

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

POLYANNA SILVEIRA HORNUNG

EFEITO DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA NA OXIDAÇÃO INDUZIDA DE
AMIDO DE MANDIOCA

PONTA GROSSA

2014

POLYANNA SILVEIRA HORNUNG

**EFEITO DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA NA OXIDAÇÃO INDUZIDA DE
AMIDO DE MANDIOCA**

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

Orientador: Prof. Dr. Egon Schnitzler

Co-orientador: Prof. Dr. Marcelo Lazzarotto

PONTA GROSSA

2014

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

H823 Hornung, Polyanna Silveira
 Efeito da radiação ultravioleta na
 oxidação induzida de amido de mandioca/
 Polyanna Silveira Hornung. Ponta Grossa,
 2014.
 69 f.

 Dissertação (Mestrado em Ciência e
 Tecnologia de Alimentos - Área de
 Concentração: Ciências e Tecnologia de
 Alimentos), Universidade Estadual de Ponta
 Grossa.
 Orientador: Prof. Dr. Egon Schnitzler.
 Coorientador: Prof. Dr. Marcelo
 Lazzarotto.

 1.Amido. 2.AFM. 3.TG/DTG. 4.entalpia
 gelatinização. 5.Viscosidade. I.Schnitzler,
 Egon. II. Lazzarotto, Marcelo. III.
 Universidade Estadual de Ponta Grossa.
 Mestrado em Ciência e Tecnologia de
 Alimentos. IV. T.

CDD: 633.68

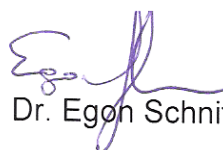
TERMO DE APROVAÇÃO

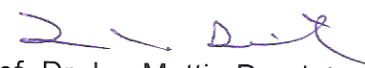
POLYANNA SILVEIRA HORNUNG

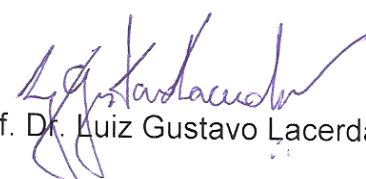
EFEITO DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA NA OXIDAÇÃO INDUZIDA DE AMIDO DE MANDIOCA

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

Orientador


Prof. Dr. Egon Schnitzler - UEPG


Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate – UEPG


Prof. Dr. Luiz Gustavo Lacerda - UP

Ponta Grossa, 06 de Agosto de 2014.

*Dedico à Deus, à
família, ao meu marido
Rafael e aos amigos que
estiveram comigo nessa
caminhada.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus, pelo dom da vida e sua presença viva em minha vida.

Aos meus familiares, especialmente ao meu pai e minha mãe por sempre terem incentivado ao caminho dos estudos e da moral edificante.

Ao meu marido Rafael Hornung pelo amor, companheirismo, paciência e dedicação.

Ao Professor Dr. Egon Schnitzler pela orientação, ensinamentos, e exemplo como professor e pessoa.

Ao Professor Marcelo Lazzarotto pelos ensinamentos, orientação e amizade.

À Cristina Soltovski pela paciência e generosidade em passar os conhecimentos adquiridos no laboratório.

À Gladis e Fernando Hornung pelo apoio e incentivo.

Às colegas Cristiane, Andressa e Simone que estiveram sempre presentes com amizade e companheirismo.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa.

À CAPES e CNPQ.

À EMBRAPA Florestas.

À todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

Os amidos podem ser provenientes de diferentes fontes botânicas mas, em sua forma nativa possuem algumas propriedades que nem sempre são adequadas às necessidades industriais. Assim, muitas alterações podem ser realizadas de diferentes maneiras, cujas propriedades físico-químicas podem tornar-se adequadas para o seu uso. As modificações químicas e físicas vem sendo muito estudadas a fim de promover a alteração destas características. O presente trabalho teve como objetivo estudar os efeitos da radiação ultravioleta na oxidação induzida de amido de mandioca. Amostras de amido de mandioca foram oxidadas com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio em ação combinada à exposição à luz ultravioleta por 1 hora. As amostras foram analisadas por Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Viscoamilográfica (RVA), Difração de raios X pelo método do pó, Microscopia de Força Atômica pelo método não contato (NC-AFM) e as características de Cor foram analisadas por Espectrofotometria de Refletância. As amostras modificadas demonstraram maior estabilidade térmica em relação à amostra de amido de mandioca não modificada. Os resultados de DSC das amostras modificadas por H_2O_2 demonstraram pouca influência sobre a entalpia de gelatinização, mas a para a modificação por hipoclorito de sódio diminuiu significativamente a. Da mesma forma, ocorreu a diminuição dos valores de viscosidade de pico e viscosidade final e *setback*, demonstrando o alto grau de modificação ocorrida pelo tratamento por $NaClO$. As micro-imagens revelaram um aumento significativo das depressões e saliências para as amostras tratadas por $NaClO$ e alterações expressivas foram obtidas no diâmetro médio dos grânulos das amostras tratadas por H_2O_2 . Os dois processos oxidativos alteram a cristalinidade relativa das amostras de amido. A colorimetria confirmou a ação de branqueamento do $NaClO$ e a ação branda do H_2O_2 . Portanto, as duas vias de modificação exerceram efeitos sobre as propriedades do amido de mandioca.

Palavras-chave

Amido, AFM, TG/DTG, entalpia gelatinização, viscosidade, raio X, colorimetria

Abstract

The starch in its native form does not always have the appropriate physicochemical properties for processing. The chemical and physical changes has been widely studied in order to promote change in these characteristics. The work aimed to study the effects of ultraviolet radiation-induced oxidation of cassava starch. Cassava starch samples were oxidized with sodium hypochlorite and hydrogen peroxide in combination with exposure to ultraviolet light for 1 hour action. The samples were analyzed by Thermogravimetry and Derivative Thermogravimetry (TG / DTG), Differential scanning calorimetry (DSC), Viscoamilograph Analysis (RVA), X Ray Diffraction Powder, Non-contact Atomic Force Microscopy method (NC-AFM) and Color characteristics were analyzed by Reflectance Spectrophotometry. The modified samples showed higher thermal stability compared to the sample of cassava starch unmodified. The results of DSC of the samples modified with H₂O₂ showed little influence on the enthalpy of gelatinisation, but the modification with sodium hypochlorite considerably decreased the enthalpy of gelatinisation. Similarly, there was a decrease of the peak viscosity and final viscosity and setback, demonstrating the high degree of modification which occurred by treatment with NaClO. The micro-images revealed a significant increase of depressions and projections for the samples treated with NaClO and significant changes were obtained in the mean diameter of the granules of treated samples with H₂O₂. The two oxidation processes altered the relative crystallinity of the starch samples. The Colorimetry confirmed the bleaching action of NaClO and the mild action of H₂O₂. Therefore, the two-way modification had effects on the properties of cassava starch.

Keywords

Starch, AFM, TG/DTG, enthalpy, viscosity, x-ray, colorimetry

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Organização das regiões amorfas e cristalinas do amido.....	14
Figura 2. Estrutura da amilose.....	17
Figura 3. Estrutura da amilopectina.....	17
Figura 4. Segmentação do Mercado de Amido de Mandioca - Ano 2009.....	22
Figura 5. Fluxograma do processo industrial de extração de amido de mandioca.....	23
Figura 6. (A) Tanques de fermentação do amido de mandioca; (B) Jiraus para secagem do polvilho azedo.....	25
Figura 7. Exemplo de Curva TG/DTG de uma amostra de calcário.....	30
Figura 8. Representação da Curva DSC.....	31
Figura 9. Representação da Exposição das amostras à Luz UV.....	35
Figura 10. Esquema da modificação para os tratamento por NaClO+UV e H ₂ O ₂ +UV...	35
Figura 11. Parâmetros utilizados para o cálculo da cristalinidade relativa.....	38
Figura 12. Parâmetros de cor L*, a*, b*.....	38
Figura 13. Curvas TG/DTG: modificação com NaClO+UV.....	40
Figura 14. Curvas TG/DTG: modificação com H ₂ O ₂ +UV.....	41
Figura 15. Curvas DSC gelatinização: modificação com NaClO+UV.....	44
Figura 16. Curvas DSC gelatinização: modificação com H ₂ O ₂ +UV.....	45
Figura 17. Curvas de RVA: modificação com NaClO+UV.....	48
Figura 18. Curvas de RVA: modificação com H ₂ O ₂ +UV.....	48
Figura 19. Micrografias do NC-AFM: modificação com NaClO+UV.....	51
Figura 20. Micrografias do NC-AFM: modificação com H ₂ O ₂ +UV.....	52
Figura 21. Difrátogramas de raios X: modificação com NaClO+UV.....	54
Figura 22. Difrátogramas de raios X: modificação com H ₂ O ₂ +UV.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características das endotermas de gelatinização de alguns amidos.....	19
Tabela 2 - Produção total e participação dos estados na produção nacional de fécula entre 2009 e 2011.....	21
Tabela 3 - Resultados das Curvas TG/DTG: modificação com NaClO+UV.....	42
Tabela 4 - Resultados das Curvas TG/DTG: modificação com H ₂ O ₂ +UV.....	43
Tabela 5 - Resultados das Curvas DSC gelatinização: modificação com NaClO+UV.	46
Tabela 6 - Resultados das Curvas DSC gelatinização: modificação com H ₂ O ₂ +UV....	47
Tabela 7 - Resultados de RVA: modificação com NaClO+UV.....	49
Tabela 8 - Resultados de RVA: modificação com H ₂ O ₂ +UV.....	49
Tabela 9 - Resultados de NC-AFM: modificação com NaClO+UV.....	53
Tabela 10 - Resultados de NC-AFM: modificação com H ₂ O ₂ +UV	53
Tabela 11 - Resultados de raios X: modificação NaClO+UV e H ₂ O ₂ +UV.....	56
Tabela 12 - Parâmetros de cor: modificação com NaClO+UV.....	57
Tabela 13 - Parâmetros de cor: modificação com H ₂ O ₂ +UV.....	58

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. OBJETIVO GERAL.....	13
2.1 Objetivos Específicos.....	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1 Amido - Aspectos Gerais.....	14
3.2 Estrutura Química.....	15
3.3 Amilose e Amilopectina.....	16
3.4 Cristalinidade do amido.....	18
3.5 Propriedades térmicas e reológicas do amido.....	18
3.5.1 Gelatinização.....	18
3.5.2 Retrogradação.....	20
3.6 Amido de Mandioca.....	21
3.7 Amidos Modificados.....	23
3.7.1 Polvilho Azedo.....	24
3.7.2 Modificação Alcalina.....	26
3.7.3 Modificação Ácida.....	26
3.7.4 Modificação Oxidativa.....	27
3.7.5 Modificação por Luz Ultravioleta (UV).....	28
3.8 Análises Térmicas.....	29
3.8.1 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG).....	29
3.8.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	30
3.9 Difractometria de raios X.....	31
3.10 Microscopia de Força Atômica.....	31
3.11 Viscosidade e Propriedades de Pasta (RVA).....	32
3.12 Análise Colorimétrica.....	33
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	34
4.1 Amostra e Reagentes.....	34
4.1.1 Modificação simultânea com NaClO e Luz Ultravioleta.....	34
4.1.2 Modificação simultânea com H ₂ O ₂ e Luz Ultravioleta.....	34
4.2 Análises Instrumentais.....	36
4.2.1 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG).....	36
4.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	36

4.2.3 Propriedades de Pasta (RVA).....	36
4.2.4 Microscopia de força atômica método não contato (NC-AFM).....	37
4.2.5 Difratometria de raios X.....	37
4.2.6 Determinação da Cor.....	38
5. ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	39
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
6.1 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG).....	40
6.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	44
6.3 Propriedades de Pasta (RVA).....	48
6.4 Microscopia de força atômica método não contato (NC-AFM).....	50
6.5 Difratometria de raios X.....	54
6.6 Determinação da Cor.....	57
7. CONCLUSÃO.....	59
REFERÊNCIAS.....	60

1. INTRODUÇÃO

Os amidos nativos nem sempre possuem as características necessárias para atender as necessidades industriais, portanto, a indústria alimentícia assim como outros segmentos, estão sempre à procura de amidos com propriedades específicas, principalmente para resistir a tratamentos que deterioram a estrutura do gel de amido, como por exemplo, temperaturas altas, condições de acidez elevadas, e fortes tensões mecânicas (MONTENEGRO et al., 2008).

Cada amido possui características próprias e, desta maneira, a pesquisa e desenvolvimento de novos produtos está em franca expansão. Devido as diversas características estruturais dos tipos de amido, não se pode generalizar nada sobre propriedades e comportamento dos amidos de diferentes fontes botânicas (VIEIRA, 2004). A modificação química de amidos é uma alternativa que está em desenvolvimento buscando superar as limitações que os amidos nativos apresentam, e desta forma torná-lo mais eficiente em aplicações nos processos produtivos.

Uma das técnicas muito estudadas é a modificação dos amidos por oxidação, este tratamento consiste em uma alteração química estrutural produzida pela reação do amido com quantidade específica de reagente em pH e temperatura controlados (WANG; WANG, 2003). Os amidos podem ser oxidados por inúmeros agentes como hipoclorito de sódio, de cálcio, persulfato de amônio, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio, ácido peracético, cloridrato de sódio e entre outros (ZHANG et al., 2007).

A modificação por oxidação promove a quebra das ligações D – glicana α -1,4 e D – glicana α -1,6 das moléculas do amido, ocasionando a despolimerização e a inserção de grupamentos carbonílicos (C=O) e carboxílicos (COOH). Estes grupamentos podem impedir que aconteça a retrogradação (SOROKIN et al., 2004). Os amidos oxidados, apesar de configurar produto alimentício, por causa de suas propriedades são preferencialmente usados na indústria papelreira. A aplicação dos amidos oxidados na indústria alimentícia tem sido ampliada devido a características como, dentre outras: baixa viscosidade, claridade, formação de filme e propriedade de retenção de água (KUAKPETOON; WANG, 2008).

A calorimetria exploratória diferencial (DSC), a termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG), são técnicas termoanalíticas muito utilizadas para estudar e caracterizar as alterações que ocorrem nas propriedades do amido. Os métodos térmicos são importantes para a caracterização dos produtos alimentícios acrescentando dados analíticos importantes ao processo industrial.

2. OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi estudar os efeitos da radiação ultravioleta na oxidação induzida de amido de mandioca em presença de hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio com diferentes concentrações.

2.1 Objetivos Específicos

1. Realizar o processo de oxidação de amido de mandioca com Hipoclorito de Sódio (NaClO) e Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) em diferentes concentrações e induzidos por radiação ultravioleta;
2. Analisar o comportamento dos amidos nativo e modificados através das curvas TG/DTG e DSC;
3. Verificar as propriedades de pasta e gel de amido por RVA e DSC;
4. Analisar as modificações estruturais dos grânulos de amidos por difratometria de raios X , microscopia de força atômica e análise colorimétrica.

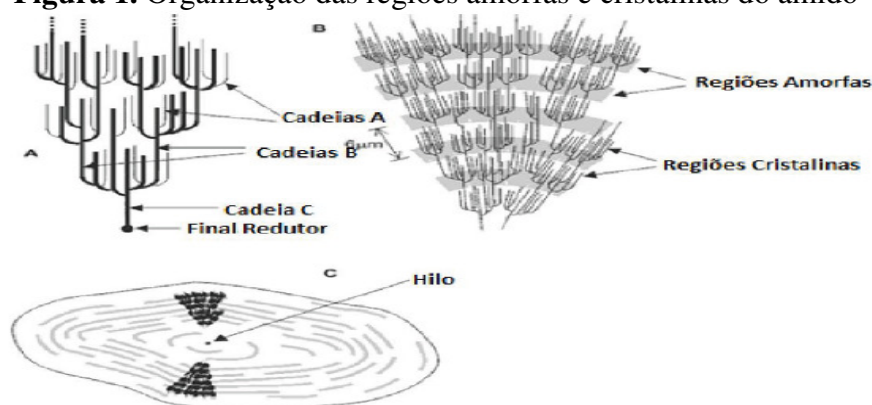
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Amido - Aspectos Gerais

O amido apresenta-se em pequenos conglomerados individuais denominados grânulos de tamanho variável, constituído pelas macromoléculas amilose e amilopectina. Os grânulos de amido possuem vários tamanhos e formas de acordo com a procedência botânica e etapa de desenvolvimento da planta. Geralmente os grânulos de amido têm seu diâmetro em torno de 1 a 100 μm , mostrando formas regulares ou irregulares (LIU, 2005). Um hilo constitui o centro do núcleo em volta do qual se desenvolvem os grânulos de amido. Os grânulos são constituídos por estruturas semicristalinas lineares e ramificadas formando pontes de hidrogênio, estando relacionadas ao surgimento das regiões cristalinas (GALLANT et al., 1997). Esta organização estrutural dá origem a grânulos birrefringentes que podem ser observados por microscopia óptica com luz polarizada, podendo-se notar uma cruz conhecida por Cruz de Malta. A disposição em que os grânulos estão ordenados, estruturalmente, é a propriedade que caracteriza sua birrefringência e cristalinidade. A morfologia dos grânulos pode ser estudada a partir de análises de birrefringência óptica e difração de raios-X, e também podem ser observadas em microscopia eletrônica (CEREDA, 2001).

As cadeias de amilopectina, que representam a região cristalina do grânulo de amido, estão configuradas de forma alternada às regiões amorfas (Figura 1) e agrupadas ocorrem como feixes de dupla hélice (LIU, 2005). Segundo Biliaderis (1991), são as regiões cristalinas do amido que conservam a estrutura granular, regulam a função em presença de água e conferem resistência às agressões enzimáticas ou químicas.

Figura 1. Organização das regiões amorfas e cristalinas do amido



Fonte: LSBU, 2009

O amido, principal componente de reserva nas plantas superiores é considerado um polissacarídeo neutro constituído por unidades de D-glicose unidas por ligações α -1,4 (MATSUGUMA et al., 2009), está presente em todos os tecidos como folhas, frutos, sementes, raízes e galhos. É considerado uma fonte renovável, biodegradável e atóxica (VAN DER BURG et al., 2000). Representa de 70 a 80 % das calorias consumidas pelo homem (LEONEL; CEREDA, 2002). A aceção do amido como um carboidrato nutricionalmente disponível é fundamentado na suposição de que suas macromoléculas formadoras, amilose e amilopectina, sejam facilmente hidrolisadas no trato intestinal, produzindo carboidratos de baixo peso molecular (COLONNA; LELOUP; BULÉON, 1992).

O amido é o elemento mais aplicado aos alimentos conferindo os atributos tecnológicos aos produtos processados (GALLANT et al., 1992). É amplamente utilizado como base para extrusados, “Snacks”, cereais matinais, biscoitos, massas alimentícias e alimentos prontos (MONTENEGRO et al., 2008). E é responsável por atribuir ao produto as características sensoriais requisitadas pelos consumidores. O efeito da interação do amido com a água, associado à energia mecânica, confere as características acima citadas ao produto final (KARAPANTSIOS; SAKONIDOU; RAPHAELIDES, 2002).

Dentre as várias funções, o amido pode simplificar o processamento, ser aplicado como espessante, prover sólidos, servir como agente ligante, estabilizante, e ainda funcionar como protetor dos alimentos durante a mecanização (SILVA et al., 2006).

3.2 Estrutura química

O amido é um polissacarídeo formado por unidades de α -D-glicopirranose unidas por ligações glicosídicas, que pode apresentar substâncias associadas, além dos carboidratos que em baixa concentração, podem intervir em suas propriedades físico-químicas e provocar alterações nas aplicações do amido. Dentre as substâncias que podem estar associadas tem-se as proteínas, lipídeos, fibras, minerais, e outros polissacarídeos diferentes do amido. A concentração de substâncias diferentes de carboidratos gira em torno de 0,5 a 2%, apresentando 0,05% (p/p) de proteínas, 0,1 a 1,7% (p/p) de lipídeos e de 0,1 a 0,3% (p/p) de cinzas. Mesmo em baixas concentrações estas substâncias podem modificar significativamente as propriedades do amido (MONTENEGRO et al., 2008; LIU, 2005). Um exemplo são os lipídeos, que compreendem aproximadamente 0,6% do amido, podem complexar-se com amilose, modificando o padrão reológico do amido. As proteínas e várias outras substâncias inorgânicas, são tidas como impurezas, pois não se ligam de forma

covalente aos polissacarídeos do grânulo (PERONI et al., 2006). As proteínas são responsáveis por conferir sabor e cor desagradáveis ao amido devido a reação entre aminoácidos e açúcares redutores (maillard), no processo, e de interferir no intumescimento e na interação entre os grânulos e enzimas hidrolíticas (LIU, 2005). Uma alta concentração de fósforo na composição do amido altera as propriedades funcionais. Segundo Blenow (2000), o fósforo pode ligar-se aos grânulos de amido descaracterizando, por exemplo, a claridade, a viscosidade e consistência das pastas.

3.3 Amilose e Amilopectina

O amido constitui-se por amilose e amilopectina, em aproximadamente 98 a 99% do peso seco, conforme a espécie botânica, e estão diretamente ligadas às funcionalidades das pastas de amido. Exemplos de amidos com diferentes constituições de amilose: amidos “cerosos” (*waxy*), menos de 15% de amilose; amido “normal” de 20-35% e o “alto” (*high amylose*) constituído por amilose em concentrações superiores a 40%. (TESTER; KARKALAS; QI; 2004.; MONTENEGRO et al., 2008).

De acordo com Lawal, Adebawale e Oderinde (2004), o amido apresenta uma configuração em duas frações distintas baseadas na solubilidade em n-butanol: amilose e amilopectina. Mesmo que este procedimento tenha sido modificado ao longo dos anos, estas duas cadeias permanecem como componentes majoritários.

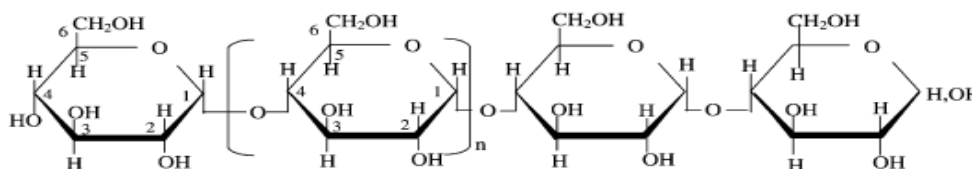
A amilose é uma macromolécula linear constituída por resíduo de α -D- glicopirranose ligadas entre si por ligações glicosídicas α -1,4 e pode conter de 350 a 1000 unidades de glicose em sua estrutura (LIU, 2005). Mesmo sendo representada por uma estrutura linear, a amilose é comumente helicoidal. Em seu interior, a hélice é composta por átomos de hidrogênio, portanto hidrofóbica, permitindo que se formem complexos com ácidos graxos livres, alcoóis e iodo (MILES et al., 1985). Conforme a metodologia de processamento empregado na extração do amido, a massa molecular da amilose irá variar de $1,5 \times 10^5 - 10^6$, com tamanho médio de 10^3 unidades de glicose (MATSUGUMA et al., 2009).

Os grânulos de amido constituem-se de amilose conforme sua variedade vegetal originária, em média contém de 20 a 30% em amidos de cereais, amido de milho 25 a 28%, amido de mandioca 17%, e variedades de milho, cevada e arroz, cujos amidos são classificados como cerosos (*waxy*) não possuem amilose (WEBER et al., 2009). Devido a constituição distinta de amilose, os amidos possuem propriedades diferentes, por exemplo, amidos de milho classificados como "normal" formam gel consistente muito aplicado em

sopas desidratadas e molhos que demandam viscosidade a quente. Porém não são indicados no processamento de alimentos que são armazenados em refrigeração pois são altamente susceptíveis à sinérese (exsudação de água), fenômeno da retrogradação. Já o amido de milho "ceroso" é aquele que apresenta a estabilidade esperada para baixas temperaturas devido a baixíssima concentração de amilose. O amido de milho "ceroso" forma géis fracos, viscosos no cozimento, claros e coesivos. Amidos classificados como "high-amilose" formam gel fluído e formam filmes facilmente pelo ao alto conteúdo de amilose (PARKER; RING, 2001).

A estrutura da amilose é representada na **Figura 2**.

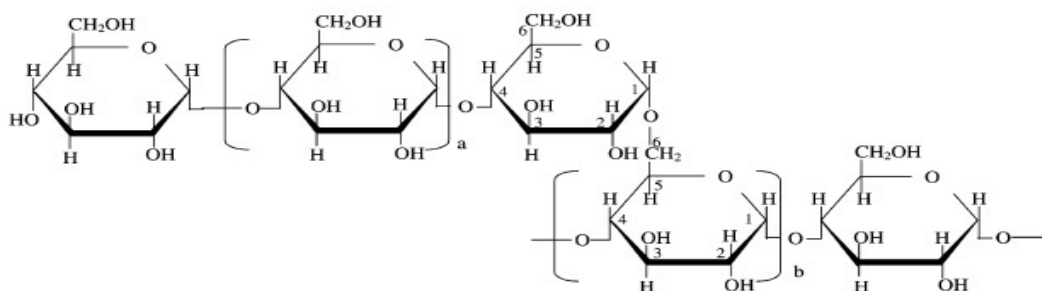
Figura 2. Estrutura da amilose.



Fonte: Tester, Karkalas, Qi, (2004).

A amilopectina, um polissacarídeo ramificado, é formada por moléculas de α -D-glicopirranose ligadas entre si por ligações glicosídicas α -1,4, e com pontos de ramificação em α -1,6. A cadeia C da amilopectina, segundo Cereda (2001), formam a chamada cadeia principal e carregam o grupo redutor. São ainda formadas por duplas hélices e em média possuem de 5 a 6% de ligações α -1,6 nas unidades de D-glicose, e são estáveis em presença de água. A amilopectina (**Figura 3**) pode apresentar de 10 a 500 mil unidades de glicose e configura-se em estrutura esférica (ZAMBRANO; CAMARGO; TAVARES, 2001).

Figura 3. Estrutura da amilopectina.



Fonte: Tester, Karkalas, Qi, (2004).

Nos amidos nativos derivados de tuberosas, uma propriedade específica para as moléculas de amilopectina é a presença de ligação covalente do fosfato a monoésteres, os quais podem apresentar-se ligados ao carbono 3 ou 6 da glicose. De acordo com Wurzburg (1986) o amido é formado por amilopectina representando, aproximadamente, 75% da composição.

3.4 Cristalinidade do amido

As ramificações da amilopectina, que formam as duplas hélices da molécula, determinam a cristalinidade relativa do grânulo de amido (HOOVER, 2001). A cristalinidade pode ser estudada de acordo com os padrões (A; B; C) específicos de difração de raio-X dos grânulos, os quais diferem conforme sua origem: A- dos cereais; B- tubérculos, frutas, milho com alta concentração de amilose e também dos amidos retrogradados; C - considerado como uma mistura das propriedades dos padrões A e B - característico de leguminosas (MENDEZ-MONTEALVO et al., 2006).

Os padrões A e B apresentam uma estruturação parecida, os arranjos de duplas hélices marcadas por células unitárias. O que traz diferenciação entre estes padrões A e B são os empacotamentos destas células unitárias. O amido classificado no padrão A é formado aproximadamente por 3 a 6 unidades de D-glicose na célula unitária em um empacotamento mais fechado, por sua vez, o amido classificado no padrão B apresenta duas unidades de D-glicose e um empacotamento das células unitárias aberto, estando entre as macromoléculas com uma coluna de água presente entre o arranjo das duplas hélices (DANIELS; DONALD, 2004).

3.5 Propriedades térmicas e reológicas do grânulo de amido

3.5.1 Gelatinização

As cadeias de amilose e amilopectina, dos grânulos do amido, são fortemente ligadas pelas pontes de hidrogênio, por isso a insolubilidade do amido em água é bastante grande apesar da ocorrência do intumescimento, que ocorre quando o amido está em presença de água e aquecimento induzindo a amilose, que é mais solúvel, a dissociar-se e distribuir-se para fora do grânulo promovendo o evento. Uma outra característica que permite o intumescimento

dos grânulos é a presença, no interior da D-glicose, de grupos hidroxilas que são hidrofílicos. (PENG et al., 2007).

Segundo Bemiller (1997), utiliza-se o termo “gelatinização” para descrever a expansão e hidratação dos grânulos de amido quando estes são aquecidos na presença de água. Do mesmo modo, o fenômeno da "gelatinização" pode ser entendido pela ocorrência da fusão dos cristais de amido, que podem ser estudados por métodos termodinâmicos. A gelatinização ocorre efetivamente, para a maioria dos tipos de amidos, a uma temperatura entre 60°C e 70 °C, variando logicamente conforme a origem botânica dos amidos (LAGARRIGUE et al., 2008; ELIASSON; GUDMUNDSSON, 2006). Por conseguinte, a gelatinização vem sendo muito estudada e analisada na literatura, destacando-se a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC), na qual observa-se uma endoterma em decorrência da perda da birrefringência, que, de igual modo pode ser visualizada pela microscopia de luz polarizada a Cruz de Malta, o inchamento dos grânulos, e até mesmo a ruptura da estrutura dos grânulos (GARCIA et al., 1997). Muitos fatores podem interferir no processo de gelatinização (formação do gel de amido) como, por exemplo, o tipo de amido, a concentração, a taxa de cisalhamento, o perfil tempo-temperatura, igualmente o pH e a presença de outros ingredientes (MILES, 1985).

A gelatinização decorre da desorganização estrutural das moléculas do amido provocando o desarranjo molecular do grânulo. Uma vez que os grânulos estejam intumescidos o processo é completamente irreversível à nível molecular (MUNHOZ; WEBER; CHANG, 2004). Na Tabela 1, são apresentadas as endotermas de gelatinização de alguns amidos de diferentes fontes vegetais, com algumas temperaturas e entalpias aproximadas.

Tabela 1 . Características das endotermas de gelatinização de alguns amidos

Origem	Temperatura (Tp, °C)	ΔH_{gel}
Milho	65	14
Arroz	65-75	9-13
Cevada	60-65	7-13
Batata	65	18

Fonte: Song e Jane, (2000).

Descrevendo-se de outra maneira, a gelatinização decorre do enfraquecimento das pontes de hidrogênio das hidroxilas da amilose e da amilopectina, quando o amido está em solução aquosa por ação do aquecimento, favorecendo a interação molecular apresentando uma rede de moléculas sustentadas pelas micelas remanescentes, formando deste modo as pastas ou géis de amido (GOMES et al., 2009; CHEN, JANE, 1994).

3.5.2 Retrogradação

Após estocagem ou resfriamento, o amido gelatinizado passa por uma cristalização parcial das moléculas de amilose e amilopectina. A este processo confere-se o nome de retrogradação (SOUZA; ANDRADE, 2000). Este processo interfere diretamente na qualidade sensorial (perda de água do sistema e conseqüente endurecimento do produto final) e nutricional (torna o carboidrato resistente às enzimas digestivas) do produto, tendo seu controle e diminuição, ao que se refere às características desejadas pelo consumidor, suma importância tecnológica e científica (PATEL; SEETHARAMAN, 2010; JAILLAIS et al., 2006; MUNHOZ et al., 2004). Assim como no processo de gelatinização, para que aconteça a retrogradação são necessárias certas condições de tempo de armazenamento, umidade e temperatura.

A retrogradação pode ser entendida como o fenômeno de reassociação das moléculas de amido, havendo assim, a expulsão das moléculas de água (sinereze) que as formatava em rede na configuração do gel de amido. Neste fenômeno formam-se ligações fortes entre as moléculas reassociadas (amilose), altamente estáveis pela presença das pontes de hidrogênio, originando estruturas ordenadas sem regiões reativas (KOKSEL et al., 2008).

Dito de outro modo, a retrogradação é o aumento do enrijecimento da pasta, que depende da massa molar da amilose constituinte do amido, da mesma maneira, depende da temperatura de armazenamento empregada e da presença de algum agente químico na dispersão (KARIM; NORZIAH; SEOW, 2000).

3.6. Amido de Mandioca

A cultura da mandioca (*Manihot esculenta*, Crantz) originou-se no continente americano, possivelmente no Brasil, na região amazônica fronteira com a Venezuela. Foi distribuída pelo mundo através dos negociantes portugueses, antes de 1600, que a levaram ao continente africano e depois até a África Oriental e Ásia (DEMIATE; KOTOVICZ, 2011).

O Brasil ocupa o terceiro lugar após os países Nigéria e Tailândia que mais produzem a mandioca. No continente Sul americano o Brasil é o maior produtor seguido, pelo volume de produção, pelo Paraguai e pela Colômbia. No ano de 2010, o Brasil produziu aproximadamente, segundo dados do IBGE (2010), 26,6 milhões de toneladas de raízes com uma área plantada de 1,9 milhões de hectares. Os maiores volumes de produção de raízes de mandioca concentram-se nos estados do Pará, Bahia e Paraná (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2010). A Tabela 2, ilustra os estados brasileiros que mais extraem o amido (fécula) da raiz de mandioca.

Tabela 2 – Produção total e participação dos estados na produção nacional de fécula entre 2010 e 2011

Estados	2010		2011	
	Produção (mil t)	% do total	Produção (mil t)	% do total
Paraná	413,21	70,9%	365,98	70,5%
Mato Grosso do Sul	82,45	14,1%	88,53	17,1%
São Paulo	76,27	13,1%	55,38	10,7%
Santa Catarina	6,93	1,2%	6,79	1,3%
Pará	-	-	1,65	0,3%
Bahia	-	-	0,80	0,2%
Goiás	5,00	0,9%	0,00	0,0%

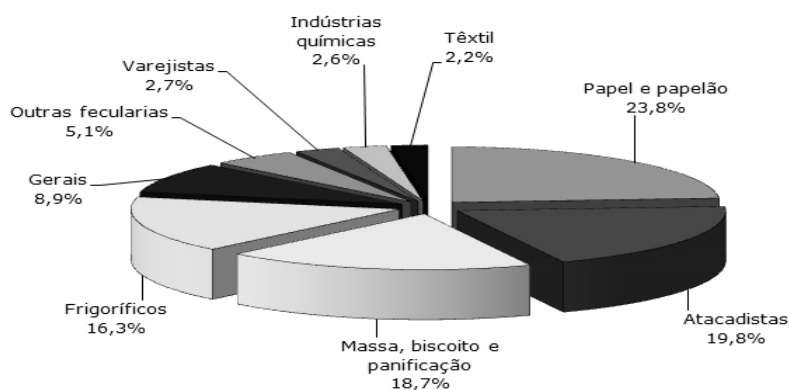
Fonte: Felipe, Alves, (2012).

Uma série de vantagens em relação a outros cultivos é apresentada pela mandioca, entre eles: fácil propagação, elevada tolerância a longas estiagens, rendimentos satisfatórios mesmo em solos de baixa fertilidade, potencial de resistência ou tolerância a pragas e doenças (DEMIATE; KOTOVICZ, 2011).

A mandioca por conter alto teor de amido, constitui alimento energético básico de milhões de habitantes dos trópicos de todo o mundo. No Brasil é utilizada sobretudo na forma de farinha e outros produtos derivados como, por exemplo, rações, raspas e *pellets*, glicose, maltose, substitutos de gordura, dextrinas, e tanto quanto em alimentos é aplicada nas

indústrias têxtil, farmacêutica, de papel e celulose, calçados, tintas, petrolífera, para a produção de álcool como combustível, e para adição em bebidas e perfumarias (SAMPAIO et al., 1994). A **Figura 4** ilustra as porcentagens da distribuição da aplicação do amido de mandioca nos diversos setores industriais.

Figura 4. Segmentação do Mercado de Amido de Mandioca - Ano 2009



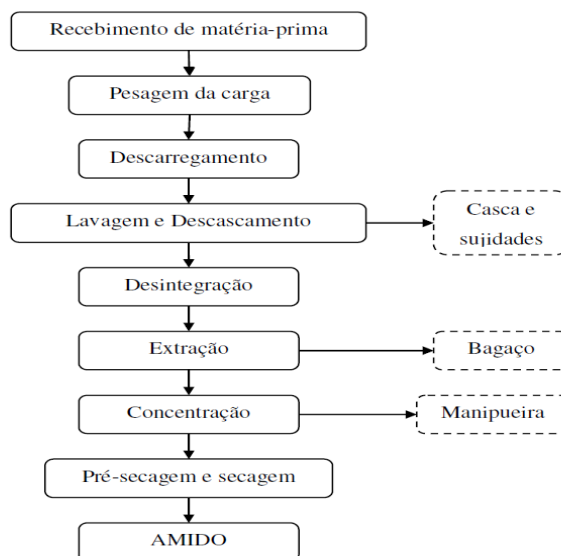
Fonte: Abam, (2009).

Mais de 90% da produção do amido de mandioca é destinado ao consumo interno no Brasil. Segundo a ABAM (Associação Brasileira de Amido de Mandioca), vem crescendo muito a demanda pelo amido, pois o volume produzido deste passou de 170 mil toneladas em 1990 para 584 mil toneladas em 2009. Além disso, o Brasil está conquistando espaço no mercado internacional, o país obteve um volume expressivo na importação do amido de mandioca em 2010 que foi de aproximadamente 6 mil toneladas (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE AMIDO DE MANDIOCA, 2010).

O interesse da indústria de alimentos pelo amido de mandioca está intimamente ligado ao seu comportamento físico-químico. Quando em dispersão aquosa e a quente, produz pastas com elevada viscosidade e alta claridade ou transparência. A sua temperatura de gelatinização é em torno de 60 °C e tem pequena tendência a retrogradação, quando comparado aos amidos de cereais (DEMIATE; KOTOVICZ, 2011; SERRANO; FRANCO, 2005). Os grânulos sofrem grande inchamento quando em presença de água e aquecimento, sendo considerados como amidos de alta expansão (HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO, 2008).

Na **Figura 5** está exemplificado o fluxograma do processo industrial da extração do amido de mandioca utilizado no Brasil.

Figura 5. Fluxograma do processo industrial de extração de amido de mandioca.



Fonte: Santos, (2012).

3.7 Amidos Modificados

As modificações aplicadas ao amido nativo geram produtos amiláceos com propriedades específicas para sua utilização em diversos processos aumentando sua valorização e seu uso (SANTOS, 2012). Segundo dados da ABAM, o Brasil tem expressiva produção de amido modificado. O país exportou no ano de 2010, 35 mil toneladas de amido modificado (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE AMIDO DE MANDIOCA, 2010).

Muitos tipos de modificações químicas têm sido aplicadas em amidos de diferentes fontes vegetais, estas modificações podem alterar estruturalmente a configuração das moléculas do amido, por exemplo, inserindo novos grupos funcionais. Como consequência desta inserção, as características físico-químicas dos amidos são alteradas podendo ampliar sua utilização na indústria e também podem proporcionar outras propriedades que os torne adequados para usos específicos (SANDHU et al., 2008).

As modificações que podem ser realizadas nos amidos são classificadas como modificações físicas, químicas, enzimáticas ou duplas (combinadas), e ainda em reações degradativas e não degradativas. Alterações da estrutura física e química do amido são apresentadas pelas reações degradativas, onde as propriedades não são mais reconhecidas. Já quando são aplicadas reações não degradativas, a estrutura física e algumas propriedades químicas do amido são preservadas, sendo até mesmo muito difícil verificar se o amido foi ou não modificado. No processo de modificação física citam-se a aplicação do calor, radiações e

cisalhamento (CEREDA et al., 2003). Muitos fatores podem exercer influência na eficiência de um processo de modificação tais como, a composição do amido, a concentração e o tipo de reagente e as condições da própria reação aplicada. Da mesma forma a homogeneidade ou heterogeneidade dos grânulos podem afetar o alcance da modificação. As transformações físico-químicas, morfológicas, térmicas e reológicas dos amidos configuram os requisitos importantes para se compreender a eficiência de um processo de modificação (SINGH et al., 2007).

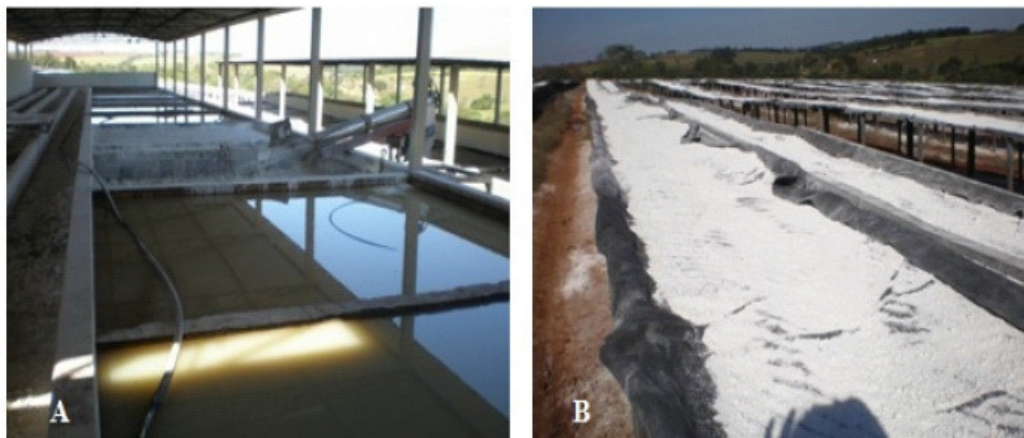
Segundo Bemiller (1997), os objetivos precursores da aplicação dos diversos tipos de modificação são, entre os quais: alterar as temperaturas de cozimento (gelatinização); reduzir o fenômeno de retrogradação; alterar a tendência de empastamento/formação de gel; aumentar a transparência das pastas; aprimorar a constituição de filmes; aumentar a adesividade; adicionar grupamentos hidrofóbicos e introduzir poder emulsificante.

3.7.1 Polvilho Azedo

O amido fermentado de mandioca, é um produto bastante utilizado na culinária brasileira, é conhecido popularmente como polvilho azedo. O Polvilho azedo possui características peculiares que conferem propriedades tecnológicas diferenciadas como, por exemplo, capacidade de expansão necessária para a produção de biscoitos de polvilho, produto típico brasileiro (MONTENEGRO et al., 2008).

O polvilho azedo é obtido a partir da fermentação natural do amido de mandioca. O processo é rudimentar e é realizado conforme a sequência: após a obtenção do amido, ainda úmido o mesmo é disperso em tanque e coberto por uma camada de 10 a 20 cm de água, para ocorrer à fermentação anaeróbia. Os tanques podem ser revestidos por lonas ou serem construídos de alvenaria e a área dos tanques coberta por toldos ou telhas (Figura 6A). Após o período de 30 a 40 dias de fermentação o amido é retirado, triturado e seco pela ação do sol e do vento em jiraus adaptados (**Figura 6B**). Os jiraus ficam a 1,2 m de altura do solo e podem ser cobertos por lona plástica preta ou por tecido (SANTOS, 2012).

Figura 6. (A) Tanques de fermentação do amido de mandioca; (B) Jiraus para secagem do polvilho azedo



Fonte: Santos, (2012).

O polvilho azedo é um produto obtido por oxidação sendo considerado como um amido modificado. Desta forma, adquire a propriedade de expansão que outros amidos não possuem, a qual admite seu uso na fabricação de biscoitos de polvilho e pão de queijo (MONTENEGRO et al., 2008). A classificação do polvilho é realizada de acordo com o teor de acidez, em polvilho doce ou polvilho azedo, respectivamente, máximo 1,5 e 5,0 mL de NaOH/100 g (BRASIL, 1978). Durante a fermentação, o amido de mandioca é modificado por enzimas amilolíticas e ácidos orgânicos produzidos por microrganismos do ambiente natural (MONTENEGRO et al., 2008).

De acordo com Demiate et al. (1999), que estudaram o perfil de ácidos orgânicos de amostras de polvilho azedo comercial utilizando o método de cromatografia líquida de alta eficiência. Detectaram quantidades de 0,036 a 0,813% de ácido láctico, 0 a 0,068% de ácido acético, 0 a 0,013% de ácido propiônico e 0 a 0,057% de ácido butírico nas amostras de polvilho azedo analisadas. A Acidez total variou entre 0,013 e 0,813%, evidenciando que ocorreram grandes variações nas quantidades de ácidos orgânicos e acidez total entre as amostras. A correlação existente entre a acidez total e a quantidade de ácido láctico sugere que este ácido é o componente mais importante da acidez do amido fermentado de mandioca. Este estudo mostrou o perfil heterogêneo de ácidos orgânico presentes no polvilho azedo, proveniente de diversas regiões, o que sugere a necessidade de melhorar o processo de produção com o propósito de normalizar a qualidade do mesmo (SANTOS, 2012).

3.7.2 Modificação Alcalina

Nos últimos anos, muitos estudos têm sido realizados sobre o efeito do tratamento alcalino em amidos, mas a análise e caracterização dos efeitos provocados por esta via de modificação dos amidos, é muito pouco explorada, quando se compara com os grandes volumes de trabalhos encontrados na literatura investigando as modificações por hidrólise ácida e via enzimática do amido (MONDRAGON et al., 2004). Os reagentes hidróxido de sódio (NaOH) e carbonato de sódio (Na_2CO_3), são amplamente aplicados na produção de amidos modificados (LAI et al., 2002).

Segundo Karim et al., (2008) durante o tratamento alcalino o grânulo de amido pode sofrer alterações em sua microestrutura e nas propriedades físico-químicas. Essas alterações variam de acordo com o reagente utilizado, a concentração, o tempo e o tipo de amido utilizado, que desempenha um papel importante, afetando as propriedades de pasta.

3.7.3 Modificação Ácida

O processo de amidos ácido-modificados por suspensão é amplamente utilizado nas empresas de processamento de amido. Durante o tratamento ácido, a amilopectina é degradada de forma mais rápida que a amilose, com a ação do ácido concentrada na região amorfa. Em decorrência há um aumento relativo da amilose como fração linear (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004). A principal característica dos amidos ácido-modificados é a baixa viscosidade a quente (CEREDA et al., 2003).

A degradação ácida envolve principalmente a quebra das moléculas do amido em fragmentos de baixo peso molecular. Aumenta o número de moléculas lineares menores que as moléculas de amilose de amido nativo, alterando suas propriedades físico-químicas, porém deixando intacta a estrutura cristalina do grânulo. O resultado é o aumento da tendência de geleificação da solução de amido e de formar gel sob resfriamento e repouso (SANDHU et al., 2008; OGUNSANWO et al., 2005).

3.7.4 Modificação Oxidativa

As modificações aplicadas ao amido nativo geram produtos amiláceos com propriedades específicas para sua utilização em diversos processos, aumentando sua valorização e seu uso. Durante a oxidação ocorre a quebra das ligações D – glicana α -1,4 e D – glicana α -1,6 (SOROKIN et al., 2004). No processo oxidativo pode ocorrer a despolimerização e ou a inclusão de grupos carbonílicos (C=O) e carboxílicos (COOH), que evitam a retrogradação (SOROKIN et al., 2004). Os grupos carboxílicos por serem mais volumosos que as hidroxilas aumentam o espaço entre as cadeias de amilose evitando que estas se aproximem o suficiente para retrogradar (DIAS et al., 2007). A oxidação do amido dá origem a uma pasta clara, fluida e adesiva, que não forma um gel rígido ao resfriar, mas retém sua natureza adesiva e fluidez. Amidos oxidados são amplamente usados na indústria de papel para dar corpo ao papel, aumentar resistência a dobras e melhorar a aparência. A goma de amido é usada em sacos comuns de papel, papéis laminados, ondulados e caixas de papelão (DA ROZ, 2004).

Dentre os diversos reagentes que podem ser utilizados para a modificação oxidativa do amido citam-se: hipoclorito de sódio, de cálcio, persulfato de amônio, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio, ácido peracético, cloridrato de sódio, perboratos e ácido hipoclorítico (ZHANG et al., 2007). A eficiência da oxidação pode ser afetada por diversos fatores como pH, temperatura, concentração do reagente, estrutura molecular e organização do amido (SANCHES-RIVERA et al., 2005; SANDHU et al., 2008). As diferenças nas propriedades físico-químicas dos amidos oxidados de batata, de milho e de arroz são atribuídas a diferenças no tamanho e forma dos grânulos, assim como na estrutura molecular (KONOO et al., 1996).

O uso de amidos oxidados na indústria alimentícia tem aumentado, pois, apresentam uma pasta clara, fluída e adesiva, que não forma um gel rígido ao resfriar. Os filmes formados a partir de pastas de amidos oxidados são fortes, rígidos e resistentes em contraste com os filmes fracos e poucos resistentes das pastas de amidos ácido-modificados e dextrinas (CEREDA et al., 2003).

3.7.5 Modificação por Luz Ultravioleta (UV)

As radiações solares de luz ultravioleta (UV), podem ser classificadas em radiações UVA (luz negra ou onda longa), UVB (onda média) e UVC (UV curta ou onda germicida), de acordo com o comprimento de onda apresentado, sendo, respectivamente, 315 - 400 nm, 280 - 315 nm, 100 - 280 nm. As ondas luz que apresentam comprimento abaixo de 290nm sofrem significativa absorção pela camada de ozônio da atmosfera (VATANASUCHART et al., 2005). Muitas pesquisas com amidos irradiados por UV, tem sido realizadas com fontes artificiais de ondas UVC (BERTOLINI et al., 2001; CARDENAS; BUCKLE, 1980; FIEDOROWICZ et al., 1999; MARQUES et al, 2006; MESTRES; ROUAU, 1997; PLATA-OVIEDO; CAMARGO, 1998; VATANASUCHART et al., 2005). No estudo realizado por Bertolini, Mestres e Colonna (2001), os autores modificaram o amido de mandioca com ácido láctico e exposição á luz UV com uma lâmpada de onda com ondas de 250 - 600 nm, e obtiveram um amido de alta expansão. Em outro trabalho, Vatanasuchart et al (2003), os autores verificaram a diminuição dos picos de viscosidade (RVU) das pastas de amido de mandioca exposto por 7 e 9 horas à luz UV com ondas UVB.

A modificação de amidos por luz UV, pode induzir a alteração das propriedades gerais do amido (BERTOLINI et al., 2001), como, por exemplo, promover uma maior ligação das moléculas do amido com a água, desta maneira aumentando a solubilidade do amido (GHOLAP; MARONDEZE; TOMASIK, 1993), e ainda diminuir a viscosidade das pastas de amido à quente (FIEDOROWICZ et al., 1999). Trabalhos anteriores relatam, que pode-se obter da mesma maneira, a última propriedade citada, quando o amido é exposto à luz solar (UV), particularmente obtida pelo amido de mandioca que foi previamente, à exposição, acidificado com ácido láctico (MESTRES; ROUAU, 1997; FIEDOROWICZ et al., 1999; PLATA-OVIEDO; CAMARGO, 1998).

As irradiações UV, naturais ou artificiais, parecem não apresentar efeitos sobre a estrutura cristalina do amido ou a entalpia de gelatinização dos amidos (MESTRES; ROUAU, 1997; FIEDOROWICZ et al., 1999). Porém, as radiações UV, podem diminuir a viscosidade intrínseca (MESTRES; ROUAU, 1997) podendo ainda promover a modificação do amido por ligação cruzada (*cross-linking*) em presença de oxigênio, onde ocorre a reação com mais de um grupo hidroxila formando ligações cruzadas, estas, por sua vez, reforçam as ligações típicas dos grânulos do amido, gerando pastas que resistem à agitação mecânica intensa e ao calor (FIEDOROWICZ et al., 1999; MARQUES et al., 2006).

A fotodegradação do amido por UV resulta da quebra das ligações glicosídicas, por meio da formação de radicais livres, causando um "encurtamento" da cadeia de amilose e fragmentação da cadeia de amilopectina (BERTOLINI et al., 2001). Alguns estudos sugerem que os radicais livres formados pela irradiação UV são idênticos aos produzidos durante tratamentos térmicos (TOMASICK; ZARANYIKA, 1995) ou por aqueles produzidos pela adição de aditivos como ácido ascórbico e sulfito (SRIBURI; HILL; BARCLAY, 1999). Entretanto, o mecanismo da fotodegradação do amido ainda não está esclarecido (BERTOLINI et al., 2001).

3.8 Análises Térmicas

Por definição, a análise térmica é um termo que compreende o grupo de técnicas que permitem monitorar uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, em função do tempo ou temperatura, sob uma atmosfera específica e uma programação controlada de temperatura (GIOLITO; IONASHIRO, 1988). Nas últimas duas décadas houve uma crescente difusão dos métodos térmicos, que possuem uma ampla utilização em investigações científicas, principalmente em pesquisas que estudam o fenômeno do tratamento térmico em alimentos, em particular o estudo do comportamento de amidos (BENINCA et al., 2013; SCHNITZLER et al., 2004).

Dentre as técnicas difundidas e utilizadas estão: Termogravimetria, Termogravimetria Derivada (TG, DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), etc. Estas técnicas permitem obter informações a respeito a: variação de massa, estabilidade térmica; água livre e água ligada; pureza, ponto de fusão, ponto de ebulição, calores de transição, calores específicos, diagramas de fase, cinética da reação, transições vítreas, etc. (GIOLITO; IONASHIRO, 1988).

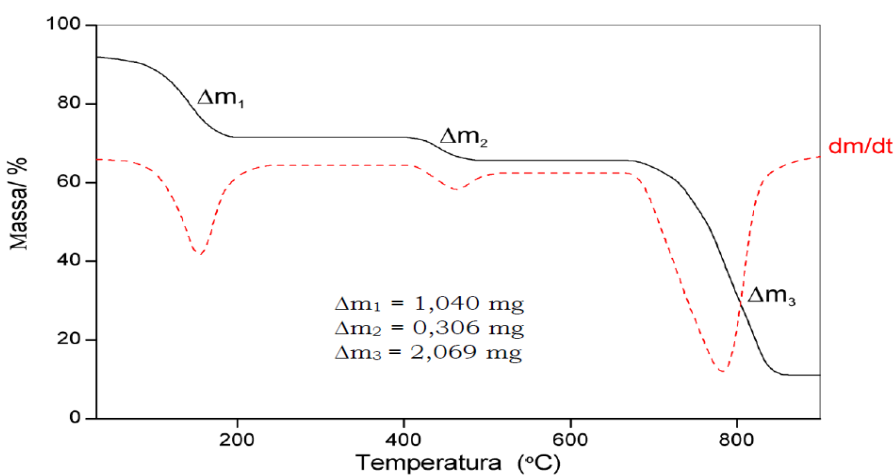
3.8.1 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

Termogravimetria é uma técnica na qual é realizado o registro contínuo da variação de massa de uma substância, colocada em uma atmosfera controlada, em função da temperatura (aquecimento ou resfriamento) ou do tempo, enquanto esta substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (BENINCA et al., 2013).

A curva TG (**Figura 7**) fornece graficamente degraus correspondentes às variações de massa em função do tempo e/ou temperatura e, através da curva é possível obter informações

quanto a estequiometria, estabilidade térmica, composição, estabilidade de compostos intermediários e composição do produto final (GIOLITO; IONASHIRO, 1988). A termogravimetria derivada (DTG) é um recurso matemático obtido através da derivada primeira da curva TG em função do tempo ou da temperatura. O registro é a curva termogravimétrica derivada ou curva DTG. Na curva DTG, os degraus da curva TG são correspondidos por picos que delimitam áreas proporcionais a perda de massa naquele evento térmico (ANDRADE et al., 2013).

Figura 7. Exemplo de Cuva TG/DTG de uma amostra de calcário.



Fonte: Adaptado de Ionashiro, (2012).

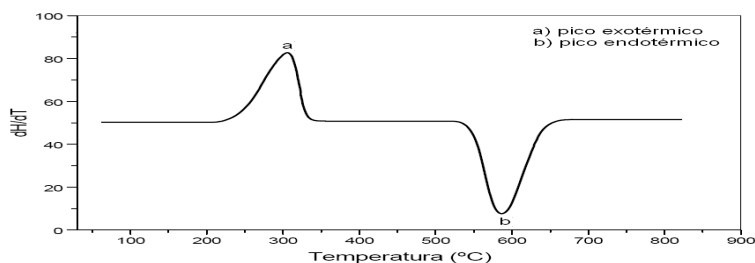
3.8.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é a técnica na qual a diferença de energia fornecida à amostra e a um material referência é registrada, gerando uma curva que mostra pico exotérmico ou endotérmico (**Figura 8**) em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura (GIOLITO; IONASHIRO, 1988).

Dependendo do instrumento utilizado, e do objetivo do estudo as medições de DSC podem ser realizadas isotermicamente ou por aquecimento e arrefecimento. A temperatura a ser utilizada pode ser programada de acordo com o interesse do estudo. O aquecimento de amostras de alimentos acima de 100 °C pode levar a um aumento da pressão devido à vaporização da água e como consequência uma ruptura celular. Alimentos em uma

temperatura abaixo de 0 °C também podem sofrer uma ruptura celular, devido a ocorrência de uma expansão de volume após a cristalização (GIOLITO; IONASHIRO, 1988).

Figura 8. Representação da Curva DSC



Fonte: Adaptado de Ionashiro, (1988).

3.9 Difratometria de raios X

Para a caracterização de materiais existem diversas técnicas, no entanto, para a determinação das fases cristalinas a técnica de difração de raios X é a mais indicada. Isto devido ao fato de que nos cristais, os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Os raios X são difratados por um cristal porque os elétrons dos seus átomos absorvem a radiação e então servem como fontes secundárias que reemitem radiações em todas as direções (ALBERS et al., 2002; LEIVAS et al., 2013). Esta técnica é o melhor método para estimar a cristalinidade, entretanto é um procedimento lento porque todas as amostras precisam conter a mesma quantidade de água para efeito de comparação. A hidratação interfere na análise uma vez que, aumenta a ordem estrutural e a resolução dos resultados (LELOUP et al., 1992).

3.10 Microscopia de Força Atômica

Os grânulos de amido têm sido submetidos a investigações estruturais desde o surgimento do microscópio. A escolha da técnica e do microscópio para uma visualização de alta resolução da estrutura dos grânulos depende do tipo de informação requerida, ou seja, superfície, ou estrutura interna. Informações sobre a superfície dos grânulos podem ser conseguidas, tanto com a microscopia eletrônica de varredura (MEV), como por microscopia de força atômica (AFM). Informações sobre a estrutura interna requerem o uso de microscopia eletrônica de transmissão (GALLANT et al., 1997).

A microscopia de força atômica é uma ferramenta importante que, entre as diversas técnicas microscópicas tem sido empregada no estudo e caracterização de grânulos de amido. Têm sido muito utilizada em pesquisas na área de amido, principalmente em estudos relacionados à forma e tamanho de grânulos, alterações químicas ou físicas de produtos e usos potenciais de amidos (JUSZCZAK, FORTUNA, KROK, 2003; LEIVAS et al., 2013).

3.11 Viscosidade e Propriedades de Pasta (RVA)

Segundo Mestres e Rouau (1997), o aquecimento do amido em excesso de água ocasiona a perda da estrutura cristalina, produz inchamento dos grânulos e solubilização parcial dos polímeros, resultando no aparecimento das propriedades viscoelásticas do amido. Nas aplicações de amido no processamento de alimentos é comum que seja suspenso em água e submetido ao aquecimento. Dependendo da severidade das condições do tratamento térmico (tempo, temperatura, pressão e cisalhamento), umidade e presença de outros constituintes, a fase de separação da amilose e amilopectina pode iniciar ainda durante o processamento, resultando em um composto heterogêneo (DAIUTO; CEREDA, 2006).

As mudanças que ocorrem nos grânulos de amido durante a gelatinização e retrogradação são os principais determinantes do comportamento de pasta desses amidos, as quais têm sido medidas principalmente pelas mudanças de viscosidade durante o aquecimento e resfriamento de dispersões de amido usando equipamentos denominados viscoamilógrafos, sendo utilizados o viscoamilógrafo Brabender e o viscoamilógrafo rápido ou Rápido Visco Analisador (RVA, *Newport Scientific, Narabeen, Austrália*) (SILVA et al., 2008).

No RVA, durante a fase inicial de aquecimento de uma suspensão aquosa de amido, é registrado um aumento na viscosidade quando os grânulos começam a inchar. Neste ponto, polímeros com baixo peso molecular, particularmente moléculas de amilose, começam a ser lixiviadas dos grânulos. Um pico de viscosidade é obtido durante o empastamento, quando existe a maioria dos grânulos totalmente inchados, grânulos intactos e o alinhamento molecular de qualquer polímero solubilizado ainda não ocorreu dentro do campo de atrito do instrumento (TSAI et al., 1997). Durante a fase de temperatura constante (95 °C) os grânulos começam a se romper e a solubilização dos polímeros continua. Neste ponto ocorre uma quebra na viscosidade. Durante a fase de resfriamento, polímeros de amilose e amilopectina solubilizados começam a se reassociar e um outro aumento na viscosidade é registrado. Este segundo aumento da viscosidade é conhecido como tendência a retrogradação.

O perfil das propriedades de pasta dos amidos analisados no rápido visco-analisador RVA-4 (Newport Sci.), comparadas aos resultados das entalpias de gelatinização, podem fornecer parâmetros referentes à proporção e tipo de cristalinidade, viscosidade e propriedades das pastas dos amidos.

3.12 Análise Colorimétrica

Em todas as áreas da ciência a medição tem um papel relevante já que de sua confiabilidade dependem os processos de manufatura. Desta forma torna-se não menos importante os processos de medição e padronização da cor. A análise da cor (colorimetria) pode ser realizada por meio visual ou instrumental. Na análise visual (colorimetria visual) compara-se visualmente a cor da amostra com a cor de um padrão armazenado em frasco da mesma especificação. Pode-se efetuar essa análise sob condições de luz “branca” natural ou artificial ou ainda em câmaras especiais, com várias fontes de luz (ou seja, vários comprimentos de onda). A análise instrumental substitui o olho humano como detector e pode ser feita por meio da colorimetria fotoelétrica ou da colorimetria espectrofotométrica. A colorimetria fotoelétrica é o método que utiliza uma célula fotoelétrica como detector. É usualmente empregado com luz contida em um intervalo relativamente estreito de comprimento de onda obtido pela passagem da luz branca através de filtros. Os aparelhos utilizados nesse método são conhecidos como colorímetros ou fotômetros de filtro. A colorimetria espectrofotométrica é o método que utiliza uma fonte de radiação em vários comprimentos de onda na região espectral do visível. O aparelho utilizado nesse método é conhecido como espectrofotômetro (COLMAN; DEMIATE; SCHNITZLER, 2014; BRASIL, 2008).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostra e Reagentes

Para as modificações, adquiriu-se no mercado local, a amostra de amido de mandioca. Soluções de 100 mL com concentrações, 0,1; 0,2 e 0,5 mol.L⁻¹ de hipoclorito de sódio (NaClO/10 - 12%) e de peróxido de hidrogênio (H₂O₂/35%) grau analítico, foram preparadas e padronizadas no momento da utilização.

4.1.1 Modificação simultânea com NaClO e Luz Ultravioleta

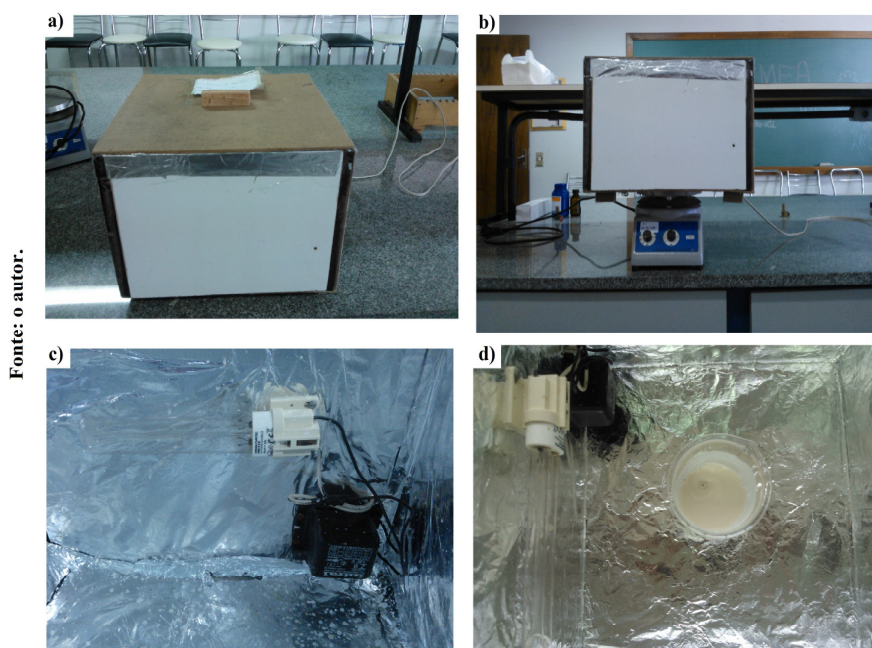
Foram pesadas três massas de 50 gramas de amido em béquer de vidro com capacidade para 250 mL, estas foram adicionadas das soluções de NaClO à 0,1; 0,2 e 0,5 mol.L⁻¹ e homogeneizadas, a **Figura 10** representa o esquema de modificação. Conforme a metodologia de Beninca et al. (2013) o pH foi ajustado à 9,5 com hidróxido de sódio (NaOH) 0.1 mol.L⁻¹. Em seguida foram expostas à luz ultravioleta (Lâmpada germicida 9 Watts, $\lambda = 256$ nm, OSRAM PURITEC) por uma hora sob agitação constante. Após a modificação o pH foi neutralizado (BENINCA et al.; 2013; DIAS et al.; 2011). Em seguida foram lavadas e testadas com solução fraca de nitrato de prata (AgNO₃) para verificar eliminação completa do reagente. Após teste foram secas em estufa a 35°C por 24 horas, trituradas, peneiradas e acondicionadas em potes de acrílico em dessecador até o momento da realização das análises. As amostras foram codificadas como: (N) amostra de amido de mandioca não modificada; (1; 2; 3) amostras de amido de mandioca modificadas com 0,1; 0,2 e 0,5 mol.L⁻¹ de NaClO e radiação UV ($\lambda = 256$ nm) por uma hora.

4.1.2 Modificação simultânea com H₂O₂ e Luz Ultravioleta

Da mesma forma descrita no item 4.1.1 seguiu-se a modificação utilizando-se o peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Exceto que, após a adição das soluções de H₂O₂ à 0,1; 0,2 e 0,5 mol.L⁻¹ e homogeneização, o pH foi ajustado a 4,0 com Ácido Clorídrico (HCl) 0,1 mol.L⁻¹, segundo metodologia descrita por Dias et al. (2011), e o teste para verificar a completa eliminação do reagente foi realizado com uma solução fraca de KMnO₄ (permanganato de potássio). As amostras foram codificadas como: (4; 5; 6) amostras de amido de mandioca modificadas com 0,1; 0,2 e 0,5 mol.L⁻¹ de H₂O₂ e radiação UV ($\lambda = 256$ nm) por uma hora.

A **Figura 9**, apresenta a caixa de luz UV que foi utilizada e como a amostra foi disposta nos dois tratamentos. A caixa de Luz UV foi desenvolvida pelo professor orientador deste trabalho, a mesma constitui-se de folha de compensado (a), seu interior foi revestido por papel alumínio (c, d), e a luz ultravioleta foi fixada na parede da caixa (c, d). Para que a amostra ficasse em constante agitação durante a modificação a caixa foi disposta sobre um agitador magnético (b).

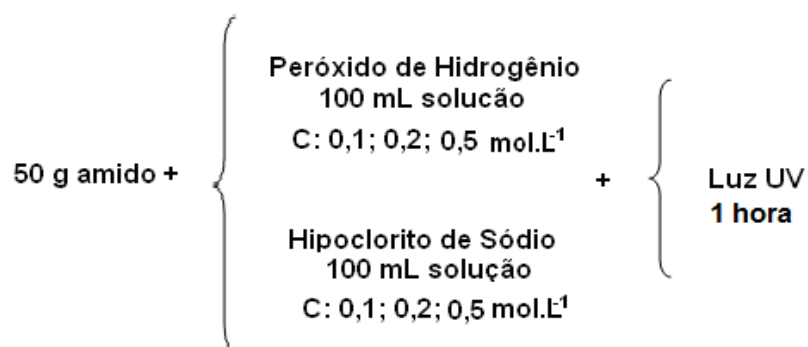
Figura 9. Representação da Exposição das amostras à Luz UV



***a) caixa da luz UV montada pelo Professor Dr. Egon Schnitzler; ***b) caixa da luz UV sob agitador magnético para manter a amostra em constante agitação; **c) parede interna da caixa UV onde a lâmpada germicida foi fixada; *d) béquer com a mistura (amido + solução) disposto no interior da caixa de luz UV para a exposição por 1 hora.

4.2 Análises Instrumentais

Figura 10. Esquema da modificação para os tratamento por $\text{NaClO} + \text{UV}$ e $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$



Fonte: o autor.

4.2 Análises Instrumentais

4.2.1 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas com o sistema de análise térmica TGA-50 (*Shimadzu*), onde as amostras foram aquecidas de 35 °C até 650 °C, usando cadinho alumina aberto com aproximadamente 5,0 mg de cada amostra sob um fluxo de ar com vazão de 150 mL min⁻¹ a uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹. O instrumento foi previamente calibrado com peso padrão e com oxalato de cálcio mono-hidratado. Todas as percentagens de perda de massa foram determinadas utilizando o *software* de análise de dados TA-60 WS. A termogravimetria derivada (DTG) foi determinada com o mesmo *software* auxiliando na determinação das temperaturas de perda de massa.

4.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas no equipamento DSC-Q200 (*TA Instruments*), as curvas foram registradas sob um fluxo de ar de 50 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, foram pesadas cerca de 2,5 mg de amido que foi misturado com água deionizada em uma proporção de 4:1 (água:amido, m/m) e a mistura foi mantida em repouso durante 60 minutos, a fim de equilibrar o teor de umidade. Os cadinhos de alumínio foram selados. O instrumento foi previamente calibrado com índio de alto grau de pureza de 99,99%, pf = 156,6 °C, $\Delta H = 28,56 \text{ J g}^{-1}$.

4.2.3 Propriedades de pasta (RVA)

As propriedades de pasta das amostras foram determinadas utilizando o equipamento RVA-4 (*Newport Scientific*) método Standard 2. Uma suspensão de 3 g em 25 g de água destilada foi elaborada e exposta a um ciclo de aquecimento e resfriamento controlado sob agitação circular constante. O programa de aquecimento e resfriamento seguiu os seguintes parâmetros: foi mantida a temperatura de 50 °C por dois minutos, seguido do aquecimento até 95°C, a uma razão de aquecimento de 6 °C min⁻¹, durante cinco minutos, em seguida a amostra foi arrefecida a 50 °C, a 6 °C min⁻¹, e ao fim do ciclo a temperatura foi mantida a 50 °C por dois minutos (COLMAN; DEMIATE, SHCNITZLER, 2014).

4.2.4 Microscopia de força atômica método não contanto (NC-AFM)

As microimagens de cada amostra foram obtidas com o Microscópio de Força Atômica SPM-9600 (*Shimadzu*), segundo o método não contato (NC-AFM). A técnica permitiu observar a superfície dos amidos estudados, e também possibilitou o cálculo do diâmetro médio e da rugosidade média das partículas (WHISTLER; BEMILLER, 1997; BENINCA et al.; 2013). O diâmetro médio é calculado a partir dos perfis das microimagens, a rugosidade média é calculada pela integração das áreas superiores ao ponto mínimo determinado pelo perfil da microimagem. Os valores de diâmetro e rugosidade são determinados com auxílio do *software* AFM-SPM-9600 *Manager for Windows*.

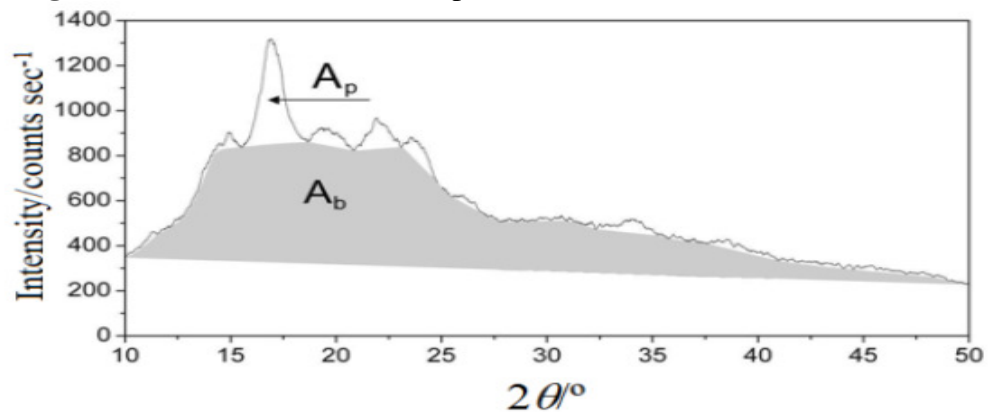
O estudo e caracterização da superfície externa dos grânulos de amido tem papel de extrema importância para a determinação das propriedades químicas e do nível de modificação sofrido pelos grânulos de amido (SAIBENE; SEETHARAMAN, 2008; TÜSKE; LÁSZLÓ; PINTYE-HÓDI, 2007).

4.2.5 Difractometria de raios X

A difratometria de raios X método pó foi obtida no difratômetro de raios X Ultima IV (*Rigaku*), empregando radiação Cu K α ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) configurada a 40 kV e 20 mA. A radiação dispersa foi detectada no intervalo angular de 5° a 50° (2θ), a velocidade de escaneamento de 8° min^{-1} , a um passo de $0,06^\circ$.

O grau de cristalinidade relativa foi estimado, utilizando-se o Software Microcal Origin 6.1, seguindo o método empregado por outros autores (ALBERTON et al.; 2014; BENINCA et al.; 2013; COLMAN; DEMIATE; SCHNITZLER, 2014), considerando a região de picos entre 10° a 50° para o cálculo do grau de cristalinidade relativa, para isto, o difratograma foi previamente tratado com um smoothing de 10 pontos, a **Figura 11**, apresenta os parâmetros utilizados para o cálculo da cristalinidade relativa a partir dos difratogramas.

Figura 11. Parâmetros utilizados para o cálculo da cristalinidade relativa.



Equação 1

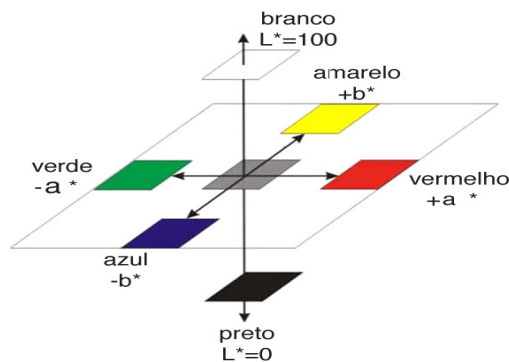
$$X_c = \frac{A_p}{(A_p + A_b)} \cdot 100$$

Fonte: Adaptado de Alberton *et al*, (2014).

4.2.6 Determinação da cor

Para a determinação dos parâmetros de cor do amido foi utilizado o espectrofotômetro de reflectância MiniScan XE 45/0-L Plus (*Hunter Inc*), que consiste na determinação de três componentes de cor: L*, a* e b*. A cor das amostras tratadas e a amostra de amido de mandioca nativo foram avaliadas pelos parâmetros: L* - o branco, onde 0 representa a cor preta e 100 a cor branca, a* - onde positivo significa vermelho e negativo significa verde, e b* - onde o positivo significa amarelo e o negativo significa azul, representados na **Figura 12** (COLMAN; DEMIATE; SCHNITZLER, 2014; FALADE; KOLAWOLE, 2012).

Figura 12. Parâmetros de cor L*, a*, b*



Fonte: Colorimetria web site.

5. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Todas as análises descritas (exceto TG/DTG) foram feitas em triplicata. Análise de variância (ANOVA) e teste de *Tukey*, foram utilizados para comparar médias das amostras ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$) com o *software Microsoft Excel 2007 for Windows* (*Microsoft*) e com o *software SASM - Agri* (CANTERI, M. G. et al., 2001).

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

As curvas termogravimétricas TG/DTG, das amostras de amido de mandioca não modificada e das modificadas estão apresentadas nas **Figura 13 e 14**. Pode-se observar, pelo perfil de curvas apresentadas pelas amostras, três eventos térmicos de perda de massa. As temperaturas e percentagens de perda de massa referente a estes eventos estão apresentadas nas Tabelas 3 e 4.

Figura 13. Curvas TG/DTG: (N) amido comercial mandioca; (1, 2, 3) amido de mandioca comercial tratado simultaneamente por 1 hora em luz UV ($\lambda = 256$ nm) e soluções de NaClO 0,1; 0,2 e 0,5 mol.L⁻¹, respectivamente.

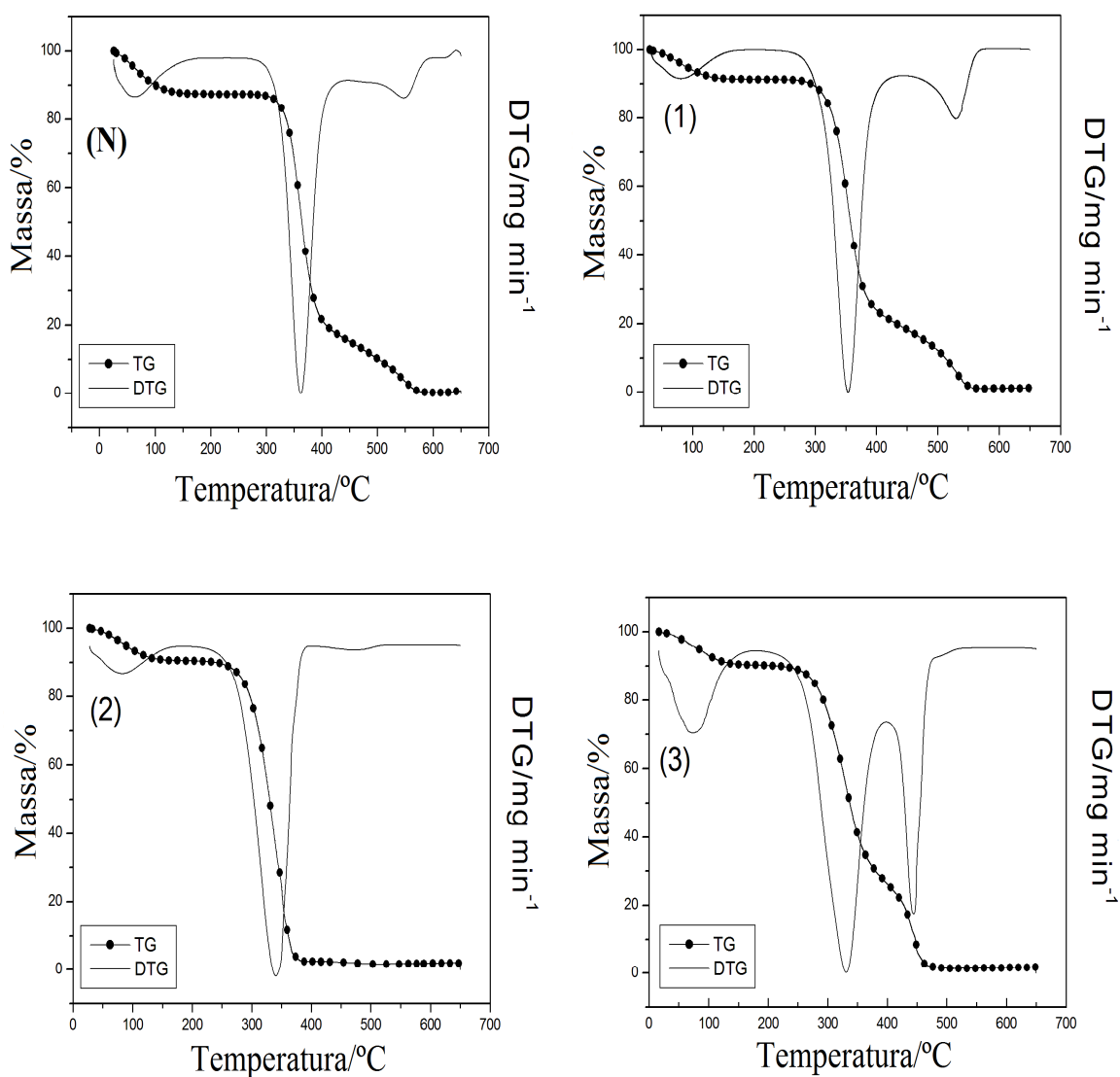
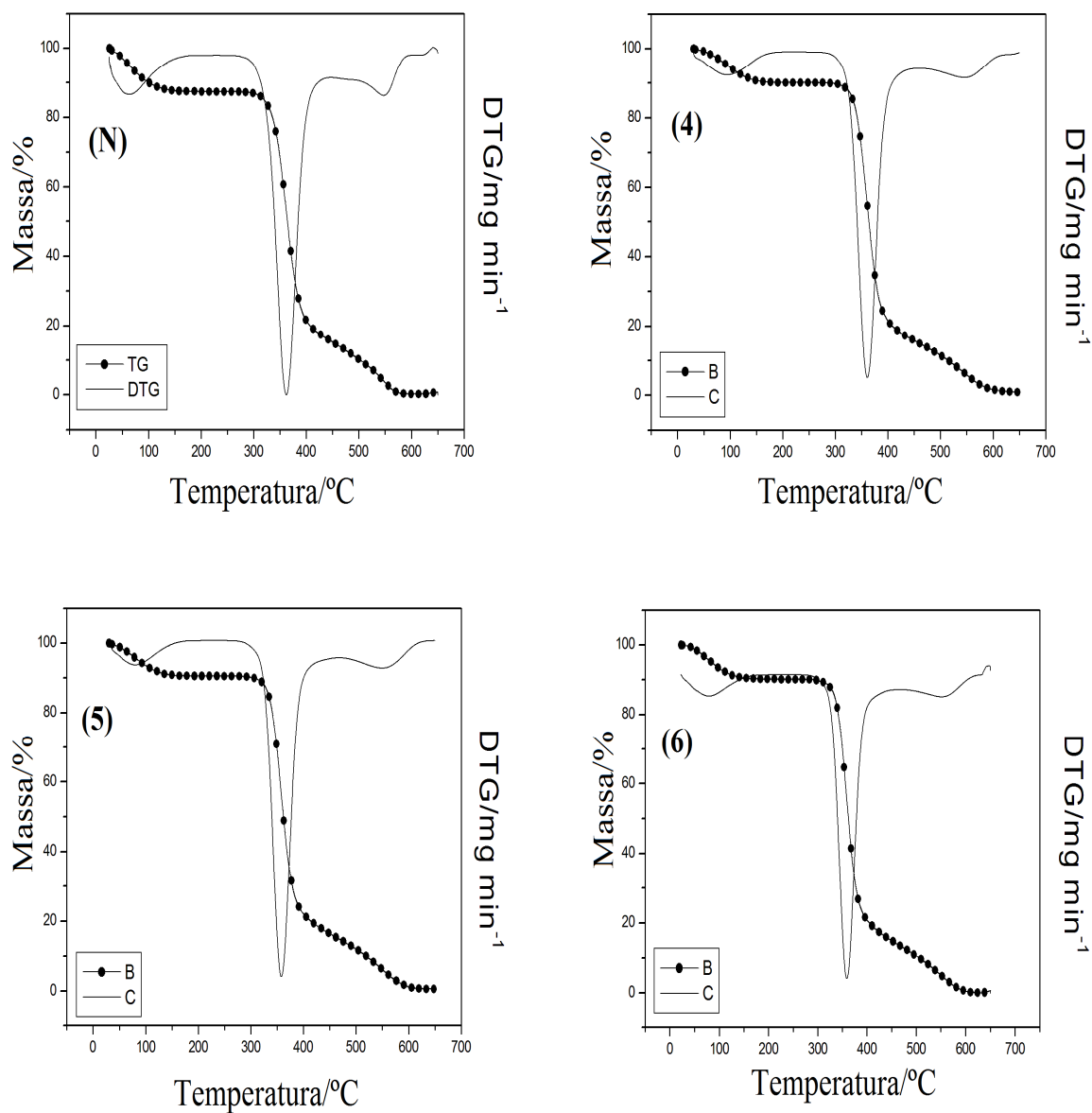


Figura 14. Curvas TG/DTG: (N) amido comercial mandioca; (4, 5, 6) amido de mandioca comercial tratado simultaneamente por 1 hora em luz UV ($\lambda = 256$ nm) e soluções de H_2O_2 0,1; 0,2 e 0,5 mol.L⁻¹, respectivamente.



Os eventos térmicos observados atribuem-se à perda de umidade como primeira etapa seguida de um patamar de estabilidade; em sequência ocorrem mais duas etapas de perda de massa correspondentes à decomposição e oxidação da matéria orgânica, respectivamente. Perfis similares foram apresentados por trabalhos anteriores, no estudo sobre os grânulos de amido de mandioca tratados com ácido clorídrico (BENINCA et al., 2013); amido de mandioca nativo e modificado com hipoclorito de sódio (GARRIDO et al., 2012); grânulos de amido de mandioca tratados com peróxido de hidrogênio (COSTA et al., 2011) e em estudos sobre amidos de outras fontes vegetais como: pinhão (*Araucaria angustifolia*) amidos de

diferentes fontes de germoplasma (COSTA et al., 2013); amido de batata de diferentes cultivares (LEIVAS et al., 2013) e amidos de mandioca salsa oxidados (MATSUGUMA et al., 2009).

Pode-se observar na **Figura 13**, que os perfis das curvas das amostras de amido de mandioca modificadas são distintas da amostra não modificada, destacando-se o perfil de curva apresentado pela amostra (3). O perfil de curva apresentado pela referida amostra, pode ser atribuído a maior promoção da ruptura do grânulo de amido, propiciado pelo uso da solução mais concentrada de NaClO ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$), utilizado no tratamento, este por sua vez, induziu a separação mais definida do evento de decomposição, podendo desta maneira ser melhor visualizado. No entanto, contrariamente, os perfis apresentados na **Figura 14**, mostram-se similares entre a amostra não modificada e as modificadas. Desta maneira, pode-se dizer que, pelo aspecto visual dos perfis de curvas apresentadas pelas amostras (1 - 6), a reação provocada pelo tratamento utilizando NaClO simultâneo à exposição à Luz UV por 1 hora, foi mais expressiva do que a do tratamento com H_2O_2 também simultâneo à exposição à Luz UV por 1 hora.

Tabela 3: Resultados das curvas TG/DTG: (N) amido comercial mandioca; (1, 2, 3) amido de mandioca comercial tratado simultaneamente por 1 hora em luz UV ($\lambda = 256 \text{ nm}$) e soluções de NaClO 0,1; 0,2 e 0,5 mol.L^{-1} , respectivamente.

Amostras	TG		DTG	
	Etapas	$\Delta m/\%$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$
(N)	1 st	10,87	35 - 188	63,73
	Estabilidade	-	188 - 294	-
	2 nd	72,88	294 - 453	362,61
	3 rd	15,29	453 - 609	548,92
(1)	1 st	8,47	35 - 185	82,67
	Estabilidade	-	185 - 253	-
	2 nd	71,86	253 - 426	354,13
	3 rd	19,03	426 - 598	532,19
(2)	1 st	9,22	35 - 205	82,42
	Estabilidade	-	205 - 341	-
	2 nd	88,03	341 - 422	341,25
	3 rd	1,84	422 - 628	473,14
(3)	1 st	9,15	35 - 161	74,45
	Estabilidade	-	161 - 268	-
	2 nd	64,97	268 - 397	332,00
	3 rd	25,71	397 - 596	444,62

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

Tabela 4: Resultados das curvas TG/DTG: (N) amido comercial mandioca; (4, 5, 6) amido de mandioca comercial tratado simultaneamente por 1 hora em luz UV ($\lambda = 256$ nm) e soluções de H_2O_2 0,1; 0,2 e 0,5 mol.L⁻¹, respectivamente.

Amostras	TG		DTG	
	Etapas	$\Delta m/\%$	$\Delta T/^\circ C$	$T_p/^\circ C$
(N)	1 st	10,87	35 - 188	63,73
	Estabilidade	-	188 - 294	-
	2 nd	72,88	294 - 453	362,61
	3 rd	15,29	453 - 609	548,92
(4)	1 st	9,26	35 - 200	94,11
	Estabilidade	-	200 - 293	-
	2 nd	74,54	293 - 438	361,49
	3 rd	14,68	438 - 623	546,44
(5)	1 st	8,65	35 - 162	78,70
	Estabilidade	-	162 - 307	-
	2 nd	75,54	307 - 469	359,09
	3 rd	15,30	469 - 641	554,47
(6)	1 st	8,97	35 - 197	79,62
	Estabilidade	-	197 - 294	-
	2 nd	74,60	294 - 459	358,36
	3 rd	15,22	459 - 647	550,27

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

Nas Tabelas 3 e 4, podem-se observar as temperaturas respectivas às etapas registradas da perda de massa. Verifica-se que os valores de variação ($\Delta m/\%$) de massa, referentes à primeira etapa (perda de umidade), diminuíram para as amostras modificadas (1 - 6) em relação à amostra (N), variando de 8,47 a 9,26 % em um intervalo de temperatura ($\Delta T/^\circ C$) de 35 a 205 °C. A análise termogravimétrica (TG), além de ser útil para estudar o comportamento dos amidos (AGGARWAL; DOLLIMORE, 1998), apresenta-se mais vantajosa em relação ao método clássico de determinação de umidade, uma vez que necessita de alguns minutos para determinar a perda de umidade, enquanto que o método clássico, necessita de um período de 24 horas ou até que a amostra, na pesagem, apresente massa constante (COSTA et al., 2013). Os patamares de estabilidade aumentaram, em relação à amostra (N) para as amostras (2), (4) e (6), pode-se dizer, pelos resultados apresentados, que mantiveram-se ligeiramente mais resistentes do que a amostra (N), ao emprego de calor para iniciar sua decomposição.

6.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC foram realizadas a fim de estudar os processos de gelatinização das amostras de amido de mandioca, modificadas e não modificada, e foram obtidas utilizando-se razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e uma proporção amido:água de 1:4 em cadinho de alumínio selado. Os perfis de curvas de gelatinização obtidos estão apresentados nas **Figuras 15 e 16** e os resultados obtidos são demonstrados nas Tabelas 5 e 6.

Figura 15. Curvas DSC de gelatinização: (N) amido comercial mandioca; (1, 2, 3) amido de mandioca comercial tratado simultaneamente por 1 hora em luz UV ($\lambda = 256\text{ nm}$) e soluções de NaClO 0,1; 0,2 e 0,5 mol.L⁻¹, respectivamente.

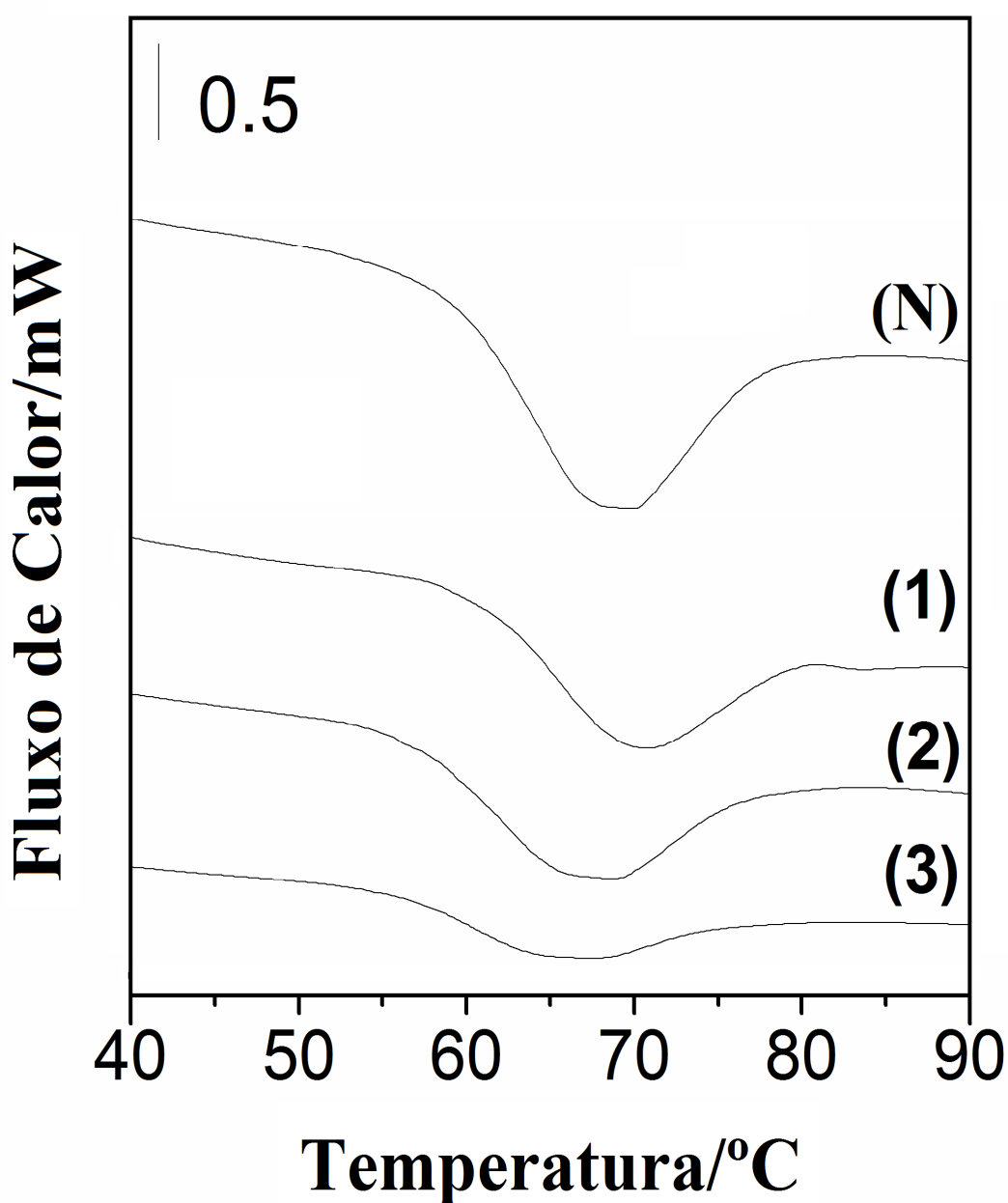
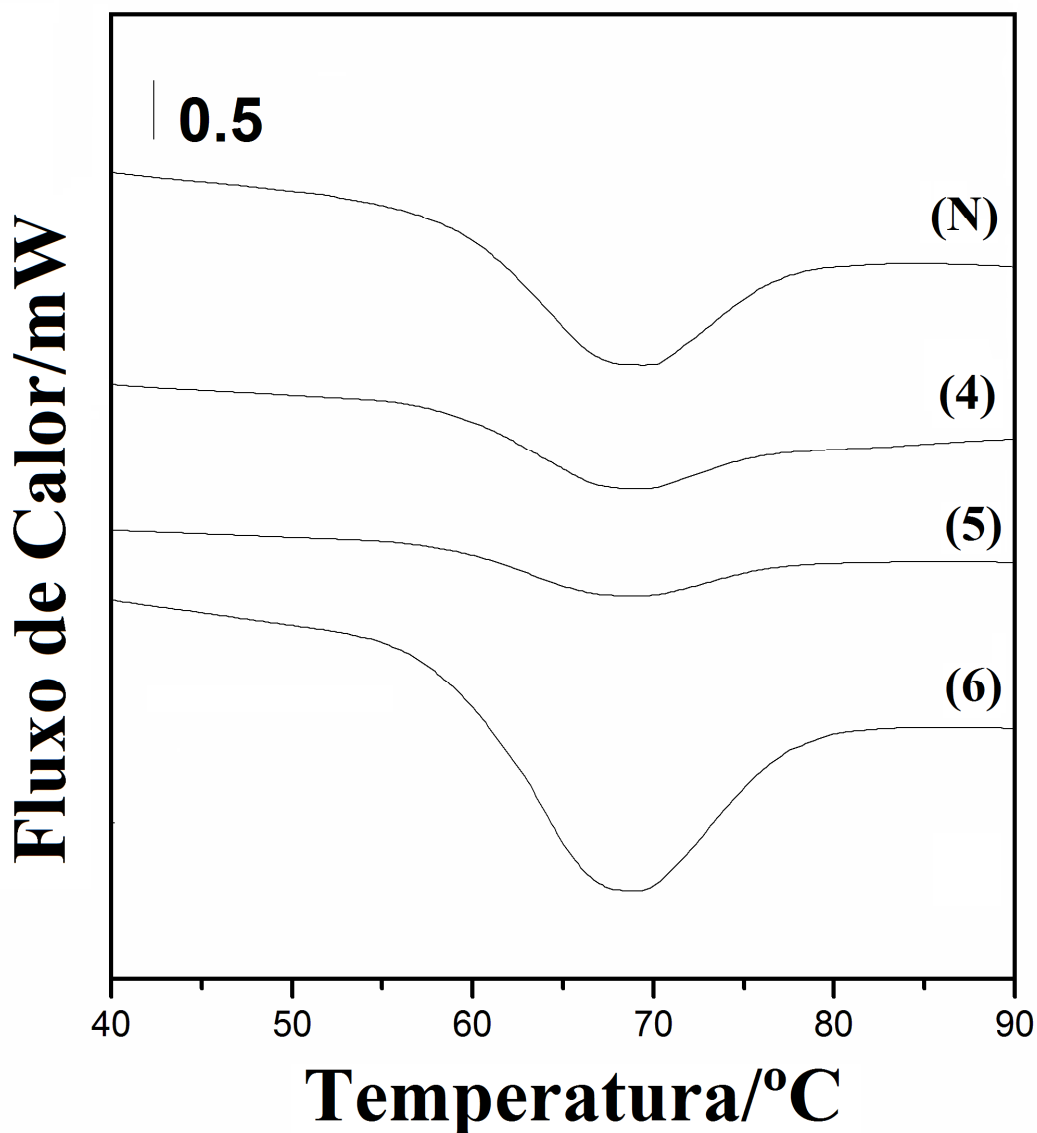


Figura 16. Curvas DSC de gelatinização: (N) amido comercial mandioca; (4, 5, 6) amido de mandioca comercial tratado simultaneamente por 1 hora em luz UV ($\lambda = 256$ nm) e soluções de H_2O_2 0,1; 0,2 e 0,5 mol.L⁻¹, respectivamente.



Os perfis das curvas de gelatinização, apresentaram pico endotérmico para todas as amostras analisadas, as amostras (N) e (1) apresentaram certa similaridade visual dos perfis de curvas obtidos, contrariamente, as amostras (2 - 6) diferiram da amostra (N), podendo-se assim dizer que as modificações realizadas exerceram efeito sobre o processo de gelatinização. Em seu estudo sobre as estruturas e fases de transição do amido em sistemas alimentares, Biliaderis et al. (1992), mencionaram que a ocorrência do processo da gelatinização depende da quantidade de água no sistema que influencia no perfil de curva DSC, portanto, quanto mais água no sistema menor é a temperatura do evento e mais definida é a curva.

Tabela 5: Resultados de DSC de gelatinização: (N) amido comercial mandioca; (1, 2, 3) amido de mandioca comercial tratado simultaneamente por 1 hora em luz UV ($\lambda = 256$ nm) e soluções de NaClO 0,1; 0,2 e 0,5 mol.L⁻¹, respectivamente.

Amostras	$T_o/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{gel}/\text{J.g}^{-1}$
(N)	59,31±0,07 ^c	68,32±0,02 ^c	70,58±0,01 ^c	11,01±0,49 ^d
(1)	61,69±0,07 ^d	69,99±0,03 ^d	79,05±0,65 ^d	6,68±0,53 ^b
(2)	57,28±0,08 ^b	66,58±0,09 ^b	69,42±0,07 ^b	7,09±0,40 ^c
(3)	56,70±0,53 ^a	65,69±0,90 ^a	68,77±0,60 ^a	5,62±1,14 ^a

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

Na Tabela 5, são apresentados, os resultados dos eventos de gelatinização das amostras tratadas com soluções de NaClO e Luz UV, comparados aos resultados obtidos para a amostra não modificada (N). Pode-se observar que para todas as temperaturas, obtidas pela análise DSC, houve diferença mínima significativa entre as amostras. Verifica-se que as temperaturas T_o , T_p e T_c , diminuíram para as amostras (2) e (3) respectivamente ao aumento da concentração da solução de NaClO, e aumentou ligeiramente para a amostra (1) que foi modificada com a solução de menor concentração. Os resultados apresentados para a entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}), demonstram que o tratamento de modificação utilizado diminuiu consideravelmente as temperaturas das amostras tratadas em relação à amostra não tratada (N). Em estudo anterior, de Beninca et al. (2013), sobre a modificação do amido de mandioca com soluções de NaClO, nas concentrações de 0,8, 2 e 5 %, os autores obtiveram valores mais altos para ΔH_{gel} : 16,2; 17,0 e 22,4 J.g⁻¹, respectivos à concentrações de NaClO utilizadas. Outro trabalho, realizado sobre a oxidação do amido de mandioca com NaClO em diferentes tempos de reação, encontraram valores de 14,1 a 17,4 J.g⁻¹ (SANGSEETHONG; TERMVEJSAYANON; SRIROTH, 2010). Pode-se dizer que o tratamento simultâneo com a Luz UV, realizado neste trabalho, contribuiu para a diminuição mais expressiva da entalpia de gelatinização. As variações encontradas podem ser atribuídas à diferenças entre as fontes de origem amido do mandioca e aos diferentes tratamentos utilizados, que variam quanto à concentração do reagente e condições de realização das reações e das análises (COLMAN; DEMIATE; SCHNITZLER, 2014).

Diferentemente, do que ocorreu para as modificações com NaClO, os resultados obtidos para as temperaturas dos eventos de gelatinização T_o , T_p e T_c , Tabela 6, decorridas

das modificações com soluções de H_2O_2 e Luz UV, apresentaram pequenas diferenças de temperatura entre as amostras (4) a (6) e em relação à amostra (N).

Tabela 6: Resultados de DSC de gelatinização: (N) amido comercial mandioca; (4, 5, 6) amido de mandioca comercial tratado simultaneamente por 1 hora em luz UV ($\lambda = 256$ nm) e soluções de H_2O_2 0,1; 0,2 e 0,5 mol.L⁻¹, respectivamente.

Amostras	$T_o/^{\circ}C$	$T_p/^{\circ}C$	$T_c/^{\circ}C$	$\Delta H_{gel}/J.g^{-1}$
(N)	59,31±0,07 ^b	68,32±0,02 ^b	70,58±0,01 ^a	11,01±0,49 ^b
(4)	58,93±0,14 ^a	67,96±0,09 ^a	71,99±3,06 ^b	10,04±1,47 ^a
(5)	58,78±0,08 ^a	67,71±0,01 ^a	70,27±0,05 ^a	10,05±0,57 ^a
(6)	59,14±0,04 ^b	68,28±0,03 ^b	70,25±0,03 ^a	12,68±0,42 ^c

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

O valor de ΔH_{gel} aumentou para a amostra (6) opostamente aos valores apresentados para as amostras (4) e (5). Pode-se atribuir, a ocorrência deste evento, à resistência à quebra das ligações glicosídicas e de pontes de hidrogênio, ocasionadas pelo processo de modificação com H_2O_2 . Outras características, intrínsecas ao amido, influenciam a obtenção dos resultados de entalpia de gelatinização, como a procedência da fonte do amido e o teor de umidade e amilose (DIAS; ZAVAREZE, 2011; SHIN et al., 2005). Resultados semelhantes de ΔH_{gel} foram encontrados em estudos anteriores que apresentaram valores de 14,23 e 12,87 J.g⁻¹, para amido de mandioca tratado com ácido clorídrico em diferentes temperaturas (KLEIN et al., 2014), e de 11,45 e 13,45 J.g⁻¹, para amido de mandioca exposto a radiações micro-ondas (COLMAN; DEMIATE; SCHNITZLER, 2014), dos amidos não modificados e modificado, respectivamente. Do mesmo modo, as reações de modificações sofrem interferência, na obtenção dos valores de entalpia de gelatinização, da concentração aplicada de reagente, da origem do amido e das condições da reação e das análises (COLMAN; DEMIATE; SCHNITZLER, 2014).

6.3 Propriedades de pasta (RVA)

A fim de estudar o comportamento de empastamento das amostras, os perfis de curvas foram obtidos através da análise de viscosidade aparente (RVA) e estão apresentados nas **Figuras 17 e 18**.

Figura 17. Curvas de RVA : (N) amido comercial mandioca; (1, 2, 3) amido de mandioca comercial tratado simultaneamente por 1 hora em luz UV ($\lambda = 256$ nm) e soluções de NaClO 0,1; 0,2 e 0,5 mol.L⁻¹, respectivamente.

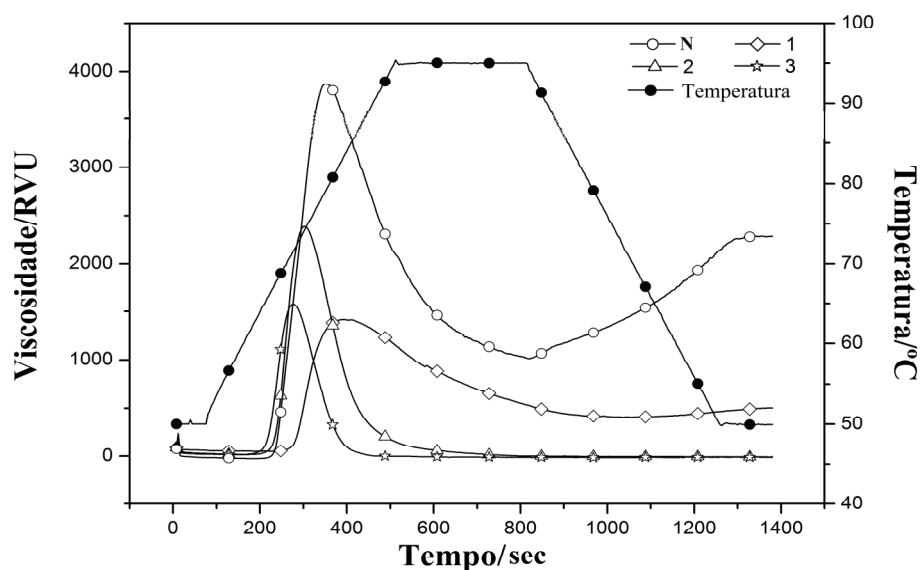
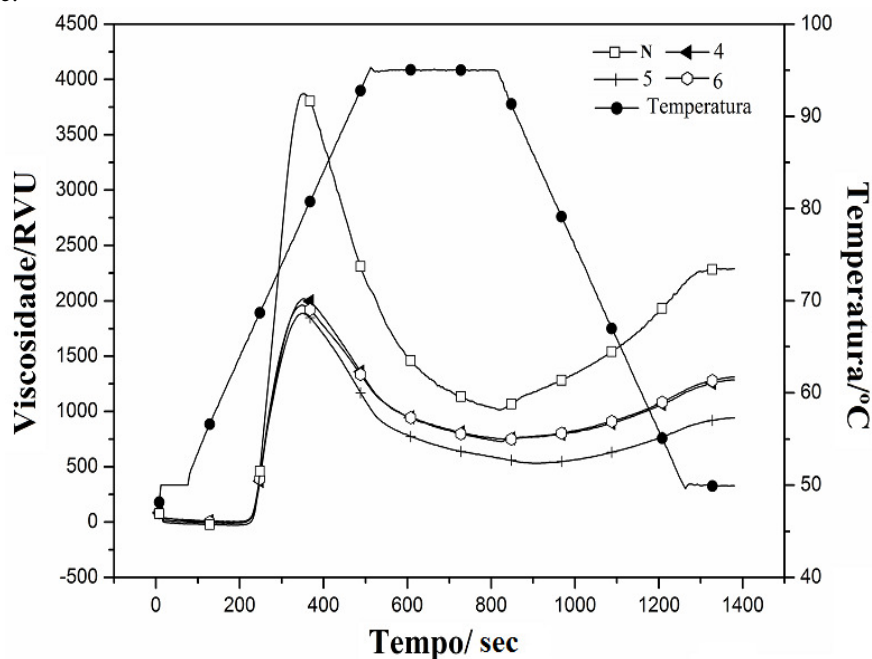


Figura 18. Curvas de RVA : (N) amido comercial mandioca; (4, 5, 6) amido de mandioca comercial tratado simultaneamente com 1 hora em luz UV ($\lambda = 256$ nm) e soluções de H₂O₂ 0,1; 0,2 e 0,5 mol.L⁻¹, respectivamente.



Quando se aplica calor nos grânulos de amido em presença de excesso de água, os mesmo incham (intumescem), em seguida ocorre a lixiviação de compostos solúveis (amilose e amilopectina) resultando na ruptura dos grânulos formando, desta maneira, a pasta de amido (empastamento) (MATSUGUMA et al., 2009).

Os perfis de curvas RVA apresentados na **Figura 17**, demonstram que cada amido analisado apresenta perfis de empastamento distintos ao que se refere à suas temperaturas iniciais de pasta entre as amostras (1 - 3) e comparados com a amostra (N). Diferentemente, dos perfis apresentados na **Figura 18**, que demonstram semelhança visual quanto ao mesmo requisito para as amostras (4 - 6), porém, quando comparadas à amostra (N) apresentam diferença visual relevante. As diferenças destes e dos demais pontos analisados pelo RVA podem ser melhor visualizados através dos dados obtidos apresentados nas Tabelas 7 e 8.

Tabela 7: Resultados de RVA: (N) amido comercial mandioca; (1, 2, 3) amido de mandioca comercial tratado simultaneamente por 1 hora em luz UV ($\lambda = 256$ nm) e soluções de NaClO 0,1; 0,2 e 0,5 mol.L⁻¹, respectivamente.

Amostras	Temperatura de pasta/°C	Tempo de pico/sec	Viscosidade de pico/cP	Setback/cP	Quebra/cP	Viscosidade final/cP
(N)	66,25±0,07 ^c	5,86±0,01 ^c	3870±0,71 ^d	1274,5±0,71 ^d	2858,5±0,71 ^d	2286,5±0,71 ^d
(1)	71,135±0,02 ^d	6,52±0,01 ^d	1414±0,71 ^a	94,5±0,71 ^c	1006,5±0,71 ^a	502,5±0,71 ^c
(2)	65,83±0,03 ^b	5,08±0,01 ^b	2386±1,41 ^c	- 2,5±0,71 ^a	2394,5±0,71 ^c	- 9,5±0,71 ^a
(3)	64,2±0,14 ^a	4,62±0,01 ^a	1576±0,71 ^b	3,5±0,71 ^b	1594,5±0,71 ^b	- 13,5±0,71 ^b

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

A modificação química oxidativa origina pastas com baixa viscosidade (TAKIZAWA, et al., 2004) dado que pode ser observado nas Tabelas 7 e 8, para os valores obtidos das viscosidades de pico (viscosidade de pico/cP) e final (viscosidade final/cP).

Tabela 8: Resultados de RVA: (N) amido comercial mandioca; (4, 5, 6) amido de mandioca comercial tratado simultaneamente por 1 hora em luz UV ($\lambda = 256$ nm) e soluções de H₂O₂ 0,1; 0,2 e 0,5 mol.L⁻¹, respectivamente.

Amostras	Temperatura de pasta/°C	Viscosidade de pico/cP	Tempo de pico/sec	Setback/cP	Quebra/cP	Viscosidade final/cP
(N)	66,25±0,07 ^b	3870,5±0,71 ^d	5,86±0,01 ^a	1274,5±0,71 ^c	2858,5±0,71 ^d	2286,5±0,71 ^d
(4)	66,35±0,07 ^{ab}	2016,5±0,71 ^c	5,87±0,01 ^a	533,5±0,71 ^b	1266,5±0,70 ^b	1283,5±0,71 ^b
(5)	66,30±0,14 ^{ab}	1886,8±0,71 ^a	5,75±0,07 ^a	410,5±0,71 ^{ab}	1356,5±0,71 ^c	940,5±0,71 ^a
(6)	66,65±0,07 ^{ab}	1960,5±0,71 ^b	5,75±0,07 ^a	581,5±0,71 ^b	1233,5±0,71 ^a	1308,5±0,71 ^c

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

Os dois meios de modificação estudados apresentaram resultados com diferença significativa em todos os parâmetros analisados pelo RVA quando comparado à amostra não modificada (N).

Na modificação realizada via NaClO+UV, destaca-se a grande diminuição dos parâmetros de *Setback* e viscosidade final das amostras (1) a (3), em relação à amostra (N), sendo proporcional ao aumento da concentração do reagente. Já no tratamento via H₂O₂+UV, a diminuição ocorreu de maneira menos intensa, porém foi considerável destacando-se a amostra (5) que apresentou o menor valor. Ocorrência similar foi encontrada em estudo anterior sobre as propriedades do amido de mandioca modificado com diferentes ondas de irradiação UV, para os valores de viscosidade final (VATANASUCHART et al., 2003).

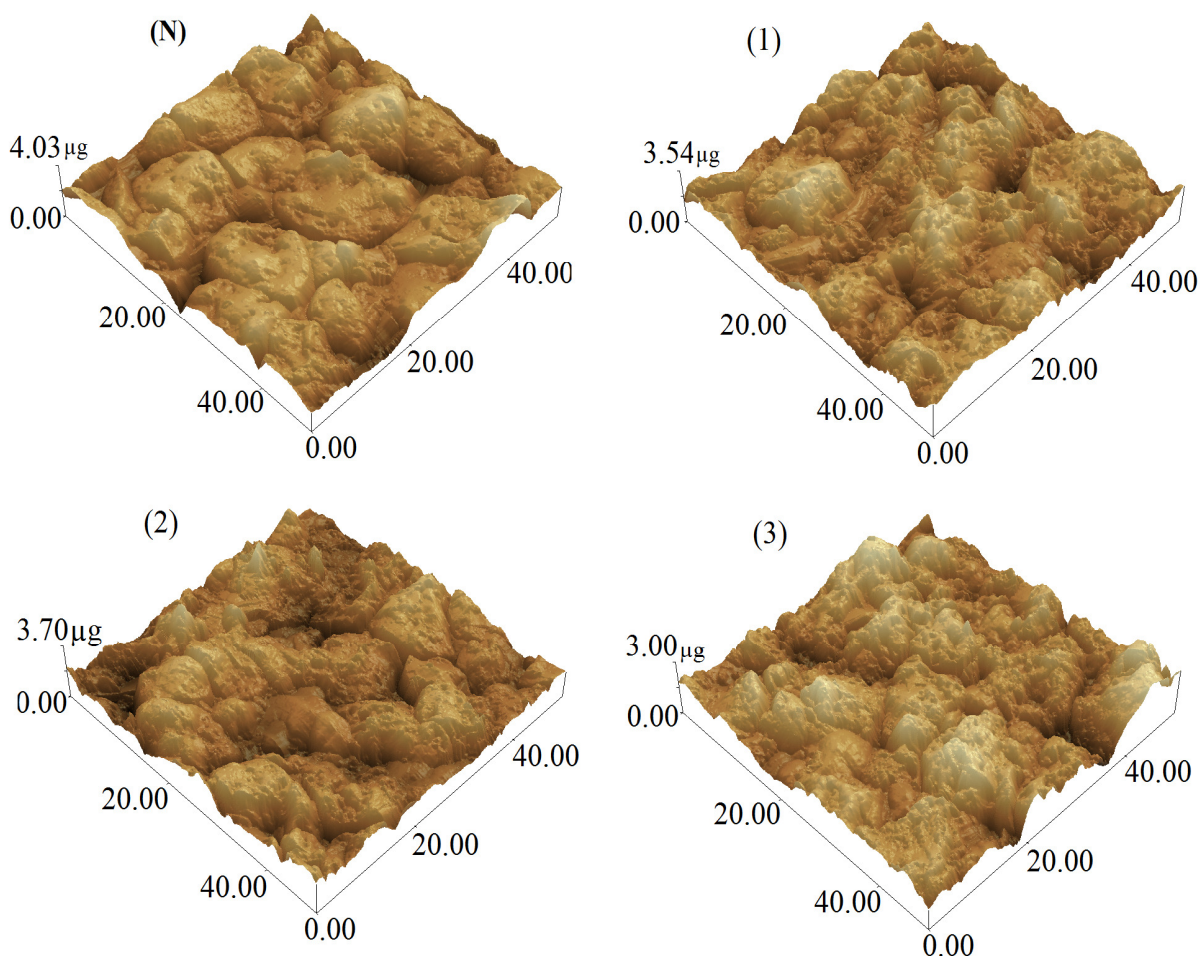
Quando a pasta de amido é aquecida e resfriada, suas moléculas começam a se realinhar, provocando um segundo aumento de viscosidade, este por sua vez, é conhecido como *Setback* ou retrogradação, que pode ser visualizado da mesma maneira nas **Figura 17 e 18**, onde apresenta seu início em torno de 700 *Tempo/sec*, para os amidos modificados via NaClO+UV e em torno de 900 *Tempo/sec*, para os amidos modificados via H₂O₂+UV. Em geral quanto maior for o conteúdo de amilose maior será a retrogradação, assim, maior é a tendência à recristalização (GARRIDO et al., 2012). Para Wurzburg (1986), no estudo sobre amidos modificados, as pastas de amido oxidado não possuem tendência à retrogradação devido à formação de grupos carboxílicos que são volumosos dificultando a interação molecular das cadeias do amido.

6.4 Microscopia de força atômica método não contanto (NC-AFM)

São apresentadas nas **Figuras 19 e 20**, as micrografias dos grânulos de amido das amostras estudadas, obtidas através da microscopia de força atômica pelo método não contato (NC-AFM), a fim de observar alterações superficiais nos grânulos dos amidos das amostras modificadas. A técnica de AFM-NC é considerada uma ferramenta precisa para avaliar a superfície granular e os efeitos induzidos pelos diversos processos aplicados. (QUEVEDO et al., 2009; KERDPIBOON; DEVAHASTIN, 2007).

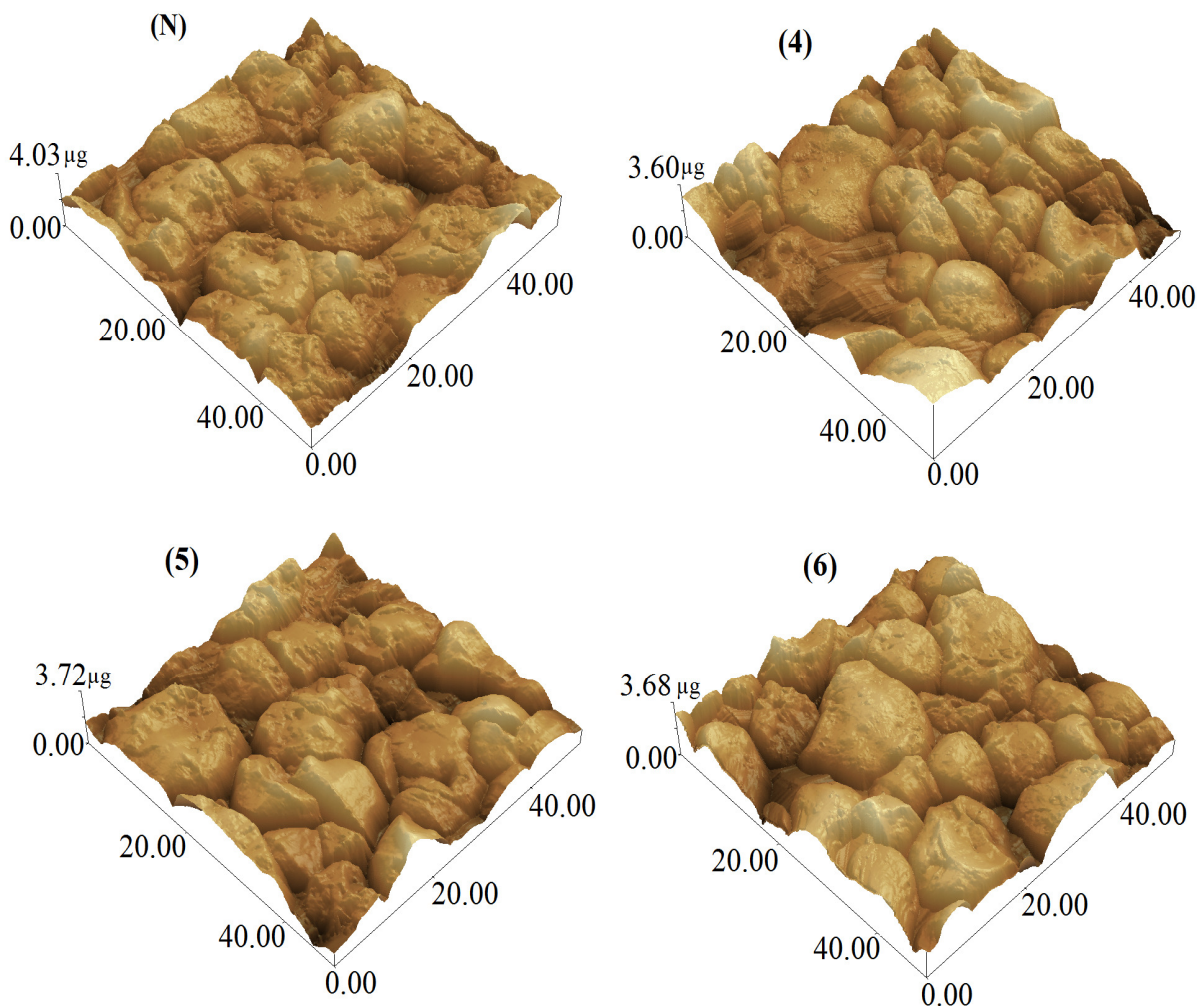
O estudo da configuração da distribuição dos grânulos em amidos, bem como de sua morfologia e particularidades superficiais tem importância para o desenvolvimento de tecnologias de aplicação desses amidos tanto para produtos alimentícios quanto para os demais setores de interesse (ANDRADE et al., 2014).

Figura 19. Micrografias do NC-AFM: (N) amido comercial mandioca; (1, 2, 3) amido de mandioca comercial tratado simultaneamente por 1 hora em luz UV ($\lambda = 256 \text{ nm}$) e soluções de NaClO 0,1; 0,2 e 0,5 mol.L^{-1} , respectivamente.



Na **Figura 19**, pode-se observar diferença visual, no que se refere às imagens dos grânulos de amido de mandioca da amostra (N) não modificado e das imagens das amostras modificadas (1) a (3), quanto ao aumento significativo das depressões e saliências à medida que se aumentou a concentração de NaClO nos tratamentos, demonstrando a ação do mesmo combinado à Luz UV sobre o amido. No trabalho de Barrios et al. (2013), os autores obtiveram imagens semelhantes dos grânulos dos amidos de mandioca modificados e para os oxidados com NaClO, corroborando com as imagens obtidas neste trabalho.

Figura 20. Micrografias do NC-AFM: (N) amido comercial mandioca; (4, 5, 6) amido de mandioca comercial tratado simultaneamente por 1 hora em luz UV ($\lambda = 256 \text{ nm}$) e soluções de H_2O_2 0,1; 0,2 e 0,5 mol.L^{-1} , respectivamente.



Pode-se observar, na **Figura 20**, que o tratamento com H_2O_2 +UV, não alterou significativamente a superfície visual dos grânulos das amostras de amido modificadas em relação à amostra (N) como se obteve com o tratamento via NaClO +UV. Pode-se, desta maneira, atribuir-se ao fato de que o H_2O_2 é um agente oxidante mais brando quando comparado aos resultados obtidos no emprego no NaClO . As alterações às superfícies dos grânulos do amido, provocadas pelo processos de modificação, podem influenciar o comportamento reológico e as propriedades funcionais de seus derivados (HOSENEY, 1994; BARRERA; LEÓN; RIBOTTA, 2012; BARRERA et al., 2013), ressaltando-se deste modo, a importância do estudo empregando-se técnicas de análise por imagens, como a empregada neste trabalho.

Através das imagens obtidas, **Figuras 19 e 20**, calculou-se o diâmetro médio das partículas ($d_a/\mu\text{m}$), e a rugosidade média (r_a/nm) e estão apresentados nas Tabelas 9 e 10.

Tabela 9: Resultados da NC-AFM: (N) amido comercial mandioca; (1, 2, 3) amido de mandioca comercial tratado simultaneamente por 1 hora em luz UV ($\lambda = 256$ nm) e soluções de NaClO 0,1; 0,2 e 0,5 mol.L⁻¹, respectivamente.

Amostras	$d_a/\mu\text{m}$	r_a/nm
(N)	11,34±2,93 ^a	421,31±0,30 ^d
(1)	12,39±5,98 ^b	395,05±0,03 ^c
(2)	11,44±1,72 ^a	279,07±0,03 ^a
(3)	11,88±2,67 ^a	375,14±0,03 ^b

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

Na Tabela 9, pode-se observar que os valores de diâmetro médio dos grânulos ($d_a/\mu\text{m}$) não apresentaram diferença mínima significativa entre as amostras (N), (2) e (3) variando significativamente para amostra (1), resultados semelhantes foram encontrados no trabalho de Defloor, Dehing e Delcour (1998) com amidos de mandioca modificados, e nos trabalhos de Swinkels (1985) e Lorlowhakarn (2006) realizados com amidos nativos de diferentes fontes botânicas. Os valores mais expressivos obtidos para, diâmetro médio ($d_a/\mu\text{m}$) foi apresentado pela amostra (1) pelo maior valor, e para a rugosidade média (r_a/nm) foi apresentado pela amostra (2) pelo menor valor.

Tabela 10: Resultados da NC-AFM: (N) amido comercial mandioca; (4, 5, 6) amido de mandioca comercial tratado simultaneamente por 1 hora em luz UV ($\lambda = 256$ nm) e soluções de H₂O₂ 0,1; 0,2 e 0,5 mol.L⁻¹, respectivamente.

Amostras	$d_a/\mu\text{m}$	r_a/nm
(N)	11,34±2,93 ^d	421,31±0,30 ^d
(4)	7,91±3,09 ^a	517,08±0,09 ^c
(5)	10,05±2,29 ^{cd}	439,83±0,12 ^a
(6)	9,58±2,89 ^b	461,20±0,09 ^b

(*) $d_a/\mu\text{m}$: Diâmetro médio, r_a/nm : Rugosidade média, (**) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Tukey (p<0,05).

Os resultados que podem ser observados na Tabela 10, apresentaram diferença mínima significativa para os valores de diâmetro médio ($d_a/\mu\text{m}$) e rugosidade média (r_a/nm) entre as amostras modificadas e a amostra não modificada, ilustrando de modo mais perceptível do que as imagem captadas na **Figura 20**, as alteração ocorridas devido ao processo de modificação por H₂O₂+UV. Os resultados estão de acordo com a literatura encontrada que, estudou a modificação do amido de mandioca por peróxido de hidrogênio, e relataram que o H₂O₂ modifica ligeiramente os grânulos do amido (COSTA et al., 2011).

6.5 Difractometria de raios X

As **Figuras 21 e 22**, apresentam os difratogramas das amostras estudadas a fim de verificar os picos principais e os graus de cristalinidade relativa das mesmas, calculadas pela Equação 1, ilustrada no subitem 4.2.5 do item Materiais e Métodos deste trabalho.

Figura 21. Difractometria de Raios X: (N) amido comercial mandioca; (1, 2, 3) amido de mandioca comercial tratado simultaneamente por 1 hora em luz UV ($\lambda = 256$ nm) e soluções de NaClO 0,1; 0,2 e 0,5 mol.L⁻¹, respectivamente.

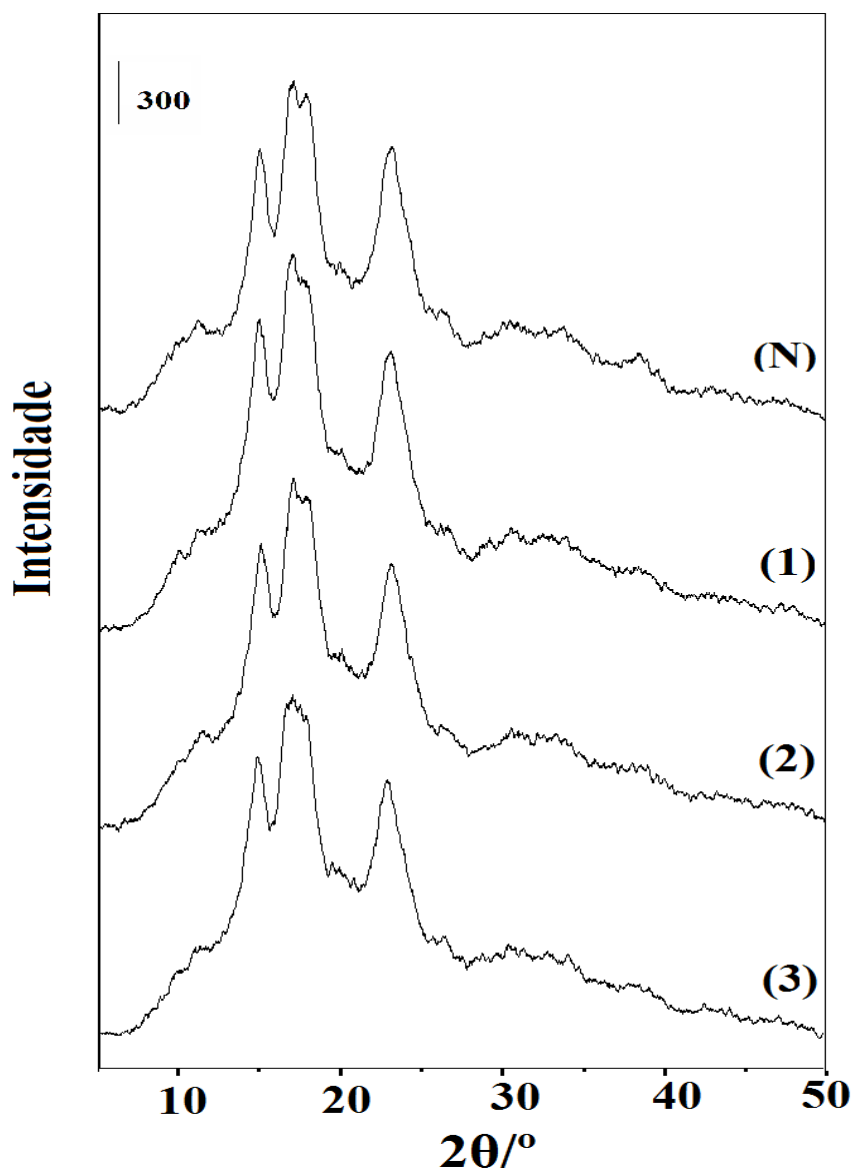
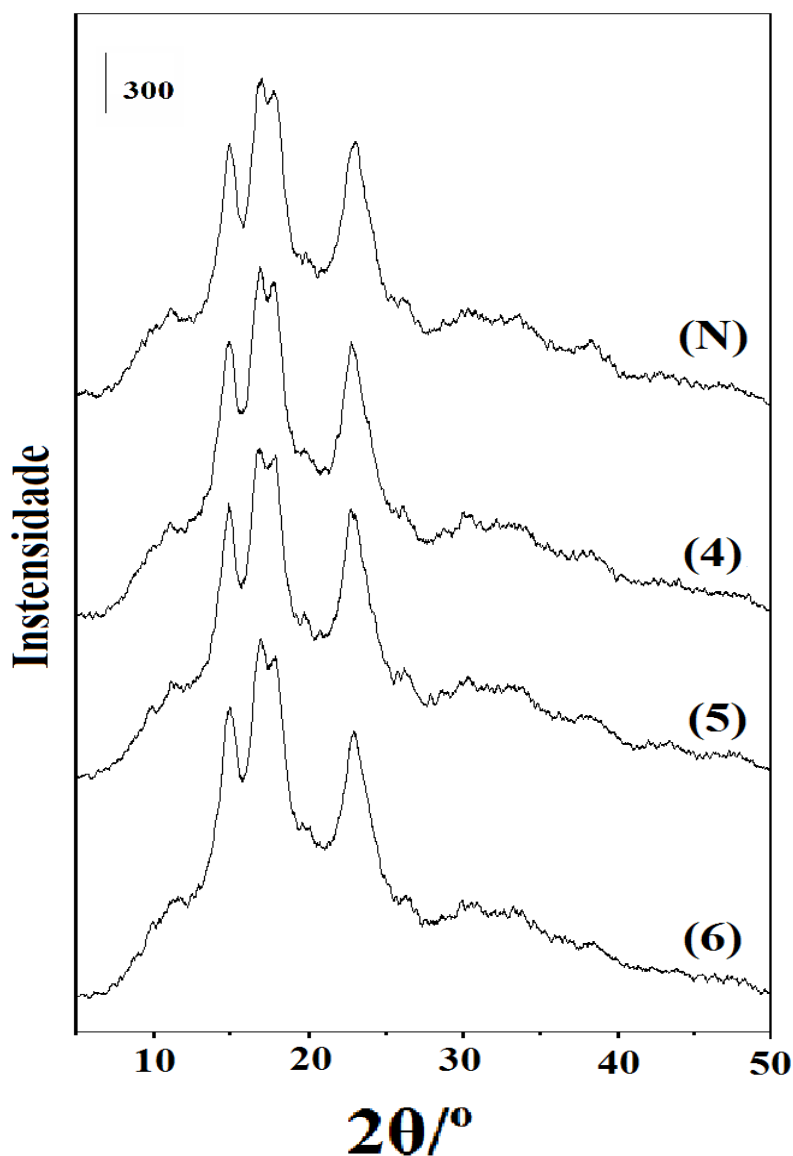


Figura 22. Difratometria de Raios X: (N) amido comercial mandioca; (4, 5, 6) amido de mandioca comercial tratado simultaneamente por 1 hora em luz UV ($\lambda = 256$ nm) e soluções de H_2O_2 0,1; 0,2 e 0,5 mol.L⁻¹, respectivamente.



A partir dos difratogramas apresentados na **Figura 21**, observa-se que as amostras (1), (2) e (3) não diferem entre si e apresentam leve diferença na abertura do pico principal em relação ao difratograma apresentado pela amostra não modificada (N). Da mesma maneira, na **Figura 22**, apresenta-se semelhança entre os difratogramas obtidos pelas amostras modificadas (4), (5) e (6), porém, não diferiram do difratograma apresentado pela amostra (N). Trabalhos anteriores (MARCON et al., 2009; SHIN et al., 2005), sugerem que, de acordo com os picos principais registrados nos difratogramas, os grânulos de amido podem ser classificados como: tipo A, quando os picos principais se apresentam em 15, 17, 18 e 23° em

20°; tipo B, picos em 5,6; 15, 17, 18 e 23° e tipo C, como sendo uma mistura dos tipos A e B com picos em 5,5; 15, 17, 22 e 23°.

Em sua maioria, os amidos derivados de raízes de tuberosas, possuem padrão de difração de raios X do tipo B. Porém, existem algumas exceções, tais como os amidos de batata-doce (*Ipomoea batatas*) (A, C), de mandioca (*Manihot esculenta*) (A, C, CA) e inhame (*Discorea dumetorum*) (A) (HOOVER, 2001). Na literatura os amidos de mandioca são classificados em diversos tipos, Franco e Ciacco (1995) e Lacerda (2006), descrevem o perfil de difração de raios X do amido de mandioca como tipo A, enquanto que Teixeira et al. (2009), classificam como tipo B e Lorenz e Kulp (1982), como tipo C. E ainda, Marcon et al. (2009), encontraram o tipo A para suas amostras, mas cita outros autores que encontraram perfis dos tipos A, B, C, CA e CB. As amostras estudadas apresentaram, de acordo com os difratogramas das **Figuras 21 e 22**, perfis semelhantes ao tipo A.

Os resultados, mostrando a diferença dos tratamentos sobre os grânulos de amido das amostras, medidos pela cristalinidade relativa, são melhores visualizados na Tabela 11.

Tabela 11: Resultados de raios X: (N) amido comercial mandioca; (1, 2, 3) amido de mandioca comercial tratado simultaneamente por 1 hora em luz UV ($\lambda = 256$ nm) e soluções de NaClO 0,1; 0,2 e 0,5 mol.L⁻¹, respectivamente e (4, 5, 6) amido de mandioca comercial tratado simultaneamente por 1 hora em luz UV ($\lambda = 256$ nm) e soluções de H₂O₂ 0,1; 0,2 e 0,5 mol.L⁻¹, respectivamente.

Amostras	Grau Cristalinidade Relativa	Amostras	Grau Cristalinidade Relativa
(N)	24,53±0,30 ^c	(N)	24,53±0,30 ^c
(1)	22,32±0,99 ^b	(4)	20,42±0,50 ^a
(2)	21,43±0,82 ^a	(5)	20,92±0,09 ^a
(3)	21,36±1,24 ^a	(6)	22,17±0,14 ^b

(*) Grau de cristalinidade calculado em porcentagem, (**) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Tukey (p<0,05).

A partir dos difratogramas foi possível determinar a posição dos picos principais e calcular a cristalinidade relativa segundo Beninca et al. (2013) e Colman, Demiate e Schnitzler (2014). Segundo trabalhos anteriores, a região de maior cristalinidade encontra-se onde está maior concentração de moléculas de amilopectina (FRANCO; CIACCO, 1995; LACERDA et al., 2006; BILIADERIS et al., 1992). Podendo-se dizer que, atribui-se ao fato da diminuição ocorrida da cristalinidade relativa das amostras (1) a (3) e (4) a (6), à redução aparente da concentração de moléculas de amilopectina, causada pelos tratamentos de modificação empregados.

6.6 Determinação da cor

Os parâmetros de cor foram determinados e os resultados obtidos são demonstrados nas Tabelas 12 e 13. Dentre os diferentes parâmetros de espectrofotômetros utilização para análise de cor, o que compreende os parâmetros L^* , a^* e b^* são os mais utilizados pois podem ser comparados com a escala de percepção visual humana (AUBERT; GONNET, 1986). Por conseguinte, um dos atributos principais que afetam a percepção dos consumidores quanto à qualidade dos alimentos é a cor (TUBEROSO et al., 2014). A cor é a primeira característica observada e é utilizada como critério de aceitação ou rejeição do produto (LEÓN et al., 2006).

Tabela 12: Parâmetros de cor: (N) amido comercial mandioca; (1, 2, 3) amido de mandioca comercial tratado simultaneamente por 1 hora em luz UV ($\lambda = 256$ nm) e soluções de NaClO 0,1; 0,2 e 0,5 mol.L⁻¹, respectivamente.

Amostras	L^*	a^*	b^*
(N)	98,71±0,21 ^b	- 0,10±0,02 ^b	1,79±0,10 ^a
(1)	99,45±0,19 ^a	-0,03±0,01 ^a	0,82±0,13 ^c
(2)	98,38±0,14 ^c	- 0,08±0,02 ^b	1,51±0,14 ^b
(3)	99,01±0,07 ^b	- 0,29±0,01 ^c	1,64±0,10 ^b

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

Os valores observados no parâmetro L^* (tendência para o branco), apresentados na Tabela 12, aumentaram ligeiramente para as amostras modificadas (1) e (3), estes podem ser atribuído à ação do NaClO, o qual é tradicionalmente utilizado pela indústria como um forte agente branqueador (BENINCA et al., 2012). Esta ação de branqueamento pode ser observada, da mesma maneira, pelos valores obtido no parâmetro b^* (tendência ao amarelo) que reduziu significativamente para a amostra (1). Os valores de a^* (negativo tendência ao verde), das amostras modificadas, apresentam-se menores que zero, portanto, não se percebe diferença visual da coloração entre as amostras, porém apresentaram resultados diferentes significativamente do resultado obtido pela amostra não modificada (N).

Tabela 13: Parâmetros de cor: (N) amido comercial mandioca; (4, 5, 6) amido de mandioca comercial tratado simultaneamente por 1 hora em luz UV ($\lambda = 256$ nm) e soluções de H_2O_2 0,1; 0,2 e 0,5 mol.L⁻¹, respectivamente.

Amostras	L*	a*	b*
(N)	98,71±0,21 ^{bc}	- 0,10±0,02 ^b	1,79±0,10 ^a
(4)	97,79±0,37 ^c	- 0,04±0,01 ^c	1,47±0,09 ^b
(5)	98,03±0,32 ^{bc}	- 0,04±0,02 ^c	1,43±0,10 ^b
(6)	98,37±0,21 ^{ab}	- 0,01±0,01 ^a	1,52±0,07 ^c

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

De modo oposto ao efeito induzido, apresentado na Tabela 12, pela modificação realizada com NaClO+UV, a modificação com H_2O_2 +UV, não apresentou a mesma ação, mesmo que branda, de branqueamento, observado pelo resultados apresentados na Tabela 13, dos parâmetros **L*** e **b*** das amostras (4) a (6) em relação a amostra (N). Porém, verifica-se que o reagente pode ter induzido à diminuição da tendência à coloração verde **a***, diferenciando-se significativamente da amostra (N), destacando-se a amostra (6) tratada com a solução mais concentrada e que obteve o menor valor. A partir dos resultados obtidos pelas amostras modificadas, pode-se dizer que o H_2O_2 não possui o mesmo poder de branqueamento do NaClO.

7. CONCLUSÃO

As modificações oxidativas realizadas com soluções de diferentes concentrações de NaClO e H₂O₂, aplicadas simultaneamente a exposição de uma hora às irradiações da Luz Ultravioleta, promoveram alterações das propriedades gerais do amido de mandioca.

As curvas TG/DTG demonstraram um aumento na estabilidade térmica das amostras modificadas (2), (4) e (6), e alteração dos valores de decomposição, apresentando temperaturas menores para as amostras tratadas por NaClO+UV e temperaturas ligeiramente maiores para as amostras tratadas por H₂O₂+UV, exceto para a amostra (4).

Os perfis das curvas DSC demonstraram que as temperaturas de pico de gelatinização ocorreram entre 65 - 70 °C, para as amostras tratadas com NaClO+UV, e que não ocorreram alterações representativas para o mesmo parâmetro nos resultados das amostras modificadas com H₂O₂+UV. Da mesma forma, apresentaram que as entalpias (ΔH_{gel}) das amostras tratadas com NaClO+UV diminuíram seus valores expressivamente, porém, que o mesmo não ocorreu para as amostras tratadas com H₂O₂+UV apresentando um aumento para a amostra (6).

Os valores obtidos para o parâmetro de *Setback*, analisado pelo RVA, apresentou diminuição da tendência à retrogradação para as amostras modificadas pelos dois tratamentos, ressaltando-se que os resultados mais expressivos foram demonstrados pelas amostras modificadas com NaClO+UV.

Os diâmetros médios dos grânulos das amostras de amido modificadas com NaClO+UV sofreram leve alteração. As alterações expressivas para este parâmetro analisado pela NC-AFM, foram demonstrados pelas amostras modificadas com H₂O₂+UV variando de 7,91 a 10,05 μm .

Pela técnica de raios X, verificou-se que a cristalinidade relativa diminuiu para as amostras tratadas pelos dois processos de modificação.

A colorimetria com o espectrofotômetro de reflectância, avaliando os parâmetros de cor L*, a* e b*, demonstrou a ação de branqueamento do NaClO pelos resultados obtidos (L* e b*), e diminuição da tendência a cor verde (a*) induzida pela modificação por H₂O₂.

REFERÊNCIAS

- AGGARWAL, P.; DOLLIMORE, D. A thermal analysis investigation of partially hydrolyzed starch. **Thermochimica Acta**, v. 319, p. 17-25, 1998.
- ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B., BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilo minerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, p. 34-37, 2002.
- ALBERTON, C.; COLMAN, T. A.; SOUZA, J. A; OLIVEIRA, C. S.; ANDRADE, M. M. P.; SCHNITZLER, E. Thermal analysis, rheology, X-Ray diffractometry and Atomic Force microscopy in the evaluation of binary mixtures of "starches hydrocolloids". **Journal of Microbiology, Biotecnology and Food Science**, v. 3, p. 305-309, 2014.
- ANDRADE, M. M. P.; OLIVEIRA, C. S.; COLMAN, T. A. D.; COSTA, F. J. O G.; SCHNITZLER, E. Effects of heat-moisture treatment on organic cassava starch. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, p. 2115-2122, 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE AMIDO DE MANDIOCA. **Produção brasileira de amido de mandioca**. 2009. Disponível em: <http://www.abam.com.br/includes/index.php?link_include=menu2/prod_bra_90_09.php&menu=2&item=2>. Acesso em: 13 maio 2013.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE AMIDO DE MANDIOCA. **Exportação: fécula 'in natura'**. 2010. Disponível em: <http://www.abam.com.br/includes/index.php?link_include=menu2/exportacao_fecula.php&menu=2&item=4>. Acesso em: 13 maio 2013.
- AUBERT, S.; GONNET, M. Colour grading of honey. **Apiacta**, v. 4, 1986.
- BARRERA, G. N.; LEÓN, A. E.; RIBOTTA, P. D. Effect of damaged starch on wheat starch thermal behavior. **Starch/Stärke**, v. 64, p. 786–793, 2012.
- BARRERA, G. N.; BUSTOS, M. C.; ITURRIAGA, L.; FLORES, S. K.; LEÓN, A. E.; RIBOTTA, P. D. Effect of damaged starch on the rheological properties of wheat starch suspensions. **Journal of Food Engineering**, v. 116, p. 233–239, 2013.
- BARRIOS, S. E.; GIAMMANCO, G.; CONTRERAS, J. M.; LAREDO, E.; LÓPEZ-CARRASQUERO, F. Characterization of esterified cassava starch with long alkyl side chains and different substitution degrees. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 59, p. 384-390, 2013.
- BENINCA, C.; COLMAN, T. A. D.; LACERDA, L. G.; FILHO, M. A. S. C.; BANNACH, G.; SCHNITZLER, E. The thermal , rheological and structural properties of cassava starch granules modified with hydrochloric acid at different temperatures. **Thermochimica Acta**, v. 552, p. 65– 69, 2013.
- BEMILLER, J.N. Starch modification: challenges and prospects. **Starch/Stärke**, v. 49, p 31-127, 1997.

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

BERTOLINI, A. C.; MESTRES, C.; COLONNA, P. Rheological properties of acidified and UV irradiated starches. **Starch/Stärke**, v. 52, p. 340–344, 2001.

BILIADERIS, C.G. The structure and interactions of starch with food constituents. **Canadian Journal of Physiology and Pharmacology**, v. 69, p. 60-78, 1991.

BILIADERIS, C. G. Structures and phase transitions of starch in food systems. **Food Technology**, v.46, p. 98-109, 1992.

BLENNOW, A. Starch molecular structure and phosphorylation investigated by a combined chromatographic and chemometric approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 41, p. 163-174, 2000.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Guia de controle de qualidade de produtos cosméticos**. 2ª edição, revista – Brasília : Anvisa, 2008. Disponível em: < http://www.anvisa.gov.br/cosmeticos/material/guia_cosmetico.pdf>. Acessado em: 19 junho 2013.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução - CNNPA nº 12 de 1978**. Normas Técnicas Especiais relativas a alimentos (e bebidas). São Paulo, SP. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect>>. Acessado em: 11 de março 2014.

CARDENAS, O. S.; BUCKLE, T. S. Sour cassava starch production: A preliminary study. **Journal of Food Science**, v. 45, p. 1509–1528, 1980.

CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA. **Produção de fécula em 2010 é a menor desde 2005; valor da produção é o maior desde 2004**. Piracicaba: ESALQ/USP, 2011. Disponível em: <www.cepea.esalq.usp.br/pdf/Cepea>. Acesso em: 15 abril 2013.

CEREDA, M. P. (org.). **Propriedades gerais de amido**. (Série: Culturas de tuberosas amiláceas latino-americanas, v. 1), São Paulo, Fundação Cargill, v. 1, cap. 8, p. 221, 2001.

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

CHEN, J.; JANE, J. Properties of Granular Cold-Water-Soluble Starches Prepared by Alcoholic-Alkaline Treatments. **Cereal Chemistry**, v. 71, p. 623-626, 1994.

COLMAN, T. A. D.; DEMIATE, I.M.; SCHNITZLER, E. The effect of microwave radiation on some thermal, rheological and structural properties of cassava starch. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, p. 2245-2252, 2014.

COLORIMETRIA. Website, disponível em: <www.quimanil.com.br/empresa/informacoes_detalhe.php?id=7>. Acessado em 19 de julho de 2014.

COSTA, F. J. O. G.; ALMEIDA, R. R.; LACERDA, L. G.; FILHO, M. A. S. C.; BANNACH, G.; SCHNITZLER, E. Thermal analytical study of native cassava starch and treated with hydrogen peroxide. **Alimentos e Nutrição Araraquara**, v. 22, p. 7-15, 2011.

COSTA, F. J. O. G.; LEIVAS, C. L.; WASZCZYNSKYJ, N.; GODOI, R. C. B.; HELM, C. V.; COLMAN, T. A. D.; SCHNITZLER, E. Characterization of native starches of seeds of *Araucaria angustifolia* from four germplasm collections. **Thermochimica Acta**, v. 565, p. 172-177, 2013.

DA RROZ, A. L.; CARVALHO, A. J. F.; MORAIS, L. C.; CURVELO, A. A. S. **Amido mandioca**. EMBRAPA. 2004. Disponível em: <www.cnpmf.embrapa.br/mandioca.htm>. Acessado em 19 de julho de 2014.

DAIUTO, E. R.; CEREDA, M. P. Características físicas e avaliação energética de géis de fécula de tuberosas submetidos ao estresse de esterilização. **Engenharia Agrícola**, v. 21, p. 45-60, 2006.

DANIELS, D. R.; DONALD, A. M. Soft Material Characterization of the Lamellar Properties of Starch: Smectic Side-Chain Liquid-Crystalline Polymeric Approach. **Macromolecules**, v. 37, p. 1312-1318, 2004.

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

DEMIATE, I. M.; BARANA, A. C.; CEREDA, M. P.; WOSIACKI, G. Organic acid profile of commercial sour cassava. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 19, p. 131-135, 1999.

DEMIATE, I. M.; KOTOVICZ, V. Cassava starch in the Brazilian food industry. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 31, p. 388-397, 2011.

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

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

ELIASSEN, A.C.; GUDMUNDSSON, M. **Starch**: physicochemical and functional aspects. *Carbohydrates in Food*, 2 ed., cap. 10, p. 391-469, 2006.

FALADE, K.O.; KOLAWOLE, T. A. Effect of c-irradiation on colour, functional and physicochemical properties of pearl millet [*Pennisetum glaucum* (L) R. Br.] cultivars. **Food Bioprocess and Technology**, 2012. DOI:10.1007/s11947-012-0981-8.

FELIPE, F.I.; ALVES, L.R.A. Produção é a menor em 7 anos, mas valor bruto da produção é o 2º maior da história. **Revista da ABAM**, ano II, n. 9. 2012. Disponível em: <<http://www.abam.com.br/revista/revista9/amidomovimentou.php>> Acesso em: 14 abril 2013.

FIEDOROWICZ, M.; TOMASIK, P.; SANGGUAN, Y.; SEUNG-TAIK, L. Molecular distribution and pasting properties of UV-Irradiated corn starches. **Starch/Starke**, v. 51, p. 126-131, 1999.

FRANCO, C. M. L.; CIACCO, C. F. Efeito do tratamento térmico com baixa umidade sobre as propriedades físico-químicas de amostras comerciais de amidos de milho e mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 15, n. 2, p. 112-117, 1995.

FREDRIKSSON, H.; SILVERIO, J.; ANDERSSON, R.; ELIASSON, A. C.; AMAN, P. The influence of amylose and amylopectin characteristics on gelatinization and retrogradation properties of different starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 35, p. 119-134, 1998.

GALLANT, D. J.; BOUCHET, B.; BULÉON, A.; PÉREZ, S. Physical characteristics of starch granules and susceptibility to enzymatic degradation. **European Journal of Clinical Nutrition**, v. 46, p. 3-16, 1992.

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

GARCIA, V.; COLONNA, P.; BOUCHET, B.; GALLANT, D. J. Structural changes of cassava starch granules after heating at intermediate water contents. **Starch/Stärke**, v. 49, p. 171-179, 1997.

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

GHOLAP, A. V.; MARONDEZE, L. H.; TOMASIK, P. Dextrinization of starch with nitrogen laser. **Starch**, v. 45, p. 430-432, 1993.

GIOLITO, I.; IONASHIRO, M. A nomenclatura em análise térmica – Parte II. **Cerâmica**, v. 225, 1988.

GOMES, A. M. M.; SILVA, L. P.; SOARES, S. A.; SILVA, C. M. E.; GALÃO, M. I.; GERMANI, R.; RICARDO, N. M. P. S. Isolation and physico-chemical and rheological characterisation of the brazilian jalap starch (*Operculina tuberosa* Meisn). **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 885-890, 2009.

HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M. P.; SARMENTO, S. B. S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca Physical characteristics of cassava modified starch films. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, p. 231-240, 2008.

HOSENEY, R. C. **Principles of cereal science and technology**. American Association of Cereal Chemistry, Inc, St. Paul, MN, USA, p. 125-145, 1994.

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

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

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Levantamento sistemático da produção agrícola**. 2010. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores>>. Acesso em: 15 abril 2013.

JAILLAIS, B.; OTTENHOF, M. A.; FARHAT, I. A.; RUTLEDGE, D. N. Outer-product analysis (OPA) using PLS regression to study the retrogradation of starch. **Vibrational Spectroscopy**, v. 40, p. 10-19, 2006.

JUSZCZAK, L.; FORTUNA, T.; KROK, F. Non-contact atomic force microscopy of starch granules surface. Part I. Potato and tapioca starches. **Starch/Stärke**, v. 55, p. 1-7, 2003.

KARAPANTSIOS, T.D., SAKONIDOU, E.P., RAPHAELIDES, S. N. Water dispersion kinetics during starch gelatinisation. **Carbohydrate Polymers**, v. 49, p. 479-490. 2002.

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

KARIM, A.A.; NADIHA, M.Z.; CHEN, F.K.; PHUAH, Y.P.; CHUI, Y.M.; FAZILAH, A. Pasting and retrogradation properties of alkali-treated sago starch. **Food Hydrocolloids**, v. 22, p.1044-1053, 2008.

KERDPIBOON, S; DEVAHASTIN, S. Fractal characterization of some physical properties of a food product under various drying conditions. **Drying Technology**, v. 25, p. 135-146, 2007.

KLEIN, B; VANIER, N. L.; MOOMAND, K.; PINTO, V. Z.; COLUSSI, R.; ZAVAREZE, E. R.; DIAS, A. R. G. Ozone oxidation of cassava starch in aqueous solutions at different pH. **Food Chemistry**, v. 155, p. 167-173, 2014.

KONOO, S. The emulsification ability of oxidized tapioca starches with sodium hypochlorite. **Journal of the Japanese Society for Food Science and Technology**, v. 43, p. 880-886, 1996

KOKSEL, H.; MASETCIOGLU, T.; KAHRAMAN, K.; OZTURK, S.; BASMAN, A. Improving effect of lyophilization on functional properties of resistant starch preparations formed by acid hydrolysis and heat treatment. **Journal of Cereal Science**, v.47, p. 275-282, 2008.

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

LACERDA, L. G. **Uso de técnicas termoanalíticas na caracterização da hidrólise enzimática parcial de amidos de matérias-primas tropicais**. 2006. 81 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) Universidade Estadual de Ponta Grossa, Paraná. 2006.

LAGARRIGUE, S.; ALVAREZ, G.; CUVELIER, G.; FLICK, D. Swelling kinetics of waxy maize and maize starches at high temperatures and heating rates. **Carbohydrate Polymers**, v.73, p. 148-155, 2008.

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

LEIVAS, C. L.; COSTA, F. J. O. G.; ALMEIDA, R. R.; FREITAS, R. J. S.; STERTZ, S. C.; SCHNITZLER, E. Structural characteristics, physico-chemical, thermal and pasting properties of potato (*Solanum tuberosum*, L.) flour: study of different cultivars and granulometries. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 111, p. 2211-2216, 2013.

LEÓN, K.; MERY, D.; PEDRESCHI, F.; LEÓN, J. Color measurement in L^* , a^* , b^* units from RGB digital images. **Food Research International**, v. 39, p. 1084-1091, 2006.

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

LELOUP, V.M.; COLONNA, P.; RING, S.G.; ROBERTS, K.; WELLS, B., Microstructure of amylose gels. **Carbohydrate Polymers**, v. 18, p. 189-196, 1992.

LIU, Q. Starch Modifications and Applications. In: CUI, S. W (Ed.). **Food Carbohydrates: Chemistry, Physical Properties, and Applications**. CRC Press, cap. 8, p. 357-406, 2005.

LORENZ, K.; KULP, K. Cereal and root starch modification by heat-moisture treatment. i. physico-chemical properties. **Starch/Stärke**, v. 34, p. 50-54, 1982.

LORLOWHAKARN, K.; NAIVIKUL, O. Modification of rice flour by heat moisture treatment (HMT) to produce rice noodles. **Kasetsart Journal (Nat Sci)**, v. 40, p. 135-43, 2006.

MARCON, M. J. A.; KURTZ, D. J.; RAGUZZONI, J. C.; DELGADILLO, I.; MARASCHIN, M.; SOLDI, V.; REGINATTO, V.; AMANTE, E. R. Expansion properties of sour cassava starch (*polvilho azedo*): variables related to its practical application in bakery. **Starch/Stärke**, v. 61, n. 2, p. 716-726, 2009.

MARQUES, P. T.; LIMA, A. M. F.; BIANCO, G.; LAURINDO, J. B.; BORSALI, R.; LE MEINS, J. F.; SOLDI, V. Thermal properties and stability of cassava starch films cross-linked with teraethylene glycol diacrylate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 726-732, 2006.

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

MENDEZ-MONTEALVO, G.; SANCHEZ-RIVERA, M. M.; PAREDES-LOPEZ, O.; BELLO-PEREZ, L. A. Thermal and rheological properties of nixtamalized maize starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 40, p. 59-63, 2006.

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

MILES, M. J.; MORRIS, V.J.; ORFORD, P. D.; RING, S. G. The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. **Carbohydrate Research**, v. 135, p. 271-281, 1985.

MONDRAGÓN, M.; BELLO-PERÉZ, L. A.; AGAMA, E.; MELO, A.; BETANCURANCONA, D.; PENÁ, J. L. Effect of nixtamalization on the modification of the crystalline structure of maize starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 55, p. 411–418, 2004.

MONTENEGRO, F. M.; GOMES, C. R. R.; VICENTE, C. A.; COLLARES, F. P. Q.; STEEL, C. J. Biscoitos de polvilho azedo enriquecidos com fibras solúveis e insolúveis. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, p. 184-191, 2008.

MUNHOZ, M. P.; WEBER, F. H.; CHANG, Y. K. Influencia de hidrocoloides na textura de gel de amido de milho. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, p. 403- 406, 2004.

OGUNSANWO, B.M.; ADEBOWALE, K.O.; BARBA, L.L.; ILO, N.S.; LAWAL, O.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.

PARKER, R.; RING, S.G. Aspects of the physical chemistry of starch. **Journal of Cereal Science**, v. 34, p. 1-17, 2001.

PATEL, B. K.; SEETHARAMAN, K. Effect of heating rate at different moisture contents on starch retrogradation and starch–water interactions during gelatinization. **Starch/Stärke**, v. 62, p. 538-546, 2010.

PENG, L.; ZHONGDONG, L.; KENNEDY, J.F. The study of starch nano-unit chains in the gelatinization process. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, p. 360 - 366, 2007.

PERONI, F.H.G.; ROCHA, T.S.; FRANCO, C.M.L. Some Structural and Physicochemical Characteristics of Tuber and Root Starches. **Food Science and Technology International**, v. 12, p. 505-513, 2006.

PLATA-OVIEDO, M.; CAMARGO, C. Effect of acid treatments and drying processes on physico-chemical and functional properties of cassava starch. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 77, p. 103–108, 1998.

QUEVEDO, R.; JARAMILLO, M.; DÍASZ, O.; PEDRESCHI, F.; AGUILERA, J. M. Quantification of enzymatic browning in apple slices applying the fractal texture fourier image. **Journal on Food Engineering**, v. 95, p. 285-290, 2009.

RIBEIRO, E.P.; SERAVALLI, E.A.G. **Química de alimentos**. 2a. Ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2007. 184 p.

SAIBENE, D.; SEETHARAMAN, K. Use of Iodine as a Tool to Understand Wheat Starch Pasting Properties. **Starch/Stärke**, v. 60, p. 1-7, 2008.

SAMPAIO, A. O.; FERREIRA FILHO, J.; ALMEIDA, P. A. de. Cultivo consorciado de mandioca para alimentação animal. **Revista Brasileira de Mandioca**, v.13, p. 89-98, 1994.

SÁNCHEZ-RIVERA, M.M.; GARCÍA-SUÁREZ, F.J.L.; VELÁZQUEZ DEL VALLE, M.; GUTIERREZ-MERAZ, F.; BELLO-PÉREZ, L.A. Partial characterization of banana starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. **Carbohydrate Polymers**, v.62, p. 50 - 56, 2005.

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

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

SANTOS, T. P. R. **Produção de amido modificado de mandioca com propriedade de expansão**. 2012. 95 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Estadual de São Paulo, Botucatu, 2012.

SERRANO, P. DE O.; FRANCO, C. M. L. Modificação Hidrotérmica (“ Annealing ”) e Hidrólise Enzimática do Amido de Mandioca. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 8, n. 3, p. 220–232, 2005.

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

SHIN, S. I.; KIM, H. J.; HA, H. J.; LEE, S. H.; MOON, T. W. Effect of hydrothermal treatment on formation and structural characteristics of slowly digestible non-pasted granular sweet potato starch. **Starch/Stärke**, v. 57, n. 9, p. 421-430, 2005.

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

SILVA, G. O.; TAKIZAWA, F. F.; PEDROSO, R. A.; FRANCO, C. M. L.; LEONEL, SARMENTO, M.; S. B. S.; DEMIATE,I. M. Características físico-químicas de amidos modificados de grau alimentício comercializados no Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, p. 188-197, 2006.

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

SONG, Y.; JANE, J. Characterization of barley starches of waxy, normal, and high amylose varieties. **Carbohydrate Polymers**, v. 41, p. 365-377, 2000.

SOROKIN, A.B.; KACHKAROVA-SOROKINA, S.L.; DONZÉ,C.; PINEL,C.; PGALLEZOT, P. From native starch to hydrophilic and hydrophobic products: a catalytic approach. **Topics Catal**, v. 27, p. 67–76, 2004.

SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Investigação dos Processos de Gelatinização e Extrusão de Amido de Milho. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, p. 24-30, 2000.

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

SWINKELS J. J. M. Composition and properties of commercial native starches. **Starch/Stärke**, v. 37, p. 1-5, 1985.

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.

TEIXEIRA et al. Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. **Carbohydrate polymers**, v.78, p. 422-431, 2009.

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

TOMASICK, P.; ZARANYIKA, M. F. **Nonconventional methods on modification of starch**. In Advances in carbohydrates chemistry and biochemistry, Advances in carbohydrates chemistry and biochemistry. London: Academic Press, 1995. p. 243-320.

TSAL, M.L.; LI, C.F.; LII, C.Y. Effects of granular structures on the pasting behaviors of starches. **Cereal Chemistry**, v.74, p. 750-757, 1997.

TUBEROSO, C. I. G.; JERKOVIC, I.; SARAIS, G.; CONGIU, F.; MARIJANOVIC, Z.; KUS, P. M. Color evaluation of seventeen European unifloral honey types by means of spectrophotometrically determined CIE. **Food Chemistry**, v. 145, p. 284-291, 2014.

TÜSKE, Z.; LÁSZLÓ, K.; PINTYE-HÓDI, K. Connection Between Surface Properties, Specific Surface Area and Component Distribution of Binary Mixtures of Corn Starch and Metronidazole **Starch/Stärke**, v. 59, p. 510-512, 2007.

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

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

VATANASUCHART, N.; NAIVIKUL, O.; CHAROENREIN, S.; SRIROTH, K. Molecular properties of cassava starch modified with different UV irradiations to enhance baking expansion. **Carbohydrate Polymers**, v. 61, p. 80 - 87, 2005.

VIEIRA, F. **Efeito do tratamento com calor e baixa umidade sobre as características físicas e funcionais dos amidos de mandioca-salsa, de batata doce e de gengibre**. 2004, 123 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2004.

WANG, Y.; WANG, L. Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. **Carbohydrate Polymers**, v. 52, p. 207-215, 2003.

WEBER, F. H.; COLLARES-QUEIROZ F. P.; CHANG, Y. K. Caracterização físicoquímica, reológica, morfológica e térmica dos amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, p. 748-753, 2009.

WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N. **Carbohydrate Chemistry for Food Scientists**. St. Paul: Eagan Press, 1997, p. 117-151.

WURZBURG, O. B. **Modified starches: properties and uses**. Boca Raton: CRC Press, 1986. 277 p.

ZAMBRANO, F.; CAMARGO, C. R. O.; TAVARES, D. Amido de Mandioca Modificado Comparado com Substitutos de Gordura Comerciais. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 4, p. 155-161, 2001.

ZHANG, S.D., ZHANG, Y.R., ZHU, J., WANG, X.L., YANG, K.K., & WANG, Y.Z. Modified corn starches with improved comprehensive properties for preparing thermoplastics. **Starch/Stärke**, v. 59, p. 598- 604, 2007.