensão de 20 %).

Os amidos tratados com ácidos fortes (clorídrico, sulfúrico e fosfórico) apresentaram comportamento diferente entre si com relação às propriedades de pasta. Comparando-se os tratamentos ácidos mais concentrados o pico de viscosidade da amostra AFO1, utilizando a suspensão a 10 %, foi em 73,6 °C. Já

para as amostras ACL1 e ASU1 os picos de viscosidade ocorreram com o resfriamento, ou seja, quando o amido sofre retrogradação. Na amostra ACL1 (suspensão 10 %) ocorre a 25,4 °C e com a amostra ASU1 ocorre a 51,2 °C, no entanto a suspensão dessa amostra foi feita a 20 % (dados da TABELA 7).

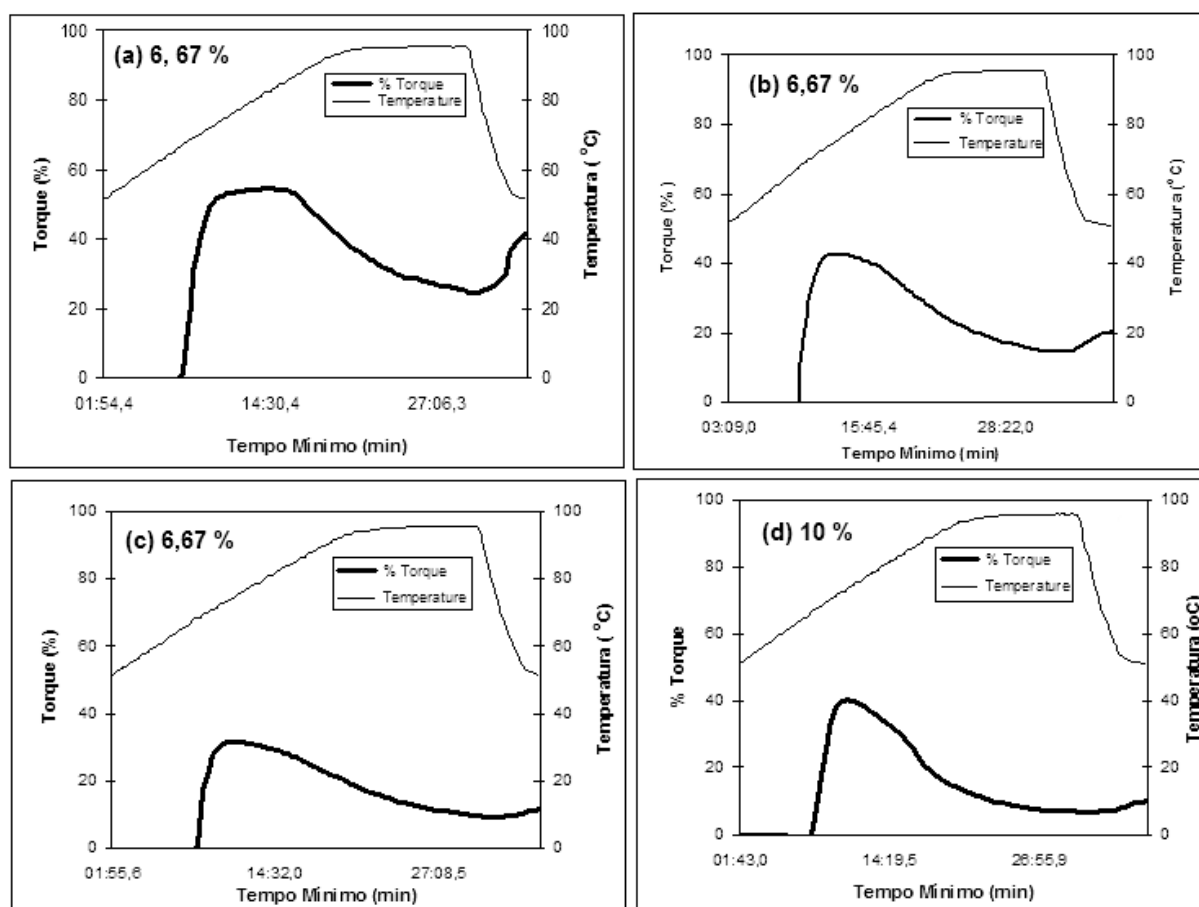


Figura 14 - Viscoamilogramas das amostras (a) AMN (suspensão de 6,67 %), (b) AFO.06 (suspensão de 6,67 %), (c) AFO.15 (suspensão de 6,67 %) e (d) AFO1 (suspensão de 10 %).

Os tratamentos com ácidos inorgânicos alteram de maneira significativa o perfil de viscosidade do amido e esse comportamento, em comparação ao amido de mandioca nativo, é bastante distinto e conseqüentemente pode resultar na aplicação em alimentos que necessita dessas características. Silva et al. (2006), trabalhando com amidos modificados de grau alimentício comercializados no Brasil observaram diferenças relevantes de viscosidade entre as amostras de amido. As amostras

(9 % m m⁻¹) foram analisadas em rápido visco analisador (RVA). Encontrou-se menor valor de viscosidade aparente para a amostra de amido de milho ácido-modificado. O amido de milho nativo apresentou cerca de 200 RVU (unidade RVA) enquanto que o amido de milho ácido modificado apresentou 49 RVU. Constataram que os amidos que sofreram modificações ácidas apresentaram uma diminuição expressiva nos valores de viscosidade.

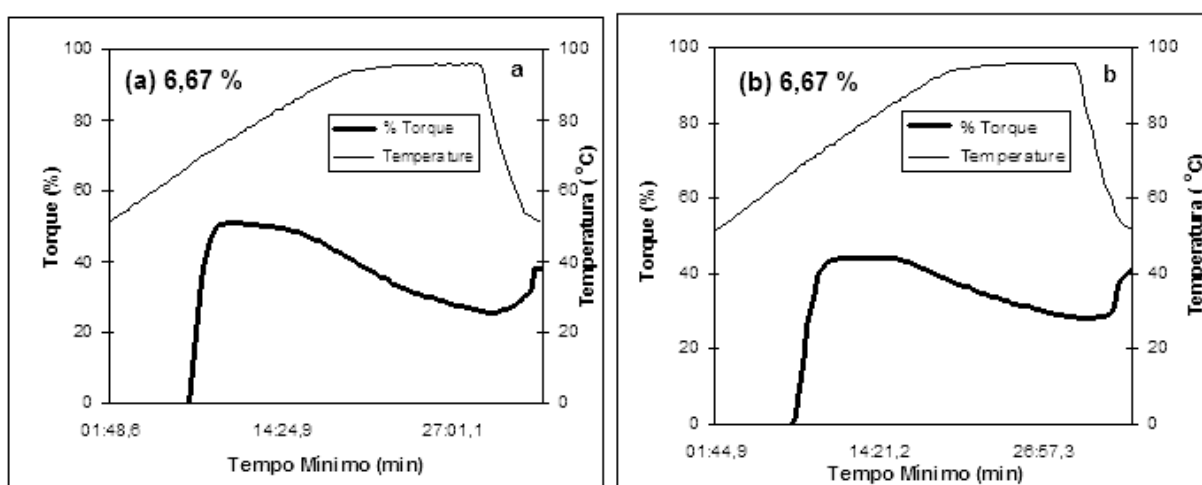


Figura 15 – Viscoamilogramas das amostras (a) ALA10 (suspensões de 6,67 %) e (b) ALA50 (suspensões de 6,67 %).

As amostras ALA10 e ALA50 apresentaram diminuição pouco expressiva no pico de viscosidade se comparadas a AMN. Esse valor foi ligeiramente menor para a amostra ALA50, a temperatura de pico foi 80,9 °C e o torque 44,2 %, enquanto que a AMN apresentou temperatura de pico a 87,1 °C com torque maior (50,1 %) (Figura 15, b e Tabela 7). Para a amostra ALA10 a temperatura do pico de viscosidade foi cerca de 10 °C menor que a AMN e com valores de torque próximos (Figura 15, a e Tabela 7).

Segundo Martinez-Bustos et al. (2007), a hidrólise do amido de mandioca, utilizando ácidos orgânicos e analisados em *Rapid Visco Analyser*, produz pastas com um suave decréscimo na viscosidade e alta temperatura na estabilidade do pico

quando comparadas com as pastas de amido nativo. Para Demiate; Cereda (2000) o amido de mandioca tratado com ácido láctico (1 %) sem exposição ao sol apresentou-se estável, quando estudado o comportamento de pasta a quente através do RVA.

5.2.7 Sinérese

Os valores de sinérese das suspensões de amidos de mandioca nativo, oxidados e ácido-modificados foram expressos pela quantidade de água liberada durante três ciclos de congelamento e descongelamento (TABELA 8).

Tabela 8 – Valores obtidos, em % de água liberada, nos ciclos de congelamento e descongelamento.

Amostras	1º ciclo (%)	C.V.(%)	2º ciclo (%)	C.V.(%)	3º ciclo (%)	C.V.(%)
AMN (a)	0,45 ± 0,12	26,7	0,52 ± 0,07	13,5	0,70 ± 0,17	24,3
AMN (b)	0	0	0,54 ± 0,15	27,8	0,20 ± 0,05	25,0
AX0.8 (b)	0	0	0	0	0,51 ± 0,01	1,96
AX2 (b)	0	0	1,49 ± 0,01	0,67	2,01 ± 0,14	0,07
AX5 (c)	+	-	0	0	0	0
ACL.06 (a)	2,77 ± 0,35	12,6	11,5 ± 0,64	5,57	10,2 ± 1,44	14,2
ACL.15 (a)	33,2 ± 3,94	11,9	46,4 ± 0,17	0,37	49,3 ± 0,40	0,81
ACL1 (a)	66,6 ± 3,99	6,00	67,4 ± 0,81	1,20	71,3 ± 2,25	3,15
ASU.06 (a)	1,98 ± 0,38	19,2	8,01 ± 0,92	11,5	9,53 ± 0,48	5,04
ASU.15 (a)	1,37 ± 0,28	20,5	5,79 ± 0,03	0,52	1,30 ± 0,11	8,46
ASU1 (a)	52,0 ± 3,72	7,15	58,2 ± 1,11	1,91	54,0 ± 2,32	4,29
AFO.06 (a)	1,25 ± 0,26	20,8	1,46 ± 0,41	28,1	1,64 ± 0,12	7,32
AFO.15 (a)	1,92 ± 0,41	21,4	2,49 ± 0,28	11,2	4,42 ± 0,41	9,28
AFO1 (a)	3,74 ± 0,47	12,6	6,81 ± 0,38	5,58	11,0 ± 1,17	10,6
ALA10 (a)	1,60 ± 0,09	5,63	2,77 ± 0,20	7,22	3,11 ± 0,44	14,2
ALA50 (a)	0,76 ± 0,15	19,7	3,79 ± 0,28	7,39	2,72 ± 0,13	4,78

+ passa toda amostra

*resíduo muito fluido

(a) suspensões a 10 %, (b) suspensões a 18 % e (c) suspensões a 30 %, de amido em água.

C.V.: coeficiente de variação

Devido à integridade das cadeias poliméricas, o amido de mandioca nativo é resistente a esses ciclos, enquanto que a oxidação ou a modificação ácida aumentaram a susceptibilidade à sinérese. A fragmentação das cadeias poliméricas do amido durante o tratamento químico pode estar associada à elevada liberação de água devido à reassociação molecular (TAKIZAWA et al., 2004).

Com o tratamento oxidativo houve necessidade de quantidade maior de matéria seca para a formação de pasta que permitisse avaliar o comportamento frente aos ciclos de congelamento/descongelamento em comparação a AMN (10 %). Com a amostra AX5, a quantidade de matéria-seca, para a obtenção das pastas, foi maior (30 %) comparando-se as amostras AX0.8 e AX2 (18 %), mas com o congelamento e posterior descongelamento, esta amostra (AX5) apresentou característica distinta dos demais amidos.

Na etapa de gelatinização, a amostra AX5 (suspensão de 30 %) apresentou uma pasta com pouca firmeza. Na etapa de filtração, para determinar a água liberada no primeiro ciclo, a pasta ficou bastante fluída com o descongelamento e passou pelo filtro. Nos ciclos seguintes, 2º e 3º, a pasta sem estrutura aderiu ao filtro, não liberando água. Com a concentração de 18 %, obteve-se uma pasta bastante fluída durante os ciclos de congelamento/descongelamento, não sendo possível a realização da análise; da mesma forma ocorreu com a suspensão de concentração 10 %.

Os resultados deste trabalho concordam com aqueles obtidos no trabalho de TAKIZAWA et al. (2004), que atribuíram a maior liberação de água de amidos modificados à ocorrência de parcial fragmentação das macromoléculas do amido.

Wang; Wang (2001) relataram que com a modificação ácida os amidos de batata apresentam pastas mais firmes que o amido de arroz hidrolisado, atribuído a porcentagem maior das longas cadeias ramificadas da amilopectina que é responsável pela estrutura das pastas. Portanto a diferença no produto da hidrólise do amido deve-se a quantidade de amilose e amilopectina presentes. Pastas mais firmes por um tempo maior são dependentes das longas cadeias de amilopectina.

Lawal; Adebawale; Oderinde (2004) fracionaram o amido de uma espécie de feijão em amilose e amilopectina. Submeteram a amilose à acetilação e a oxidação com hipoclorito de sódio e estudaram essas frações nativas e com os tratamentos químicos. No estudo da propriedade de gelatinização consideraram que o menor valor de concentração para ocorrer esse fenômeno foi determinado como o índice de gelatinização. Para a amilose oxidada este índice foi elevado (o valor atribuído foi 10), enquanto para a amilopectina nativa foi bem menor (o valor atribuído foi 2), significando que para a formação de uma pasta de amilopectina foi necessário uma suspensão com concentração menor que 2%. A oxidação da amilose introduz grupos volumosos, como grupos carboxílicos, e limita a interação entre essas moléculas, ocorrendo perda das propriedades de gelatinização. A força da pasta da amilopectina é atribuída à sua natureza cristalina.

O aumento na porcentagem de sinérese pode ser atribuído à associação das macromoléculas, particularmente da amilose, devido à sua estrutura linear e reforçado pelas cadeias de amilopectina. A indicação da retrogradação consiste no aumento da firmeza da pasta. A tendência à retrogradação das pastas de amido depende da concentração e massa molecular da amilose (KARIM; NORZIAH; SEOW, 2000).

A propriedade funcional de resistir à sinérese tem sido relacionada a diferentes componentes ou características dos amidos. Para Singh; Ali (2000) a intensidade da sinérese, nos amidos ácido-modificados, pode ser atribuída ao aumento do conteúdo de cadeias com massas moleculares menores, devido à hidrólise, resultando, dessa forma, na reassociação das cadeias e liberação de água (FRANCO et al., 2001).

Os tratamentos com ácidos inorgânicos mais concentrados resultaram em liberação de grande quantidade de água, obedecendo a seguinte ordem: $\text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4$. Este resultado concorda com aquele do poder redutor, que segue a mesma ordem.

5.2.8 Claridade de Pasta

Os resultados (Tabela 9) mostraram aumento da porcentagem de transmitância (650 nm) após oxidação do amido de mandioca. As pastas de amido tornam-se mais claras com o aumento da concentração de cloro ativo utilizada no tratamento. Observa-se que a amostra AX5, chega a um valor de transmitância de 99,7%. A formação de grupos carboxílicos nas moléculas do amido causa repulsão eletrostática reduzindo a reassociação das moléculas e, portanto favorecendo o aumento na porcentagem de transmitância (LAWAL, 2004).

Para Craig et al. (1989), a opacidade não se deve somente às forças inter-moleculares, mas podem ser também intra-moleculares e está ligada, possivelmente, à estrutura da amilopectina. Estes autores encontraram valores de 73 % de transmitância (650 nm) com suspensões de amido de mandioca a 1 %, enquanto Achille; Georges; Alphonse (2007) obtiveram valor de 47,1 % (na mesma concentração). No presente trabalho, o valor foi 35,5 %. A hipótese levantada pelos últimos autores, para essas diferenças, deve-se, possivelmente, ao aparelho (espectrofotômetro) utilizado. O provável motivo, talvez seja a fonte de amido de mandioca. Aplevicz; Demiate (2007) caracterizaram amidos de mandioca nativos e modificados e as amostras de polvilho doce (de sete marcas comerciais) apresentaram valores entre 50,70% e 66,80%, com coeficiente de variação de

10,69%. As condições de trabalho desses autores foram semelhantes as empregadas no presente trabalho para todas as amostras analisadas (pastas obtidas a partir de suspensões em água a 1 % e $\lambda = 650$ nm).

Tabela 9 – Valores de claridade de pasta (% em transmitância) das amostras de amidos nativos, oxidados e ácido-modificados.

Amostras	T média (%)	C.V. (%)
AMN	35,5 ± 0,23	0,65
AX0.8	51,4 ± 0,92	1,79
AX2	82,6 ± 0,21	2,45
AX5	99,7 ± 0,58	0,58
ACL.06	67,3 ± 0,31	0,46
ACL.15	81,2 ± 0,06	0,07
ACL1	74,1 ± 0,15	0,20
ASU.06	65,6 ± 0,06	0,09
ASU.15	64,2 ± 0,10	2,38
ASU1	64,4 ± 0,15	0,23
AFO.06	44,5 ± 0,21	0,47
AFO.15	50,3 ± 0,06	0,12
AFO1	64,2 ± 0,06	0,11
ALA10	18,6 ± 0,21	1,13
ALA50	17,0 ± 0,15	0,88

*cada valor representa a média e desvio entre três determinações
C.V.: coeficiente de variação

Um valor reduzido de porcentagem de transmitância do amido nativo é o resultado da tendência de retrogradação. Este efeito é minimizado com a introdução de grupos funcionais volumosos, como ocorre com a oxidação. A claridade de pasta pode ser explicada também pela fragmentação das cadeias de amilose, característica que sugere uma maior facilidade de alinhamento das cadeias lineares.

A solubilidade dos grânulos do amido está relacionada à claridade de pasta, quanto mais solúvel for a amostra mais transparência ela apresentará (TAKIZAWA et al., 2004). As pastas mais opacas (porcentagem de transmitância baixa) e aquelas mais claras (porcentagem de transmitância alta) são resultantes de teores elevados e baixos de amilose no amido, respectivamente.

Conforme observado na Tabela 9, as porcentagens de transmitâncias menores dos amidos ácido-modificados comparados aos oxidados AX2 e AX5,

possivelmente resultam do fenômeno da retrogradação. A retrogradação também é observada na análise das propriedades de pasta. Na hidrólise, a região amorfa é preferencialmente atacada favorecendo a ligação entre as moléculas de amilopectina, com isso ocorre a retrogradação e a redução da transmitância (%) (ACHILLE; GEORGES; ALPHONSE, 2007 e LAWAL, 2004).

As amostras ALA10 e ALA50 apresentaram porcentagem de transmitâncias inferiores (18,6 e 17 %) em relação às demais amostras. Uma explicação possível pode ser a presença de partículas que não gelatinizaram completamente. Para Craig et al. (1989) a redução na transmitância de luz das pastas de amido se deve a grânulos remanescentes inchados e com pouca associação das cadeias.

5.2.9 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A análise por espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR) tem sido associada à quimiometria para a caracterização de alterações estruturais de amidos quimicamente modificados (DEMIATE et al., 2000 e TAKIZAWA et al., 2004).

Foram analisadas 15 amostras pelo programa Pioruette for Windows 3.11, através da Análise de Componentes Principais (PCA). Essa técnica de PCA agrupa amostras com alguma particularidade dentro do conjunto, ou seja, as que apresentaram comportamento espectroscópico semelhante. Para o tratamento dos dados utilizou-se a segunda derivada e alisamento dos espectros com dados centrados na média, na região de 400-2000 cm^{-1} e na região da carbonila 1560-1760 cm^{-1} para verificar a influência da modificação. O pré-tratamento de alisamento foi aplicado com a finalidade de minimizar os ruídos nos espectros, melhorando a análise dos parâmetros do modelo de calibração. As outras transformações (2ª

derivada com dados centrados na média) foram as que melhor classificaram as amostras.

Segundo Kizil; Irudayaraj; Seetharaman (2002), a parte amorfa dos grânulos corresponde à faixa espectral de $1550\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ e as ligações glicosídicas (estiramento C-O-C) à região de $900\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ do infravermelho.

A região denominada *impressão digital*, de $700\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$, possibilita investigar a estrutura molecular dos compostos analisados (SILVA et al., 2006). Com o tratamento oxidativo, os grânulos de amido sofrem modificações principalmente nestas regiões.

A espectroscopia no infravermelho mostra-se sensível a mudanças na estrutura molecular do amido, tais como: conformação da cadeia helicoidal, cristalinidade, fenômeno de retrogradação e conteúdo de água. O espectro de infravermelho do amido nativo (batata, trigo, milho ou *waxy*) apresenta bandas na região de $2900\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ (correspondente estiramento C-H), em 1163 , 1150 , 1124 e 1103 cm^{-1} , que correspondem ao estiramento C-O e C-C com alguma contribuição do estiramento C-OH. As bandas em 1077 , 1067 , 1047 , 1022 , 994 e 928 cm^{-1} são atribuídas às deformações C-OH e CH_2 (KIZIL; IRUDAYARAJ; SEETHARAMAN, 2002 e van SOEST et al., 1995). O grupo C-O-C (éter) presente em um anel de seis átomos (como no monômero de glucose) absorve em $1150\text{-}1085\text{ cm}^{-1}$ e dependendo de deformação axial (simétrica ou assimétrica) essas bandas irão se deslocar (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 1991). Como visto na Figura 16, são bandas correspondentes às amostras de amido analisadas neste estudo.

Todas as amostras apresentaram espectros semelhantes, tanto com o tratamento oxidativo quanto com a hidrólise ácida. A formação de grupos funcionais

com a oxidação é bastante discreta para ser observada no espectro do infravermelho devido à sobreposição de sinais (Figura 16).

A técnica de PCA foi utilizada para agrupar as amostras e identificar, no conjunto, aquelas que apresentaram comportamento espectroscópico semelhante, permitindo classificá-las.

PCA é um método estatístico multivariado, que é usado para compressão de dados sem perda de informações relevantes. A utilização de gráficos para visualizar os escores e pesos (*loadings*) revela agrupamentos, tendências das amostras analisadas, e a ocorrência de amostras atípicas, que poderiam ser de difícil visualização no caso das variáveis originais (COLTRO et al., 2005).

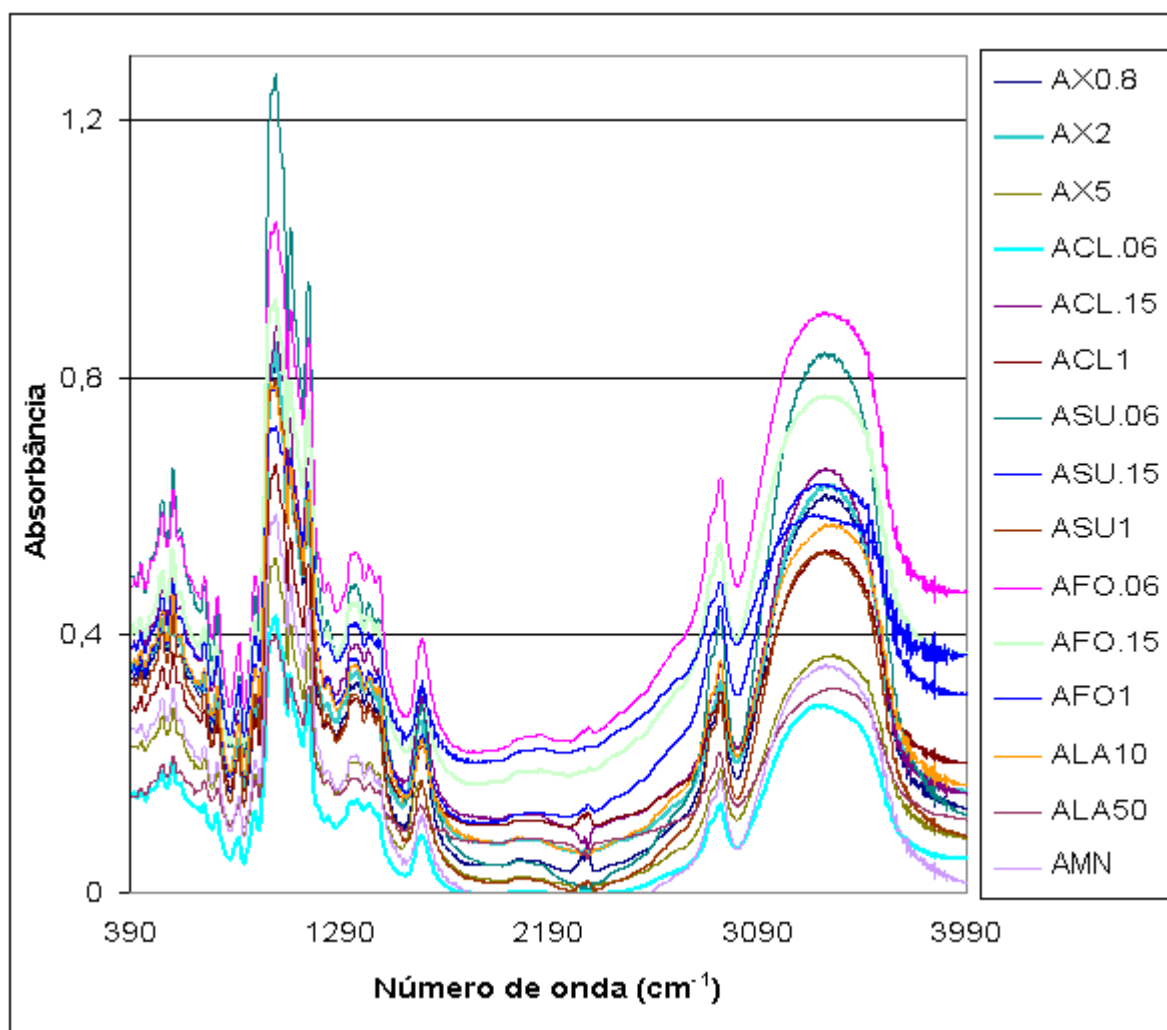


Figura 16 – Espectros de infravermelho médio das amostras de amido de mandioca nativo, oxidados e ácido-modificados na região espectral 400-4000 cm^{-1} .

Na análise exploratória, são examinadas as relações entre as amostras e entre as variáveis, através de gráficos de escores e pesos (*loadings*) respectivamente, os quais permitem avaliar a influência de cada variável em cada amostra, encontrando similaridades ou diferenças nos dados.

Os pesos são os coeficientes que medem a importância de cada variável original em cada componente principal (CP ou PC), ou seja, o peso que cada variável tem naquela combinação linear. Estes pesos nada mais são do que o cosseno do ângulo entre o eixo da componente principal e o eixo da variável original, e, portanto seu valor estará sempre entre 1 e -1 . Quanto mais próximo de ± 1 , maior a influência que uma determinada variável tem na descrição dessa componente principal, ou seja, quanto mais próximo de zero este coeficiente estiver, menor a sua influência. Através da análise dos pesos, é possível saber quais as variáveis mais contribuem para a descrição de cada conjunto de amostras (COLTRO et al., 2005).

O gráfico de pesos dos espectros FTIR das regiões $400\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ (região espectral de maior importância pela presença de valores altamente positivos e negativos) são apresentados na Figura 17. Valores altamente positivos e negativos foram analisados por serem importantes para a classificação das amostras, enquanto valores de peso próximos ao zero foram omitidos, correspondentes a região $2000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

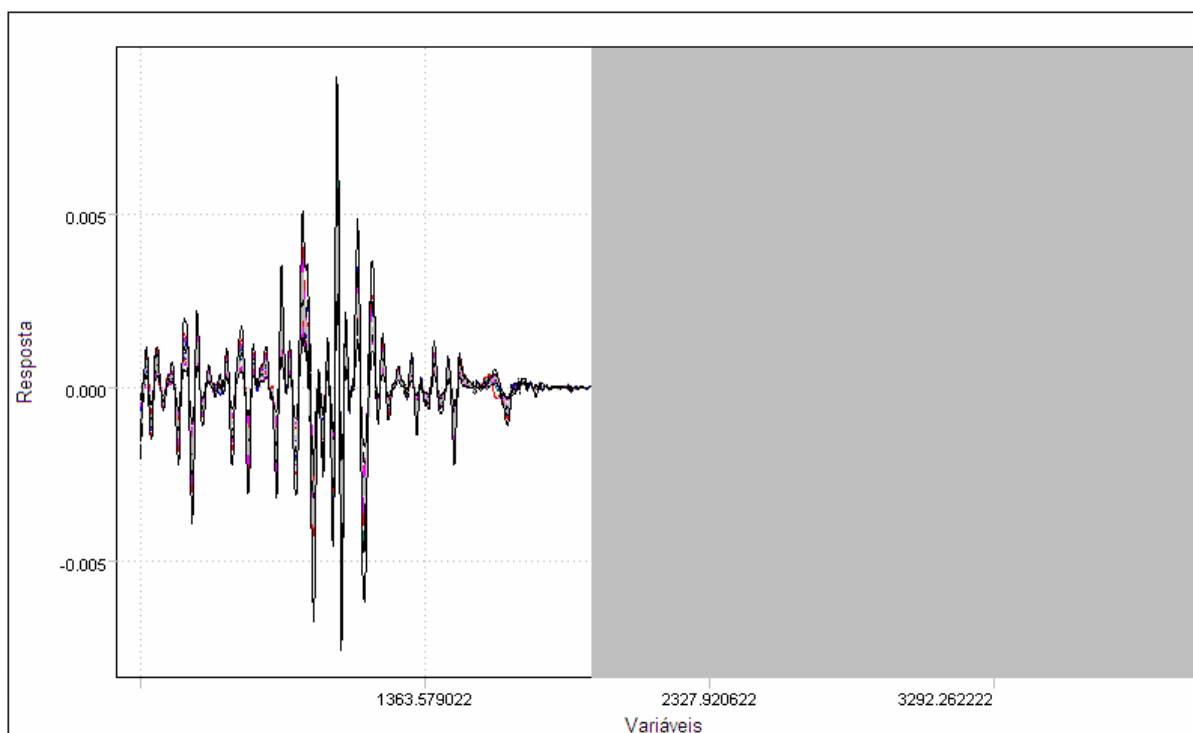


Figura 17 – Gráfico de pesos com o tratamento de segunda derivada dos espectros das amostras de amido de mandioca nativo, oxidados e ácido-modificados nas faixas de 400-2000 cm^{-1} .

A transformação é desenvolvida de maneira que os conjuntos de dados possam ser representados por um número reduzido de novas variáveis chamadas de fatores ou componentes principais (CP's) que são combinações lineares das variáveis originais (DEMIATE et al., 2000). Normalmente, as primeiras CP's explicam a maior parte da variância total contida nos dados e podem ser usadas para representá-los.

As duas primeiras Componentes Principais explicaram, aproximadamente, 97 % da variância dos dados. As amostras estão separadas pelas CP1 e CP2, como se observa na Figura 18.

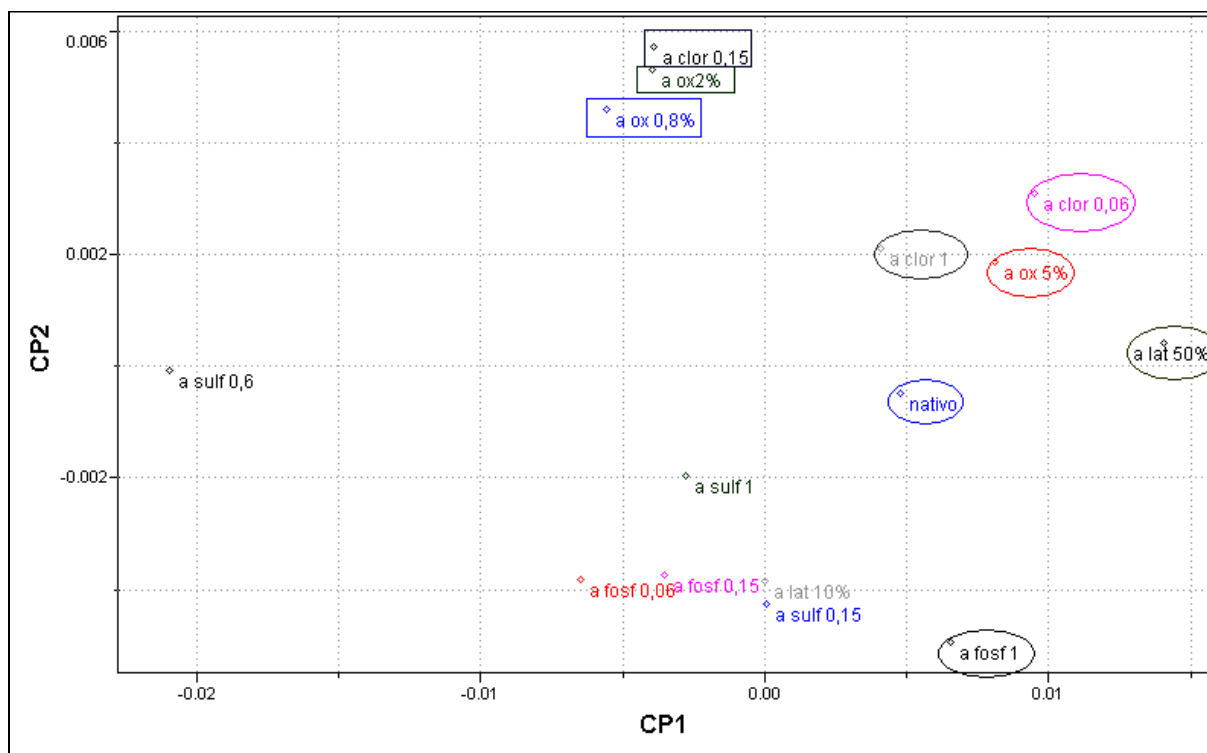


Figura 18 - Gráfico dos Escores da CP1 x CP2 dos espectros das amostras de amido de mandioca nativo, oxidados e ácido-modificados nas faixas de 400-2000 cm^{-1} .

Pela análise dos escores (Figura 18) é possível observar que para altos valores de CP1 estão as amostras com tratamentos mais drásticos (AX5, ACL1, ALA50 e AFO1), além das amostras ACL.06 e AMN. Para altos valores de CP2 o agrupamento se dá entre os amidos oxidados (AX0.8, AX2 e AX5) e os modificados com ácido clorídrico (ACL.06, ACL.15 e ACL1).

Um histórico mais detalhado das estruturas das amostras ajudaria a justificar o motivo pelo qual elas se encontram separadas. Esta característica pode ser decorrente da cristalinidade dos amidos.

Kuakpetoon; Wang (2006) estudaram amidos de milho contendo diferentes conteúdos de amilose e verificaram que a cristalinidade do amido ceroso (*waxy*) é maior que a do amido com 50% de amilose (*high-amylose*). Entretanto, o amido de milho com 70% de amilose (*high-amylose*) apresentou cristalinidade ligeiramente maior que a do amido com 50%. A hipótese levantada é a ocorrência da co-

cristalização da amilose com as longas cadeias de amilopectina, contribuindo para o aumento na cristalinidade. A oxidação das amostras com NaClO (0,8, 2 e 5 %) provocou um aumento na cristalinidade, comparada com a do amido nativo, na ordem inversa da concentração do agente oxidante. Os autores propõem que a lamela amorfa das moléculas do amido degrada primeiro com o tratamento com NaClO 0,8 %, aumentando a cristalinidade. Com o aumento da concentração (2 e 5 %), uma porção da lamela cristalina é degradada e a cristalinidade diminui em relação ao valor obtido no primeiro tratamento (0,8 %).

Wang, Truong; Wang (2003) trataram amido de milho com ácido clorídrico (0,06; 0,14 e 1 mol L⁻¹) e utilizaram difração de raios X para analisá-los encontrando um leve aumento na cristalinidade com o aumento da concentração do ácido.

Lawal et al. (2005) também utilizaram a difração de raios X para analisar o amido de milho submetido ao tratamento com hipoclorito de sódio (10 g de NaClO em suspensão de 20 %) e com ácido clorídrico (0,15 mol L⁻¹), observando um leve aumento na cristalinidade do amido de milho ácido-modificado. Entretanto, o amido oxidado apresentou o mesmo perfil que o nativo.

Wang; Wang (2001) relataram que na hidrólise ácida o ataque se dá primeiramente na região amorfa do grânulo e tanto a amilose como a amilopectina são hidrolisadas simultaneamente.

A Figura 19 representa os espectros das amostras na região onde foi feito o PCA. Devido ao grande número de sinais, não foi possível observar alguma característica diferenciada conforme foi classificado no PCA.

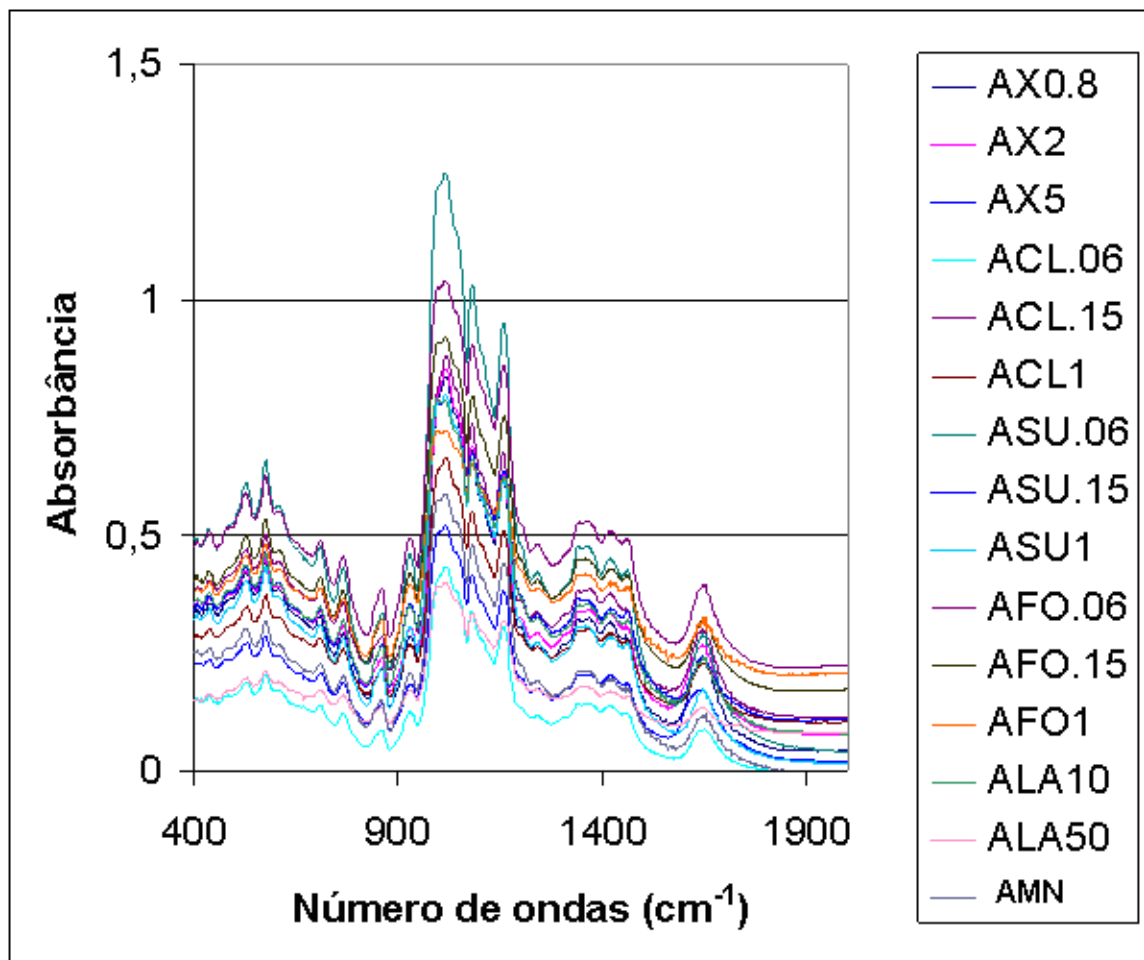


Figura 19 - Espectros de infravermelho médio das amostras de amido de mandioca nativo, oxidados e ácido-modificados na região espectral 400-2000 cm^{-1} .

As bandas de deformação axial de $\text{C}=\text{O}$ dos ácidos carboxílicos absorvem próximo a 1760 cm^{-1} . Com a formação de ligação de hidrogênio e a ressonância a frequência da absorção é deslocada para campo mais baixo, assim a carbonila aparece em $1720\text{-}1706 \text{ cm}^{-1}$ em ácidos carboxílicos alifáticos saturados diméricos (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 1991).

Takizawa et al. (2004) apresentaram resultados de FTIR com análise quimiométrica de amidos tropicais (modificados com permanganato de potássio e ácido láctico) tendo havido uma boa separação pela presença dos grupos carboxílicos nas amostras oxidadas.

Para uma análise mais detalhada dos espectros e pelo fato dos amidos de mandioca oxidados apresentarem alguns grupos carboxílicos foi feito outro PCA na região da carbonila ($1560-1760\text{ cm}^{-1}$). Foram utilizados os mesmos tratamentos anteriores (dados centrados na média e 2ª derivada) para verificar um possível agrupamento e identificar as amostras com comportamentos espectroscópicos semelhantes.

Neste PCA, as quatro primeiras Componentes Principais explicaram aproximadamente 95% da variância dos dados. E as amostras ficaram bem separadas pelas CP1 e CP2, como se observa na Figura 20.

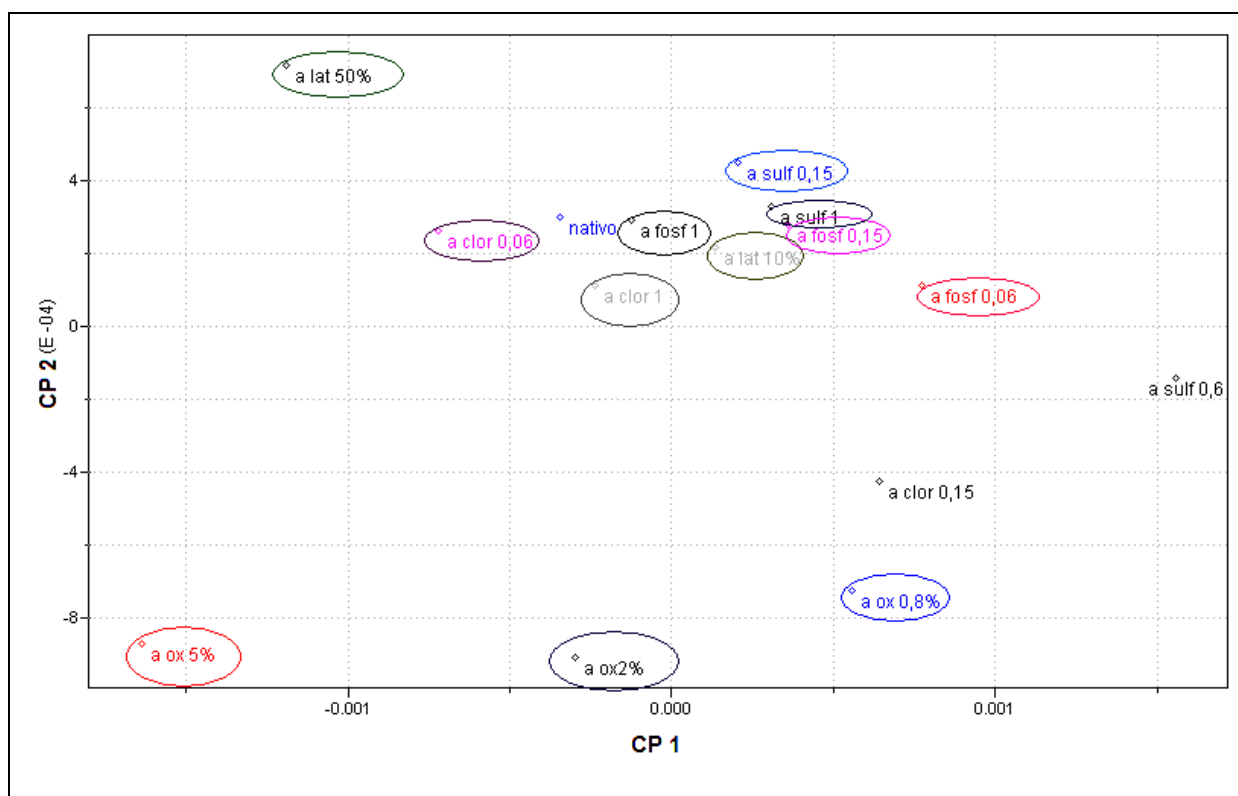


Figura 20 - Gráfico dos Escores da CP1x CP2 dos espectros das amostras de amido de mandioca nativo, oxidados e ácido-modificados nas faixas de $1560-1760\text{ cm}^{-1}$.

Pela análise dos escores (Figura 20) é possível observar que a CP2 mostra a separação das amostras oxidadas: AX0.8, AX2 e AX5. Estas se encontram na região

de altos valores negativos desta componente principal. Para os altos valores positivos de CP2 temos a maioria dos amidos ácido-modificados.

Analisando a CP1, o que pode ser observado é uma tendência de agrupamento das amostras com tratamentos mais brandos, mas não ocorrendo para todas as amostras. Por exemplo, a amostra ACL.06 não se agrupou e a ASU1 se encontra presente no mesmo quadrante da CP1, onde estão as demais amostras com tratamento mais brando.

Kizil, Irudayaraj; Seetharaman (2002) relataram que a banda em 1642 cm^{-1} é atribuída à água adsorvida na região amorfa dos grânulos do amido. Como esta banda está relacionada à cristalinidade do amido, uma variação na estrutura cristalina do amido, possivelmente afeta esta banda. Este fato foi observado com o amido de batata que apresentou um pico ao redor dessa região; os demais amidos estudados apresentaram outro tipo de cristalinidade, e os valores de absorção foram diferentes nessa região.

Para van Soest et al. (1995), esses sinais muitas vezes são ambíguos pelo fato do espectro de infravermelho do amido apresentar muitas bandas, resultantes de alto acoplamento vibracional. Para os autores, a espectroscopia FTIR acoplada com outros métodos investigativos amplia o campo de aplicação das informações dos dados espectrais.

É possível que as alterações presentes nos amidos modificados não se devam apenas à presença de carboxilas, mas também a modificações nas regiões amorfas e/ou cristalinas da cadeia do amido nativo. Com isso, a associação com outra análise instrumental favoreceria essa identificação e compreensão dos resultados obtidos com a quimiometria.

6. CONCLUSÃO

O amido de mandioca oxidado com hipoclorito de sódio apresentou propriedades físico-químicas distintas do amido nativo: aumento do conteúdo de carboxilas, do poder redutor e claridade de pasta. Nos ciclos de congelamento/descongelamento ocorreu liberação de líquido. Com a oxidação, o amido perde a integridade molecular, formando pastas mais fluídas. A amostra AX5 apresentou pastas mais fluídas se comparado ao amido de mandioca nativo e as outras amostras oxidadas. Pela análise de propriedade de pasta, o fenômeno da retrogradação não foi observado com os amidos oxidados. esperando-se, portanto, baixas taxas de sinérese. Os valores de sinérese dos amidos oxidados foram menores que aqueles obtidos com. amidos ácido-modificados. Em relação ao amido nativo, o valor foi próximo, utilizando-se a mesma concentração de pasta (18 %).

Os amidos oxidados apresentaram menores picos de viscosidade e baixa viscosidade a quente. A amostra AX5 comparada com a AX2 apresentou poder redutor diferenciado, na análise de poder redutor e DE esses valores foram maiores, confirmando a influência da concentração de hipoclorito na modificação do amido nativo.

Os amidos oxidados foram corados diferencialmente pelo corante catiônico azul de metileno.

As propriedades físico-químicas dos amidos oxidados foram influenciadas, em grande parte, pela presença dos grupos carboxílicos e pela fragmentação do amido provocada pela oxidação. Os fatores estudados foram dependentes da concentração de cloro ativo utilizado na modificação do amido de mandioca nativo.

Os amidos de mandioca modificados com ácidos inorgânicos também apresentaram propriedades físico-químicas diferenciadas do amido de mandioca nativo. Essas diferenças foram evidentes no aumento do poder redutor, da claridade de pasta e da susceptibilidade a sinérese.

Foram utilizados ácidos fortes, com pK_a 's baixos, e as propriedades dos amidos modificados foram influenciadas pelo tipo de ácido e pela concentração dos mesmos.

As amostras modificadas pelos ácidos inorgânicos apresentaram baixa viscosidade a quente e tendência a retrogradação.

As amostras ALA10 e ALA50 apresentaram características distintas dos demais amidos ácido-modificados. Não foi possível determinar o poder redutor. Estes amidos resultaram em baixa porcentagem de transmitância na análise de claridade de pasta, possivelmente a presença de grânulos não gelatinizados. Os valores obtidos na análise de sinérese foram um pouco mais elevados que os apresentados pelo amido nativo. A viscosidade aparente apresentou uma leve alteração quando comparada à do amido de mandioca nativo.

A utilização da quimiometria associada à análise espectroscópica de FTIR mostrou uma separação no conjunto de amostras na análise de componentes principais (ACP). Na primeira ACP, na região chamada impressão digital, a separação pode estar relacionada aos tratamentos mais drásticos que danificaram bastante a estrutura polimérica do amido. Na segunda ACP, na região da carbonila, foi possível verificar uma tendência em relação aos tratamentos aplicados ao amido de mandioca nativo, que pode estar relacionada à presença dos grupos funcionais carboxílicos nos amidos oxidados e também às alterações nas regiões amorfas e/ou cristalinas da cadeia do amido nativo.

Esses resultados da análise quimiométrica dos dados de FTIR poderiam ser confirmados com o emprego de outras análises instrumentais de investigação das estruturas dos amidos modificados, como por exemplo, a difração de raios X.

Os amidos de mandioca modificados apresentam características desejáveis para alguns tipos de produtos industrializados. As amostras de amido de mandioca oxidado podem ser empregadas em produtos que necessitem de alta concentração de sólidos, baixa viscosidade e pastas claras, como em cobertura de alimentos, agentes ligantes em produtos de confeitaria e como emulsificantes. As amostras modificadas com ácidos inorgânicos devido à alta fluidez, baixa viscosidade e alta solubilidade a quente têm emprego em alimentos que necessitam dessas características como, por exemplo, doces ou balas de goma. As amostras de amido de mandioca modificadas com ácido láctico necessitam de outras avaliações, como poder de expansão, para viabilizar sua utilização em produtos panificados como pães de queijo ou biscoito de polvilho.

7. REFERÊNCIAS

- ABAM **Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca**. 2004. Disponível em: <<http://www.abam.com.br/revista/>> Acessado em 12 de jun. de 2006.
- ACHILLE, T. F.; GEORGES, A. N'G.; ALPHONSE, K. Contribution to light transmittance modelling in starch media. **African Journal of Biotechnology**, v. 6, n. 5, p. 569-575, 2007.
- ADEBOWALE, K. O.; AFOLABI, T. A.; OLU-OWOLABI, B. I. Functional, physicochemical and retrogradation properties of sword bean (*Canavalia gladiata*) acetylated and oxidized **Carbohydrate Polymers**, v. 65, p. 93–101, 2006.
- AOAC. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official Methods of Analysis**. 12 ed. Washington : AOAC, 1994.
- APLEVICZ, K. S.; DEMIATE, I. M. Caracterização de amidos de mandioca nativos e modificados e utilização em produtos panificados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 3, p. 478-484, 2007.
- ATICHOKUDOMCHAIA, N.; VARAVINITA, S.; CHINACHOTI, P. A study of ordered structure in acid-modified tapioca starch by ^{13}C CP/MAS solid-state NMR **Carbohydrate Polymers**, v. 58, 383–389, 2004.
- BALAGOPALAN, C. Cassava utilization in food, feed and industry. In: HILLOCKS, R.J.; THRESH, J. M.; BELLOTTI, A. C. **Cassava: Biology, Production and Utilization**. CAB International, 2002, cap. 15, p. 301-318.
- BASSET, J.; DENNEY, R. C.; JEFFERY, G. H.; MENDHAM, J. **Vogel: análise química quantitativa**. Trad. Aida Espinola. 4.ed, Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1981, p.168-299.
- BRASIL. Resolução RDC ANVISA/MS nº. 263, de 22 de setembro de 2005. Regulamento Técnico para Produtos de Cereais, Amidos, Farinhas e Farelos. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 23 set 2005. Seção 1.
- BUTARELO, S. S.; BELEIA, A.; FONSECA, I. C. B.; ITO, K. C. Hidratação e gelatinização do amido de mandioca. **Ciência Tecnologia de Alimentos**, v. 24, n. 3, p. 311-315, 2004.
- CEPEA – **Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada**. Disponível em: <http://www.cepea.esalq.usp.br/pdf/producao_fecula_2005.pdf> Acesso em 31 de jul. 2006.
- CAMARGO FILHO, W. P.; ALVES, H. S. Produção e Mercado de Mandioca: análise de preços ao produtor. **Informações Econômicas**, v.34, n.9, p. 47-52, 2004.

CARDOSO, C. E. L. **Competitividade e inovação tecnológica na cadeia agroindustrial de fécula de mandioca no Brasil**. 2003, 207f. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

CEREDA, M. P.; WOSIACK, G. Characterization of pinhão starch. Part II. Rheological properties of the pastes. **Starch-Stärke**, v. 37, p. 404-407, 1985.

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. O amido com aplicação em produtos para alimentação saudável. In: CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F. **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, 2003. Cap. 14. p.355-376.

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O.; DEMIATE, I.M. Amidos modificados. In: CEREDA, M. P., VILPOUX, O. F. **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, 2003. Cap.12. p. 246-332.

CHATTOPADHYAY, S.; SINGHAL, R. S.; KULKARNI, P. R. Optimisation of conditions of synthesis of oxidised starch from corn and amaranth for use in film-forming applications. **Carbohydrate Polymers**, v.34, n.4, p. 203-212, 1997.

CHRISTIANSON, D.D.; NIELSON, H.C.; KHOO, V.; WOFF, M.J.; WALL, J.S. Isolation and chemical composition of protein bodies and native proteins in corn endosperm. **Cereal Chemistry**, v.46, n.2 , p.372-381, 1969.

CHUNG, Yi-Lin; LAI, Hsi-Mei. Molecular and granular characteristics of corn starch modified by HCl-methanol at different temperatures. **Carbohydrate Polymers**, v. 63 p. 527–534, 2006.

COLTRO, W. K. T.; FERREIRA, M. M. C.; MACEDO, F. A. F.; OLIVEIRA, C. C.; VISENTAINER, J. V.; SOUZA, N. E.; MATSUSHITA, M. Correlation of animal diet and fatty acid content in young goat meat by gas chromatography and chemometrics. **Meat Science**, v. 71, p. 358–363, 2005.

CRAIG, S. A.; MANINGAT, C. C.; SEIB, P. A.; HOSENEY, R. C. Starch paste clarity. **Cereal Chemistry**, v.66, p.173-182, 1989.

DANIEL, A. P.; BOCHI, V. C.; STEFFENS, C.; SILVA, L. P.; EMANUELLI, T. Fracionamento a seco da farinha de aveia e modificação química da fração rica em amido. **Ciência Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 4, p. 936-943, 2006.

DEFFENBAUGH, L. B.; WALKER, C. E. Comparison of starch pasting properties in the Brabender viscoamylograph and Rapid Visco-Analyzer. **Cereal Chemistry**, v. 66, n. 6, p. 493-499, 1989.

DEMIATE, I. M.; WOSIACKI, G.; CEREDA, M. P.; MESTRES, C. Viscographic characteristics of chemically modified cassava starches assessed by RVA. **Publicatio UEPG – Ciências Exatas e da Terra, Ciências Agrárias e Engenharias**, v.11, n. 1, p.7-17, 2005.

DEMIATE, I. M.; WOSIACKI, G.; CZELUSNIAK, C.; NOGUEIRA, A. Determinação de açúcares redutores e totais em alimentos. Comparação entre método colorimétrico e titulométrico. **Publicatio UEPG** - Ciências Exatas e da Terra, Ciências Agrárias e Engenharias, v. 8, n. 1, p. 65-78, 2002.

DEMIATE, I.M.; OETTERER, M.; WOSIACKI, G.. Characterization of Chestnut (*Castanea sativa*, Mill) Starch for Industrial Utilization. **Brazilian Archives of Biology and Technology** , v. 44, p. 69 – 78, 2001.

DEMIATE, I.M.; KONKEL, F.E.; PEDROSO, R.A. Enzymatic Determination of Starch in Doce de Leite Using Dialysis. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.21, n.3, p.339-342, 2001

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

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

DIAS, A.R.G. **Efeito de oxidantes, de ácidos orgânicos e da fração solúvel em água na propriedade de expansão do amido de mandioca fermentado.** 2001.183f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

DONALD, A. M. Understanding starch structure and functionality In: ELIASSON, A. C. **Starch in food: Structure, function and applications.** Boca Raton : CRC Press, cap.5, 2004, p. 156-184.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – **EMBRAPA MANDIOCA E FRUTICULTURA.** 2003. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mandioca/mandioca_para/importancia.htm> Acesso em 19 de jun. 2006.

FAO - **Food and Agriculture Organization of the United Nations** – Agriculture and Consumer Protection Department. Spotlight – 2006. Disponível em: <<http://www.fao.org/ag/magazine/0610sp1.htm>> Acesso em 16 de dez. 2007.

FAO Agriculture - **FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION.** Disponível em: <<http://faostat.fao.org/>> Acesso em 12 de fev. de 2008.

FELIPE, F. I.; ALVES, L. R. A.; GRANÇO, G.; CARDOSO, C. E. L. Avanços e desafios na cadeia agroindustrial da mandioca no Brasil. **Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada** – Cepea - 2005. Disponível em: <http://cepea.esalq.usp.br/pdf/CBMFABIO_luc.pdf> > Acesso em 12 de fev. de 2008.

FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, v.22, n.5, p. 724-731, 1999.

FORSSELL, P.; HAMUNEN, A.; AUTIO, K.; SUORTTI, T.; POUTANEN, K.. Oxidation of potato starch by hydrogen peroxide. **Starch-Starke**, v. 47, n. 10, p. 371–377, 1995.

FRANCO, C. M. L.; DAIUTO, E. R.; DEMIATE, I. M.; CARVALHO, L. J. C. B.; LEONEL, M.; CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F.; SARMENTO, S. B. S. **Propriedades gerais do amido**. Campinas: Fundação Cargill, 2001. 224 p.

GALLANT, D. J.; BOUCHET, B.; BADWIN, P. M. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. **Carbohydrate Polymers**, v.32, p.177-191, 1997.

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

HARMON, R. E.; GUPTA, S. K.; JOHNSON, J. Oxidation of Starch Catalyzed by Persulfate. **Starch-Stärke**, v. 23, n. 6, p. 197 – 199, 2006.

International Starch Institute. **Determination of reductive power in starch**. Disponível em: <<http://home3.inettele.dk./starch/isi/methods/35rcu.htm>>. Acesso em: 20 jun. 2006.

IBGE – **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. Produção Agrícola Nacional <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa_200711comentarios.pdf> Acesso em: 10 de dezembro de 2007.

IBGE - **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística** - 2006. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia_visualiza.php?id_noticia=740> Acesso em: 10 jan. 2008.

IBGE - **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/prevsaf/default.asp?z=t&o=23&i=P>> Acesso em: 10 jan. 2008.

JIE, Yao; CHEN, Wen-ren; MANURUNG, R.M.; KLAASSIEN, J.G.; HEERES, H.J. Exploratory Studies on the Carboxymethylation of Cassava Starch in Water-miscible Organic Media **Starch-Stärke**, v.56, p.100–107, 2004.

KARIM, A. A.; NORZIAH, M. H.; SEOW, C. C. Methods for the study of starch retrogradation. **Food Chemistry**, V. 71, n. 1, p. 9-36, 2000.

KIZIL, R.; IRUDAYARAJ, J.; SEETHARAMAN, K. Characterization of Irradiated Starches by Using FT-Raman and FTIR Spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 3912-3918, 2002.

KUAKPETOON, D.; WANG, Y.-J. Characterization of Different Starches Oxidized by Hypochlorite **Starch-Stärke**, v.53, p.211–218, 2001.

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

LAWAL, O.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.

LAWAL, O.S.; ADEBOWALE, K.O.; ODERINDE, R.A. Functional properties of amylopectin and amylase fractions isolated from bambarra groundnut (*Voandzeia subterranean*) starch. **African Journal of Biotechnology**, v. 3, n. 8, p. 399-404, 2004.

LAWAL, O. S. Composition, physicochemical properties and retrogradation characteristics of native, oxidised, acetylated and acid-thinned new cocoyam (*Xanthosoma sagittifolium*) starch. **Food Chemistry**, v. 87, p. 205–218, 2004.

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

LEONEL, M., CEREDA, M. P. Caracterização físico-química de algumas tuberosas amiláceas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.22, n.1, p.65-69, 2002.

LEONEL, M.; OLIVEIRA, M. A.; DUARTE FILHO, J. Espécies tuberosas tropicais como matérias-primas amiláceas. **Revista Raízes e Amidos Tropicais**, v. 1, p. 49-68, 2005.

LEONEL, M. Análise da forma e tamanho de grânulos de amidos de diferentes fontes botânicas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 3, p. 579-588, 2007.

LEWANDOWICZA G.; SORAL-SMIETANA, M. Starch modification by iterated syneresis. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, p. 403–413, 2004.

LIN, Jheng-Hua; LII, Cheng-yi; CHANG, Yung-Ho. Change of granular and molecular structures of waxy maize and potato starches after treated in alcohols with or without hydrochloric acid. **Carbohydrate Polymers**, v.59, p. 507–515, 2005.

LUAllen, T. Utilizing starches in product development In: ELIASSON, A. C. **Starch in food: Structure, function and applications** CRC Press, Inc., Boca Raton, cap.13, 2004.

MARCON, M. J. A.; AVANCINI, S. R. P.; AMANTE, E. R. **Propriedades Químicas e Tecnológicas do Amido de Mandioca e do Polvilho Azedo**. 1. ed. Florianópolis: Editora da UFSC - Edufsc, 2007, v. 1, 101 p.

MARTINEZ-BUSTOS, F.; AMAYA-LLANO, S. L.; CARBAJAL-ARTEAGA, J. A.; CHANG, Y. K.; ZAZUETA-MORALES, J.J. Physicochemical properties of cassava, potato and jicama starches oxidized with organic acids. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 87, p. 1207-1214, 2007.

MATTISSON, M.P.; LEGENDRE, K.A. Determination of carboxyl content of oxidized starch. **Analytical Chemistry**, v. 24, p. 1942, 1952.

MOORTHY, S. N. Tropical sources of starch In: ELIASSON, A. C. **Starch in food: Structure, function and applications** CRC Press, Inc., Boca Raton, cap.11, 2004.

MUKERJEA, R., SLOCUM, G., ROBYT, J. F. Determination of the maximum water solubility of eight native starches and the solubility of their acidic-methanol and – ethanol modified analogues. **Carbohydrate Research**, v. 342, p. 103–110, 2007

MUNHOZ, M. P., WEBER, F. H., CHANG, Yoon Kil. Influência de hidrocolóides na textura de gel de amido de milho. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.24, n.3, p. 403-406, 2004.

MUHRBECK, P.; ELIASSON, A. C.; SALOMONSSON, A – C. Physical characterization of bromine oxidized potato starch. **Starch-Starke**, v.42, p. 418-420, 1990.

MURPHY, P. Starch. In: PHILLIPS, G. O., WILLIAMS, P. A. **Handbook of hydrocolloids**. CRC Press, Inc., Boca Raton, cap.3, 2000.

NABESHIMA, E. H.; EL-DASH, A. A. Modificação química da farinha de arroz como alternativa para o aproveitamento dos subprodutos do beneficiamento do arroz. **B.CEPPA**, Curitiba, v. 22, n. 1, p. 107-120, 2004.

OOSTEN, B. J Interactions between starch and electrolytes. **Starch-Stärke**, v. 42, n. 9, p. 327-330, 2001

PEDROSO, R.A. **Avaliação da influência de amido e carragena nas características físico-químicas e sensoriais de presunto cozido de peru**. 2006, 74f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimento) – Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2006.

RIBEIRO, F. A. L.; BARBOZA, F. D.; BREITKREITZ, M. C.; MARTINS, J. A. Quimiometria: inovação no desenvolvimento e validação de métodos analíticos para controle de qualidade na indústria química. Informativo CRQ-IV – 2007. Disponível em: <http://www.crq4.org.br/informativo/junho_2007/pagina09.php> Acesso em 13 jan. 2008.

SANGSEETHONG, K.; LERTPANIT, S.; SRIROTH, K. Hypochlorite oxidation of cassava starch. **Starch-Stärke**, Lectures 57. Starch Convention 2006 Disponível em: <<http://www.agfdt.de/ie/downlst.htm>> Acesso em: 22/03/07.

SARMENTO, S. B. S.; REIS, M. M.; FERREIRA, M. M. C.; CEREDA, M. P.; PENTEADO, M. V. C.; DOS ANJOS, C. B. Análise quimiométrica de propriedades físicas, físico-químicas e funcionais de féculas de mandioca. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.2, p.131-137, 1999.

SHIRAI, M. A.; HAAS, A.; FERREIRA, G. F.; MATSUGUMA, L. S.; FRANCO, C. M. L.; DEMIATE, I. M. Características físico-químicas e utilização em alimentos de amidos modificados por tratamento oxidativo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 2, p. 239-247, 2007.

SILVA, G. O.; TAKIZAWA, F. F.; PEDROSO, R. A.; FRANCO, C. M. L.; LEONEL, M.; SARMENTO, S. B. S.; DEMIATE, I. M. Características físico-químicas de amidos modificados de grau alimentício comercializados no Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.26, n.1, p. 189-197, 2006.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. Infrared Spectrometry. In: **Spectrometric Identification of Organic Compound**. 5. ed. Singapura: John Wiley & Sons, 1991, p. 91-164.

SIVAKESAVA, S.; IRUDAYARAJ, J. Prediction of Inverted Cane Sugar Adulteration of Honey by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Food Engineering and Physical Properties**, v. 66, n. 7, p. 972-978, 2001.

SINGH, N.; KAUR, L.; SANDHU, K. S.; KAUR, J.; NISHINARI, K. Relationships between physicochemical, morphological, thermal, rheological properties of rice starches. **Food Hydrocolloids**, v.20, p.532-542, 2006.

SINGH, V.; ALI, S. Z. Acid degradation of starch. The effect of acid and starch type. **Carbohydrate Polymers**, v. 41, p. 191-195, 2000.

SMITH, R.J. Characterization and analysis of starches. In: WHISTLER, R.L.; PASCHALL, E.F., **Starch: chemistry and technology**, New York: Academic Press, 1967, p.569-635.

SCHMITZ, C. S.; SIMAS, K. N., SANTOS, K.; JOÃO, J. J., AMBONI, R. D. M. C.; AMANTE, E. R. Cassava starch functional properties by etherification – hydroxypropylation. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 41, p. 681-687, 2006.

SNYDER, E.M. Industrial microscopy of starches. In: WHISTLER, R.L.; BEMILLER, J.N.; PASCHALL, E.F. **Starch: Chemistry and Technology**, 2^a ed., New York: Academic Press, 1984, p.575-591.

SOMOGYI, M. Notes on sugar determination. **Journal of Biological Chemistry**, v.195, p.19-23, 1952.

SRIROTH, K.; LAMCHAIYAPHUM, B.; PIYACHOMKWAN, K. Present situation and future potencial of cassava in Thailand. Disponível em: <<http://www.cassava.org/doc/presentsituation2.pdf>> Acesso em: 18 de dez. 2007

SUMERLY, R.; ALVAREX, H.; CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. Hidrólise do amido. In: CEREDA, M.P., VILPOUX, O.F. **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas**. Fundação Cargill, São Paulo, 2003, v.3, Cap.15, p. 377-395.

TAGGART, P. Starch as an ingredient: manufacture and applications. In: ELIASSON, A. C. **Starch in food: Structure, function and applications** CRC Press, Inc., Boca Raton, cap.12, 2004.

TAKIZAWA, F.F.; SILVA, G.O., KONKEL, F.E.; DEMIATE, I.M. Characterization of tropical starches modified with potassium permanganate and lactic acid. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.47, p.921-931, 2004.

UNO, K.; IMAI, T.; OGATA, N.; KOHYAMA, K. New viscograph for rheological analysis of a small quantity of wheat flour. **Cereal Chemistry**, v. 73, n. 4, p. 452-456, 1996.

van SOEST, J. J. G.; TOURNOIS, H.; de WIT, D.; Vliegenthart, J. F. G. Short-range structure en (partially) crystalline potato starch determined with attenuated total reflectance Fourier-transform IR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v. 279, p. 201-214, 1995.

VATANASUCHARD, 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.

VILPOUX, O.F. Processos de produção de fécula de mandioca: comparação Brasil, Tailândia e China. In CEREDA, M. P. e VILPOUX, O. F. **Tecnologia, Usos e Potencialidades deTuberosas Amiláceas Latino Americanas**. Fundação Cargill, São Paulo, 2003, v. 3., Cap. 7, p. 143 - 175.

VIRTANEN, T.; AUTIO, K.; SUORTTI, T.; POUTANEN, K. Heat-induced changes and acid-modified oat starch pastes. **Journal of Cereal Science**, v. 17, p. 137-145, 1993.

XU, Y.; MILADINOV, V.; HANNA, M. A. Synthesis and characterization of starch acetates with high substitution. *Cereal Chemistry*, v. 81, n. 6, p. 735-740, nov/dez., 2004.

WANG, L.; WANG, Ya-Jane. Structures and Physicochemical Properties of Acid-Thinned Corn, Potato and Rice Starches. **Starch-Stärke**, v. 53, n. 11, p. 570 – 576, 2001.

WANG, Ya-Jane; WANG, L. Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. **Carbohydrate Polymers**, v. 52, p. 207–217, 2003.

WANG, Ya-Jane; TRUONG, Van-den; WANG, L. Structures and rheological properties of corn starch as affected by acid hydrolysis. **Carbohydrate Polymers**, v. 52, p. 321–333, 2003.

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

ZAMBRANO, F.; CAMARGO, C.R O. Otimização das condições de hidrólise ácida de amido de mandioca para obtenção de substituto de gordura. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.4, p. 147-154, 2001.

ZHU, Q.; SJOHOLM, R.; NURMI, K.; BERTOFT, E. Structural characterization of oxidized potato starch. **Carbohydrate Research**, v. 309, p. 213-218, 1998.

ZOBEL, H. F. Starch crystal transformations and their industrial importance. **Starch-Starke**, v. 40, n 1, p. 1-7, 1988.