

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

CLEOCI BENINCA

**EMPREGO DE TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS NA
ANÁLISE DE AMIDOS NATIVOS E QUIMICAMENTE
MODIFICADOS DE DIFERENTES FONTES BOTÂNICAS**

Ponta Grossa
2008

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Processos Técnicos BICEN/UEPG

B467e Beninca, Cleoci
Emprego de técnicas termoanalíticas na análise de amidos nativos e quimicamente modificados de diferentes fontes botânicas. / Cleoci Beninca. Ponta Grossa, 2008
74f.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Orientador: Prof. Dr. Egon Schnitzler

1. Amido modificado. 2. Análise térmica. 3. Microscopia óptica.
. 4. Difractometria de raios X . I. Schnitzler, Egon. II. T.

CDD : 664.2

CLEOCI BENINCA

**Emprego de técnicas termoanalíticas na análise de amidos
nativos e quimicamente modificados de diferentes fontes
botânicas**

Dissertação apresentada como um dos
requisitos para obtenção do título de mestre
em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Egon Schnitzler

PONTA GROSSA

2008

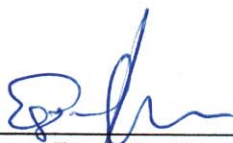
TERMO DE APROVAÇÃO

CLEOCI BENINCA

EMPREGO DE TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS NA ANÁLISE DE AMIDOS NATIVOS E QUIMICAMENTE MODIFICADOS DE DIFERENTES FONTES BOTÂNICAS

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

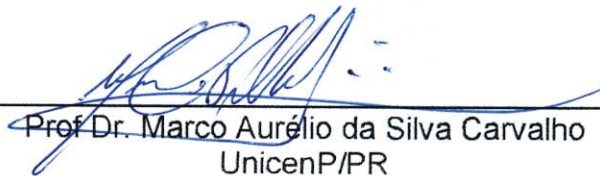
Ponta Grossa, 14 de Fevereiro de 2008.



Prof. Dr. Egon Schnitzler
UEPG/PR



Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate
UEPG/PR



Prof. Dr. Marco Aurélio da Silva Carvalho
UnicenP/PR

Ponta Grossa
2008

A Deus, Pai, criador de tudo,
orientador de minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado a oportunidade de viver, de errar e aprender, e a graça de “cair um milhão de vezes e poder levantar um milhão e uma”. Por ter me mostrado o caminho da verdade e ter me dado a luz necessária para entender os processos e as etapas da minha vida.

A Deus, por ter me gerado através das pessoas a quem eu mais amo, meus pais Edinarte e Izoneite, e por ter me colocado ao lado do meu querido irmão Ricardo.

A Deus, por ter me dado a graça de conhecer pessoas maravilhosas que me conduziram e apoiaram durante esta etapa e que serão lembrados pra sempre em minhas orações. São elas:

- Prof. Dr. Egon Schnitzler – um exemplo de humildade. Pela companhia desde 2002, quando fui sua aluna e após ingressei na Iniciação Científica. Me ensinou sobre química e análise térmica mas, na sua simplicidade e sinceridade, me ensinou muito mais sobre a vida.

- Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate – um grande conhecedor. Pelas informações que soube transmitir e por ter se dedicado na melhoria contínua deste trabalho.

- Prof. Dr. Elias Yuki Ionashiro – por ter embarcado conosco neste trabalho e por ter sido meu amigo e aconselhador durante e após o período em que escrevi esta dissertação.

- Prof. Dr. Marco Aurélio da Silva Carvalho Filho e equipe UnicenP (Tiago Silvestro Bocalon e Karla Preussler) – pela oportunidade de ter aprendido sobre análise térmica e microscopia óptica e por poder realizar os experimentos.

- Luiz Gustavo Lacerda – pelo apoio, pelo incentivo, pelas palavras e pelas inúmeras vezes em que nunca se recusou a ajudar, a quem quer que fosse.

- Lucia Helena Garrido, Marina Caldeira Tolentino e Débora Maria Borsato – minhas fiéis e eternas amigas. Exemplo de amor, dedicação, fidelidade e doação.

- Daniela Aparecida Fritzen e Almir D. Silveira – por terem dividido comigo grande parte de seus tempos e por terem me dado suporte nesta jornada.

- Emerson, Maria Janete e Mônica Euzébio de Oliveira – pelas inúmeras vezes em que me apoiaram e alegraram os meus dias.

- Pe. Agostinho A. Rutkoski e ao futuro Diácono Luiz Petit Ciola – meus mestres. Por serem quem são (e ponto final).

- Aos alunos, professores e apoiadores do Grupo de Estudos Pré-vestibular São José – por terem me dado a oportunidade de “aprender sempre, aprender ensinando, aprender enquanto viver”.

- A todos que pagam os seus impostos possibilitando que o Governo - neste caso o Ministério da Educação (MEC) através da CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) - possa oferecer melhorias à pós-graduação brasileira através da formação de recursos humanos por meio de concessão de bolsas de estudo.

**“Formar seres com conhecimento e, acima de tudo,
seres humanos”.**

(VI Congresso Diocesano de Educação - A.E.C PONTA GROSSA, jul 2007)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	0
2	OBJETIVOS	16
2.1	OBJETIVO GERAL.....	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	O AMIDO E SUA ESTRUTURA QUÍMICA	17
3.2	PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS DOS GRÂNULOS DE AMIDO.....	20
3.3	PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS GRÂNULOS DE AMIDO	22
3.4	AMIDOS DE MILHO (<i>Zea mays L.</i>) E DE MANDIOCA (<i>Manihot esculenta</i> Crantz).....	25
3.5	AMIDOS MODIFICADOS	30
3.5.1	Modificações químicas	31
3.6	PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE	37
3.6.1	Análise Térmica.....	37
3.6.2	Difratometria de raios X.....	41
3.6.3	Microscopia Óptica	43
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	44
4.1	MATERIAL.....	44
4.2	MÉTODOS	44
4.2.1	Obtenção do Amido Oxidado.....	44
4.2.2	Obtenção do Amido Ácido-Modificado.....	45
4.2.3	Microscopia Óptica	45
4.2.4	Difratometria de Raios X.....	46
4.2.5	Análise Térmica.....	46

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1	MICROSCOPIA ÓPTICA.....	49
5.2	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	52
5.3	ANÁLISE TÉRMICA	55
5.3.1	Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)	55
5.3.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	61
6	CONCLUSÃO	69
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – Bloco de construção do amido: molécula de glicose	18
FIGURA 2 – Polímeros de amido lineares e ramificados.	19
FIGURA 3 – Grânulos de amido sob luz polarizada.....	21
FIGURA 4 – Estimativa de produção (%) de amido em 2003, por tipo de matéria-prima.	26
FIGURA 5 – Possibilidades para aplicação do amido	29
FIGURA 6 – Esquema ilustrativo do grânulo de amido nativo e das modificações químicas por tratamentos ácido e oxidativo.	31
FIGURA 7 – Amido oxidado	32
FIGURA 8 – Amido ácido modificado.....	34
FIGURA 9 – Ilustração esquemática das temperaturas de transição (T_o , temperatura inicial – <i>onset</i> ; T_p , temperatura de pico e T_f , temperatura final).	40
FIGURA 10 – Espectro Eletromagnético	42
FIGURA 11 – Espectrômetro de Dispersão de Comprimentos de onda	43
FIGURA 12 – Microscopia óptica dos amidos de milho (a) e de mandioca (b) nativos a um aumento de 1000X.....	49
FIGURA 13 – Microscopia óptica dos amidos de milho (a esquerda) e de mandioca (a direita) ácido-modificados a 30°C (a) e a 50°C (b) a um aumento de 1000X.....	50
FIGURA 14 – Microscopia óptica dos amidos de milho (a esquerda) e de mandioca (a direita) oxidados a um aumento de 1000X.....	51

FIGURA 15 – Difractograma de raios X do amido de milho nativo.....	53
FIGURA 16 – Difractograma de raios X do amido de mandioca	53
FIGURA 17 – Curvas TG e DTA dos amidos de milho nativo e modificados	56
FIGURA 18 – Curvas TG e DTA dos amidos de mandioca nativo e modificados ...	57
FIGURA 19 – Curvas DSC: Endotermas de gelatinização dos amidos de milho nativo e modificados.	62
FIGURA 20 – Curvas DSC: Endotermas de gelatinização dos amidos de mandioca nativos e modificados.....	63

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	– Parâmetros de Gelatinização de Amidos de Diferentes Fontes Botânicas	23
TABELA 2	– Propriedades Térmicas de Retrogradação de Amidos de Diferentes Fontes Botânicas	25
TABELA 3	– Graus de oxidação das amostras	45
TABELA 4	– Perdas de massa e intervalo de temperaturas de desidratação e de decomposição obtidas por TG das amostras de amido de milho nativos e modificados.....	56
TABELA 5	– Perdas de massa e intervalo de temperaturas de desidratação e de decomposição obtidas por TG das amostras de amido de mandioca nativos e modificados.....	57
TABELA 6	– Temperaturas <i>onset</i> (T_o) e de pico (T_p) e entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}) obtidas por DSC das amostras de amido de milho nativos e modificados	62
TABELA 7	– Temperaturas <i>onset</i> (T_o) e de pico (T_p) e entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}) obtidas por DSC das amostras de amido mandioca nativos e modificados.....	63

LISTA DE ABREVIACÕES

Å	Angstrom - Unidade de medida ($1\text{Å} = 10^{-10}\text{ m}$)
°Be	Grau Baumé – Unidade de Densidade (d) Para soluções onde $d_{(15,6^{\circ}\text{C})} < 1 \rightarrow ^{\circ}\text{Be} = \left(\frac{140}{d}\right) - 130$ Para soluções onde $d_{(15,6^{\circ}\text{C})} > 1 \rightarrow ^{\circ}\text{Be} = 145 - \left(\frac{145}{d}\right)$
cP	Poise : Unidade de Viscosidade ($1\text{ cP} = 10^{-3}\text{ Kg m}^{-1}\text{ s}^{-1}$)
DP	Grau de Polimerização
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
ΔH_{gel}	Entalpia de Gelatinização
ΔH_{ret}	Entalpia de Retrogradação
ΔT	Variação de Temperatura
N	Normalidade
Ta	Temperatura da Amostra
T _f	Temperatura Final
T _g	Transição Vítrea
TG	Termogravimetria
TMA	Análise Termo-mecânica
T _{mp}	Temperatura de Fusão
T _o	Temperatura <i>onset</i> (de Início)
T _p	Temperatura de Pico
Tr	Temperatura de Referência (Cadinho vazio)

RESUMO

O amido é uma matéria-prima oriunda de diferentes origens botânicas. Amidos de milho e de mandioca são amplamente utilizados em diversos ramos industriais. Devido a algumas características intrínsecas dos amidos nativos, tem-se optado por realizar modificações químicas na estrutura dos grânulos. Neste estudo, foram empregadas técnicas termoanalíticas (TG/DTA e DSC) e de microscopia óptica na análise de amidos de milho e de mandioca nativos, ácido modificados por HCl 0,15M a 30°C e a 50°C e oxidados com diferentes concentrações de hipoclorito de sódio (0,8; 2 e 5 g Cl/100g de amido). A termogravimetria (TG) e a análise térmica diferencial (DTA) foram realizadas simultaneamente nas seguintes condições: massa da amostra de aproximadamente 9,0 mg em cadinho de α -Al₂O₃; atmosfera de ar sintético a uma vazão de 100 mL min⁻¹; razão de aquecimento: 20 °C min⁻¹, de 30 °C a 600 °C. Cada amostra levada à análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi misturada à água (proporção amido:água de 1:4) e foi deixada em repouso por pelo menos duas horas. Com auxílio de micro-pipeta, retirou-se 10 µL da suspensão que foi inserida em um micro-cadinho de alumínio posteriormente selado. A DSC foi realizada nas seguintes condições: atmosfera de ar sintético a 100 mL min⁻¹; razão de aquecimento: 5 °C min⁻¹, de 30 °C a 100 °C. Os grânulos de amido nativo de milho e de mandioca apresentaram morfologia característica e sofreram alterações na sua morfologia externa somente após tratamento ácido. Através da difratometria de raios X confirmou-se a cristalinidade típica de cereais e tuberosas dos amidos nativos de milho e de mandioca, respectivamente. Após as modificações não foi obtida diferença nos padrões de cristalinidade. As temperaturas *onset* (T_o) e de pico (T_p) e a entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}) reduziram após modificação ácida para os amidos de ambas as fontes botânicas estudadas. A entalpia de gelatinização do amido de milho reduziu após oxidação, o mesmo não ocorreu para o amido de mandioca. Em geral, quanto maior o grau de oxidação, maior a entalpia de gelatinização e mais exotérmicas foram as reações de decomposição dos amidos.

Palavras-chave: amido modificado, análise térmica, microscopia óptica, difratometria de raios X.

ABSTRACT

USE OF THERMOANALYTICAL TECHNIQUES IN THE ANALYSIS OF NATIVE AND CHEMICALLY MODIFIED STARCHES OF DIFFERENT BOTANICAL SOURCES

Corn and cassava starches are used thoroughly in several industrial applications. Due to some intrinsic characteristics, chemical modifications in the structure of the starch granules have been developed. In this study, thermo-analytical techniques (TG/DTA and DSC), optical microscopy and X ray diffractometry were used in the analysis of acid-modified (0.15M HCl at temperatures of 30°C and 50 °C), oxidized with different hypochlorite concentrations (0.8; 2 e 5 g Cl/100 g starch) and native corn and cassava starches. The granules of native starches presented characteristic morphology. The morphology of the granules didn't show alteration after oxidative modification but they had alterations in the external morphology after acid treatment. Through the X ray diffraction, it was confirmed the typical crystallinity of cereals and tubers of the native corn and cassava starches, respectively. After modifications there were no differences in the crystallinity patterns. The corn starch enthalpy of gelatinization (ΔH_{gel}) reduced after oxidative modification, the same didn't happen for cassava starch. In general, as larger the oxidation degree, larger the enthalpy of gelatinization and more exothermic were the reactions of starch decomposition. The *onset* temperature (T_o), peak temperature (T_p) and the enthalpy of gelatinization (ΔH_{gel}) reduced after acid modification for the starches of both botanical sources.

Keywords: modified starch, thermal analysis, optical microscopy, X ray diffractometry.

1 INTRODUÇÃO

O amido, um polissacarídeo obtido de diferentes origens botânicas, é amplamente utilizado nas indústrias de alimentos, papel, químicas, farmacêuticas e têxteis. Os amidos apresentam diferenças em suas propriedades devido às variações nas formas e estruturas cristalinas dos grânulos, relação entre amilose/amilopectina, proporção de água/amido utilizada na elaboração dos géis, propriedades estruturais e morfológicas, reassociação das cadeias de amilose/amilopectina após retrogradação em uma conformação ordenada (duplas hélice), entre outros.

A comunidade científica tem apresentado vários trabalhos no estudo das propriedades dos grânulos e dos géis de amido sob várias condições, visando elucidar a relação do comportamento das amostras e das condições do tratamento sob vários aspectos, entre eles: entalpia, retrogradação, sinérese, capacidade de inchamento, modificações de ordem cristalina e preferência de local de ataque dos agentes químicos utilizados nas modificações dos grânulos.

Várias técnicas têm sido utilizadas na tentativa de esclarecer as modificações ocorridas nas propriedades do amido e de seus géis. Entre elas, para o estudo das propriedades térmicas, a calorimetria exploratória diferencial (DSC) tem ganhado espaço, principalmente nas últimas duas décadas. Em adição, a difratometria de raios X vem sendo usada para estudar a relação entre a estrutura molecular e a granular do amido e suas propriedades físico-químicas, inclusive no processo de gelatinização, e para estudar os efeitos que influenciam a retrogradação do grânulo. A microscopia óptica é uma ferramenta utilizada para relatar a morfologia do grânulo do amido, as estruturas e propriedades das pastas e para auxiliar a

visualização das modificações estruturais que ocorrem nos grânulos após modificações químicas e aplicação de energia térmica.

O objetivo deste estudo foi empregar técnicas termoanalíticas na análise e caracterização de amidos de milho regular (*Zea mays L.*) e de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) na sua forma nativa e quimicamente modificada por tratamentos ácido e oxidativo e utilizar as técnicas de microscopia óptica e difratometria de raios X para complementar estes resultados.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Empregar técnicas termoanalíticas (TG, DTA e DSC) na avaliação das propriedades térmicas (estabilidade, gelatinização e entalpia) dos amidos de milho e de mandioca frente às modificações químicas realizadas por tratamentos ácido e oxidativo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Modificar os grânulos de amido de duas fontes botânicas (milho regular e mandioca) com diferentes parâmetros de modificação através do emprego de ácido clorídrico e hipoclorito de sódio;
- Confirmar, por microscopia óptica e difratometria de raios X, a morfologia e a propriedade cristalina características dos amidos nativos das duas diferentes fontes botânicas;
- Utilizar técnicas de difratometria de raios X e microscopia óptica para auxiliar na interpretação e visualização da atuação dos agentes utilizados nas diferentes modificações químicas e das alterações ocasionadas na estrutura e cristalinidade dos amidos;
- Avaliar os efeitos entre os diferentes tratamentos e grau de modificação frente às propriedades térmicas (estabilidade, gelatinização e entalpia), estruturais e de cristalinidade do amido.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O AMIDO E SUA ESTRUTURA QUÍMICA

O amido é encontrado na natureza como a fonte de reserva mais importante nos vegetais. Para a alimentação humana, é uma das matérias-primas mais baratas e abundantes, podendo ser utilizada na indústria de alimentos com diferentes propósitos, tais como: nutricional, tecnológico, funcional, sensorial e estético (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004).

A Legislação Brasileira, até o ano de 2005, era uma das poucas do mundo a distinguir a fécula do amido. De acordo com a Resolução RDC nº 263 deste mesmo ano, o amido é definido como “o produto amiláceo extraído de partes comestíveis de cereais, tubérculos, raízes ou rizoma” (ANVISA, 2007).

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

Quimicamente, o amido é composto por resíduos de α -D-glicose, e por isso pode ser classificado como um polissacarídeo. Além dos carboidratos, o amido pode conter baixos teores de substâncias acompanhantes, que interferem em suas propriedades físico-químicas. Entre esses compostos de constituição citam-se os nitrogenados, lipídeos e os minerais, como o fósforo (CEREDA et al., 2001).

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

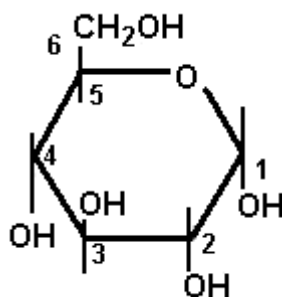


FIGURA 1 – Bloco de construção do amido: molécula de glicose

O amido é composto basicamente por duas macromoléculas: a amilose e a amilopectina, que juntas representam aproximadamente 98-99% do peso seco. A proporção entre elas varia de acordo com a origem botânica e o grau de maturação da planta, o que irá conferir diferenças nas propriedades das pastas de amido (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004; FRANCO et al., 2002).

A fécula de mandioca apresenta cerca de 18% de amilose, enquanto que os amidos de cereais possuem em torno de 22%, expressos sobre o total de amido. Devido a essa diferença, os géis de amido de cereais são mais rígidos, enquanto que os de tuberosas são mais viscosos e transparentes (FRANCO et al., 2002).

A amilose (Figura 2) é formada por uma cadeia linear de unidades de α -D-glicoses unidas por aproximadamente 99% de ligações (α 1-4) e pode conter de 350 a 6000 unidades de glicose em sua estrutura. A amilose apresenta estrutura helicoidal, α -hélice, formada por pontes de hidrogênio entre os radicais hidroxila das moléculas de glicose (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004; YONEMOTO, 2006).

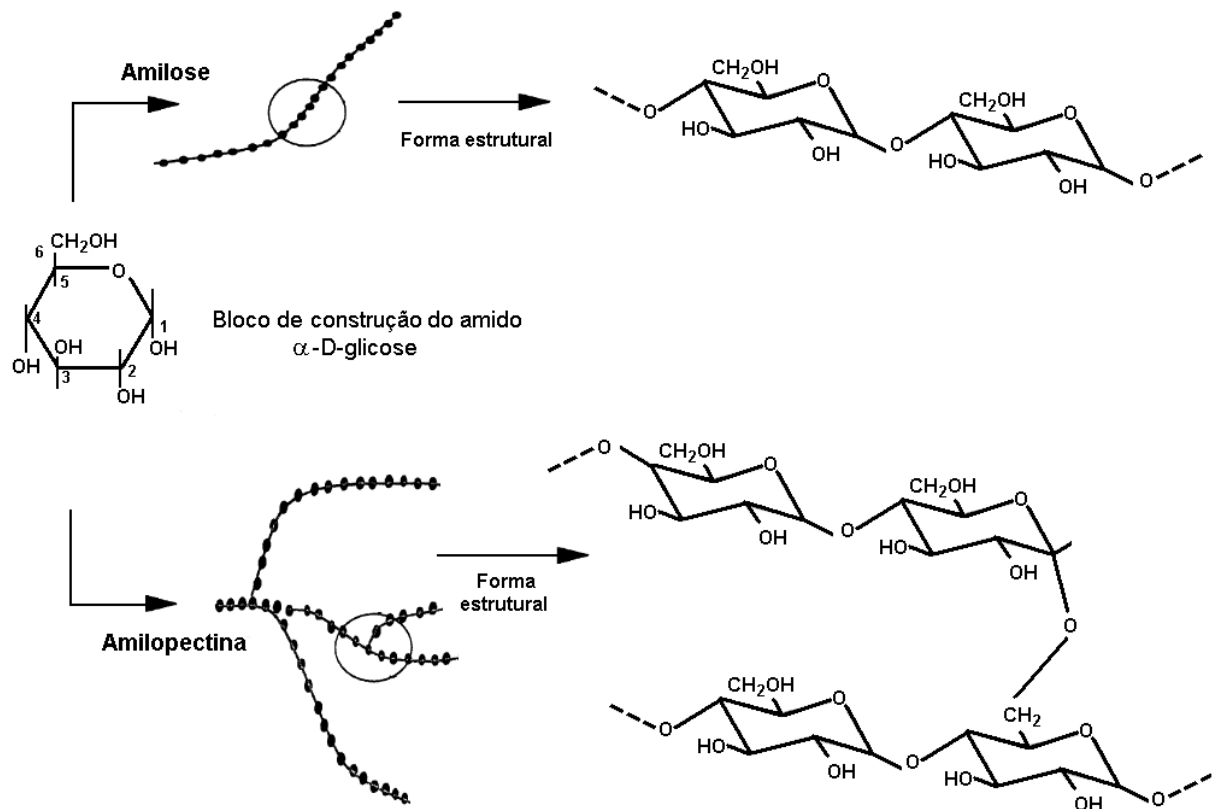


FIGURA 2 – Polímeros de amido lineares e ramificados.
(Fonte: MURPHY, 2000 - adaptado).

O conteúdo de amilose nos grânulos de amido é diferente de acordo com a origem botânica. Dentro da mesma origem, pode variar devido às condições climáticas e de solo durante o crescimento da planta e pela atividade enzimática envolvida na biossíntese do amido. Além disso, os diferentes métodos analíticos utilizados para o isolamento do amido e para detectar o conteúdo de amilose podem contribuir para essa variação. Em alguns casos, o conteúdo de amilose pode ser determinado por métodos colorimétricos sem eliminação de lipídios e/ou pela habilidade destas cadeias em complexar iodo. Os resultados podem ser subestimados, quando há falha para remover amilose complexada com lipídeo, ou superestimado, quando há falha para determinar a curva-padrão contendo misturas de amilose e amilopectina em várias proporções, por exemplo (SINGH et al., 2003).

A amilopectina (Figura 2) é um polímero maior que a amilose e apresenta uma estrutura ramificada, constituída por cadeias lineares de 20 a 30 unidades de α -D-glicoses, unidas em α 1-4 (aproximadamente 95% do total). Essas cadeias são unidas entre si através de ligações glicosídicas α 1-6 (cerca de 5% do total). A amilopectina é constituída por 10 a 500 mil unidades de glicose e apresenta estrutura esférica altamente ramificada, consistindo de cadeiras de amilose com uma variação de grau de polimerização (DP) de cerca de $10^4 - 10^5$ (FRANCO, et al., 2002; RIBEIRO; SERAVALLI, 2004; YONEMOTO, 2006).

3.2 PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS DOS GRÂNULOS DE AMIDO

Os grânulos de amido são estruturas semi-cristalinas compostas de macromoléculas arranjadas na direção radial. Quando moléculas lineares (amilose) e ramificadas (amilopectina) estão associadas paralelamente, suas cadeias são mantidas juntas por pontes de hidrogênio, o que resulta no aparecimento de regiões cristalinas ou micelas. Assim, quando observados através de luz polarizada, todos os grânulos de amido nativo aparecem claros, enquanto exibem uma “cruz de malta” escura (Figura 3). Este fenômeno, conhecido como birrefringência, não implica necessariamente em uma forma cristalina e sim, em um alto grau de organização molecular nos grânulos. (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004; YONEMOTO, 2006).

A amilopectina é a principal responsável pela cristalinidade do amido. A cristalinidade dos grânulos varia entre 15-45% e pode ser caracterizada em três principais padrões através de difração de raios X, os tipos A, B e C (YONEMOTO, 2006). Amidos com comprimento de cadeias entre curto e médio exibem um padrão

de cristalinidade tipo A, enquanto os padrões tipo B e C, são encontrados em amidos com médio e grande comprimento de cadeia, respectivamente (KUAKPETTON, D.; WANG, YA-JANE, 2006). O padrão tipo A é mais denso e apresenta menos espaço para moléculas de água, sendo geralmente encontrado em amidos de cereais. O padrão tipo B pode prender quatro vezes mais moléculas de água e é observado em algumas tuberosas, na banana verde e em amidos de milho com alto teor em amilose. O tipo C é encontrado freqüentemente em amidos de leguminosas e sementes, sendo considerado por alguns autores, uma combinação dos tipos A e B. Adicionalmente, quando moléculas de amilose associam-se com lipídeos no grânulo de amido, é visualizado um padrão de raios X tipo V, que é parcialmente resistente à digestão enzimática (LOBO; SILVA, 2003; ELFSTRAND et al., 2004).

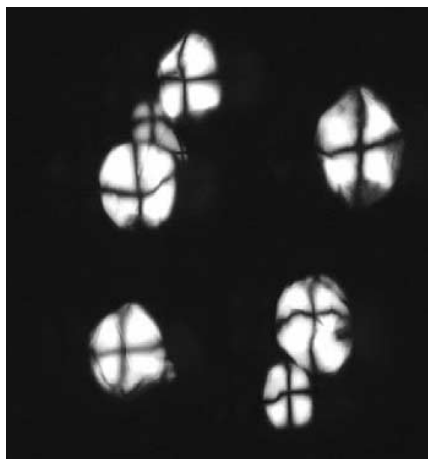


FIGURA 3 – Grânulos de amido sob luz polarizada
Fonte: (BLASCZAK et al., 2005)

A ordem cristalina dos grânulos de amido é o fator básico que influencia as propriedades funcionais. O colapso da ordem cristalina dos grânulos manifesta mudanças irreversíveis nas suas propriedades tais como inchamento do grânulo, perda de birrefringência óptica, desenrolamento e dissociação da dupla hélice e solubilidade do amido (SINGH et al., 2003).

3.3 PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS GRÂNULOS DE AMIDO

Segundo Singh et al. (2003), Atwell e colaboradores definiram a terminologia utilizada para descrever alguns fenômenos que ocorrem com os grânulos de amido. Segundo eles, gelatinização é o colapso (rompimento) da ordem das moléculas dentro dos grânulos de amido com mudanças de propriedades concomitantes e irreversíveis, como aumento do tamanho granular, fusão de cristais, perda de birrefringência, desenvolvimento de viscosidade, e solubilização do amido.

A gelatinização ocorre inicialmente na região amorfa do grânulo (no hilo) e segue rapidamente para a periferia (SINGH et al., 2003). Nesta temperatura as pontes de hidrogênio entre as cadeias de amilose e amilopectina tornam-se mais fracas e são rompidas, promovendo redução da cristalinidade pela destruição da região cristalina, o que possibilita a entrada de água e faz com que o grânulo rompa-se e perca a birrefringência (isto é, não se visualiza mais a cruz de malta sob luz polarizada) (LOBO; SILVA, 2003).

Empastamento é o fenômeno seguinte a gelatinização na dissolução de amido. Envolve inchamento granular, separação dos componentes granulares moleculares e, eventualmente, total rompimento dos grânulos. Nesta etapa há um aumento na viscosidade da solução.

De acordo com Singh et al. (2003), a perfeição cristalina é refletida na temperatura de gelatinização. A gelatinização e as propriedades de inchamento são controladas em parte pela estrutura molecular da amilopectina (comprimento de cadeia, extensão da ramificação, massa molecular e polidispersividade), composição do amido (razão amilose/amilopectina e conteúdo de fósforo) e arquitetura do grânulo (razão entre região cristalina e amorfa).

A temperatura inicial de gelatinização, ou temperatura *onset* (T_o) e a variação em que a mesma ocorre, para a mesma fonte botânica, são determinadas pela concentração e método de observação do amido, pelo tipo de grânulo e heterogeneidades dentro da população de grânulos sob observação. Além disso, amidos de diferentes fontes botânicas, diferindo na composição, exibem diferentes e específicas temperaturas de gelatinização e entalpias associadas com as endotermas de gelatinização (ΔH_{gel}), conforme pode ser verificado na Tabela 1. A forma do grânulo, porcentagem de pequenos e grandes grânulos, diferenças de cristalinidade, a presença de ésteres fosfato têm afetado estes valores entre amidos de diferentes fontes (SINGH et al., 2003).

TABELA 1 – Parâmetros de Gelatinização de Amidos de Diferentes Fontes Botânicas

Fonte	T_o (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	ΔH_{gel} (J g ⁻¹)
Batata	59,72 - 66,2	62,9 - 69,6	67,28 - 75,4	12,55 - 17,9
Batata	57,0 - 68,3	60,6 - 72,4	66,5 - 78,0	13,0 - 15,8
Batata	57,2	61,4	80,3	17,4
Milho Normal	62,3	67,7	84,3	14
Milho Normal	64,1	69,4	74,9	12,3
Milho Normal	65,7	71,0	-	12
Milho Ceroso	66,6	73,6	-	14,2
Milho Ceroso	64,2	39,2	74,6	15,4
Milho (alto conteúdo de amilose)	66,8	73,7	-	13,7
Arroz	62,0	67,4	97,5	11,0
Arroz	57,7	65,1	-	11,5
Arroz	66,0 - 67,26	69,74 - 71,94	74,08 - 78,04	8,16 - 10,88
Arroz	70,3	76,2	80,2	13,2
Arroz Ceroso	66,1 - 74,9	70,4 - 78,8	-	7,7 - 12,1
Trigo	51,2	56,0	76,0	9,0
Trigo	46,0 - 52,1	52,2 - 57,6	57,8 - 66,1	14,8 - 17,9
Trigo	57,1	61,6	66,2	10,7

Vários valores são dados para a mesma fonte botânica, devido a publicação por diversos autores. Os valores de entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}) são expressos em J g⁻¹ de amidos secos; T_o = temperatura *onset*, T_p = temperatura de pico e T_f = temperatura final.
(FONTE: SINGH et al., 2003 – adaptado).

Retrogradação do amido é o evento que ocorre quando as moléculas de amido começam a se reassociar em uma estrutura mais ordenada (duplas hélices), tornando-se menos solúveis. Sob condições favoráveis, esta estrutura ordenada pode se desenvolver em forma cristalina, formando partículas de maior tamanho que, por essa razão, podem precipitar (ATWELL et al., 1988). Sabe-se que os cristais começam a dar forma eventualmente e que este processo é acompanhado por um aumento gradual na rigidez e separação de fase entre polímero e solvente, ou seja, há saída da água ligada às cadeias de amilose, fenômeno denominado sinérese. (LOBO; SILVA, 2003; ELFSTRAND et al., 2004).

Segundo Biliaderis (1992 apud ELFSTRAND et al., 2004), a reordenação da amilopectina após gelatinização prévia, por exemplo no processo de recristalização, ocorre a temperaturas entre a temperatura de transição vítrea (T_g) e a de fusão (T_{mp}) e pode ser medida por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Entretanto, é necessário um melhor entendimento sobre os fatores que controlam o processo de reordenação.

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

Quanto à energia requerida no sistema, foi verificado no trabalho de Singh et al. (2003) que as entalpias de retrogradação (ΔH_{ret}) do amido são geralmente 60-80% menores que as entalpias de gelatinização. Já as temperaturas de transição são 10-26°C menores que as da gelatinização dos grânulos de amido (Tabela 2).

Os autores comentam que os amidos retrogradados mostram menor gelatinização e entalpia que amidos nativos devido à sua menor cristalinidade.

TABELA 2 – Propriedades Térmicas de Retrogradação de Amidos de Diferentes Fontes Botânicas

Fonte	T _o (°C)	T _p (°C)	T _f (°C)	ΔH _{ret} (J g ⁻¹)	R (%)
Batata	59,72 - 60,70	63,26 - 64,58	97,28 - 70,34	6,42 - 8,61	51,50 - 62,16 ^a
Batata	42,5	55,7	66,9	7,5	43,4 ^b
Milho	39,0	50,1	59,4	5,8	47,6 ^b
Milho Ceroso	40,2	51,3	60,2	7,3	47,0 ^b
Milho alto conteúdo de amilose	44,1	ND	115,4	9,9	61,0 ^b
Arroz	40,3	51,0	60,4	5,3	40,5 ^b
Arroz	37,05 - 38,43	49,8 - 52,59	62,42 - 65,92	-	-
Arroz Ceroso	36,72 - 37,25	50,65 - 51,26	62,56 - 62,93	-	-
Arroz Ceroso	43,2	50,6	55,2	0,8	5,0 ^b
Trigo	38,6	47,6	55,7	3,6	33,7 ^b
Trigo	29,8 - 31,7	41,8 - 42,7	-	7,0 - 8,5	-
Trigo	30,9 - 32,6	41,2 - 42,6	-	8,1 - 9,7	-
Trigo	20,4 - 20,6	33,2 - 33,7	50,0	10,1 - 10,6	-
Trigo Ceroso	19,9 - 20,5	33,1 - 33,8	50,4 - 51,8	11,4 - 12,6	-

Vários valores são dados para a mesma fonte botânica, devido a publicação por diversos autores. Os valores de entalpia de retrogradação (ΔH_{ret}) são expressos em J g⁻¹ de amidos secos; T_o = temperatura onset, T_p = temperatura de pico, T_f = temperatura final, R(%) = porcentagem de retrogradação= ΔH_{gel}/ΔH_{ret} (após estocagem das amostras a 4°C por 2 semanas^a ou 7 dias^b) (FONTE: SINGH et al., 2003 – adaptado).

3.4 AMIDOS DE MILHO (*Zea mays* L.) E DE MANDIOCA (*Manihot esculenta* Crantz)

O mercado mundial de amido é dividido em cinco matérias-primas, quatro delas de origem tropical (milho, batata, batata doce e mandioca) e sua estimativa de produção para o ano de 2003 está mostrada na Figura 4. Dessas matérias-primas, o milho é a mais importante, com 75% da produção mundial de amido. É a principal fonte de amido nos Estados Unidos (99% da produção), na Europa (46%), na Ásia e no Brasil. Apenas a Tailândia e alguns poucos países da Ásia possuem outras matérias-primas como principal fonte de matéria-prima para amido (VILPOUX, 2006).

A produção de trigo encontra-se em forte crescimento na Europa, onde a produtividade alta e o elevado valor agregado dos co-produtos permitem a produção em preços muito competitivos. A produção de amido de batata doce focaliza-se em 95% na China, o resto sendo localizado principalmente no Japão. Alguns dados chineses indicam uma produção da ordem de 4 milhões de toneladas de amido de batata doce (VILPOUX, 2006).

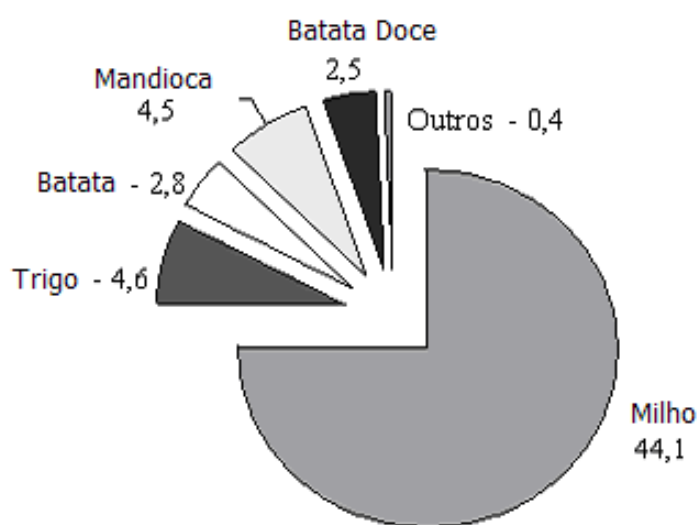


FIGURA 4 – Estimativa de produção (%) de amido em 2003, por tipo de matéria-prima.
(Fonte: VILPOUX, 2006 - adaptado)

Os países em regiões tropicais, como o Brasil, apresentam grande vantagem em relação aos principais produtores de amido no mundo, que estão localizados em regiões temperadas, devido à variedade de culturas tropicais amiláceas.

Para a viabilização da introdução de uma nova matéria-prima nas indústrias produtoras de amido é preciso considerar a parte agrícola da cultura, a composição físico-química da porção a ser processada e os resíduos gerados. Sob o ponto de vista tecnológico, a presença de outros componentes que não amido na matéria-prima deve ser considerada. Estes compostos podem interferir no processo de

extração do amido, alterando o rendimento final, como é o caso das fibras (teor e tipo), proteínas, gorduras e gomas (LEONEL; CEREDA, 2002).

No Brasil, os amidos mais isolados industrialmente são os de milho e mandioca. O milho é um cereal de grande utilização industrial, seja para indústrias processadoras de ração animal ou para consumo humano. É largamente utilizado para muitos tipos de modificações, gerando assim produtos com muitas aplicações. Esta fonte vegetal contém de 60 a 68% de amido. A conversão do amido em xaropes de glicose, maltose frutose e outros derivados como a maltodextrina é amplamente utilizada (LACERDA, 2006).

A mandioca, originária da América do Sul, é cultivada praticamente em todo território nacional, sua importância reside no fato de que suas raízes são comestíveis, possuindo alto teor de amido e constitui alimento básico do brasileiro (CEREDA et al., 2001).

A produção do amido de mandioca no Brasil é realizada por cerca de 20.000 unidades industriais, entre as de pequeno e médio porte, além de 75 fecularias modernas, de grande porte (CEREDA et al., 2001) e concentra-se, basicamente, nos estados de Mato Grosso do Sul e Paraná. A maior parte das empresas é de pequeno e médio porte, apresentando uma capacidade de processamento que varia de 200 a 400 toneladas de raízes por dia, valores considerados pequenos, se comparados com os observados no exterior (cerca de 800 a 1200 toneladas de raízes por dia) (BRASIL..., 2001). Hoje, os produtores buscam safras durante o ano todo, as fecularias investem em tecnologia e criam estruturas fortes para atender a esse mercado.

Segundo a legislação brasileira, o amido de mandioca é denominado também de polvilho, que pode ser doce ou azedo. O polvilho azedo é um tipo de amido modificado, apresentando por isso características bem diversas do polvilho doce (CEREDA et al., 2001).

De acordo com a Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca (ABAM), há uma enorme gama de possibilidades para aplicação do amido (Figura 5). As indústrias alimentícias são as maiores consumidoras de amido, entretanto, este polímero é usado também em um grande número de processos industriais destacando seu uso pelas indústrias química e têxtil (LEONEL; CEREDA, 2002) e de papel. Aproximadamente, 80% do papel produzido no Brasil utiliza o amido de mandioca modificado em seu processo de fabricação, pois proporciona melhor resistência e textura, tanto no papel para impressão quanto nos utilizados em embalagem.

A manufatura de amido emprega uma variedade de processos que isolam o amido purificado dos outros constituintes da matéria-prima. Por exemplo, a extração do amido de milho é um processo onde o grão é moído úmido e é separado da fibra, do óleo e da proteína fortemente ligada. Não obstante, nos processos da extração envolvidos, o objetivo é recuperar o amido insolúvel, grânulos não danificados ou intactos. O amido nativo pode ser lavado e secado ou reservado para um futuro processamento a amidos modificados (MURPHY, 2000).

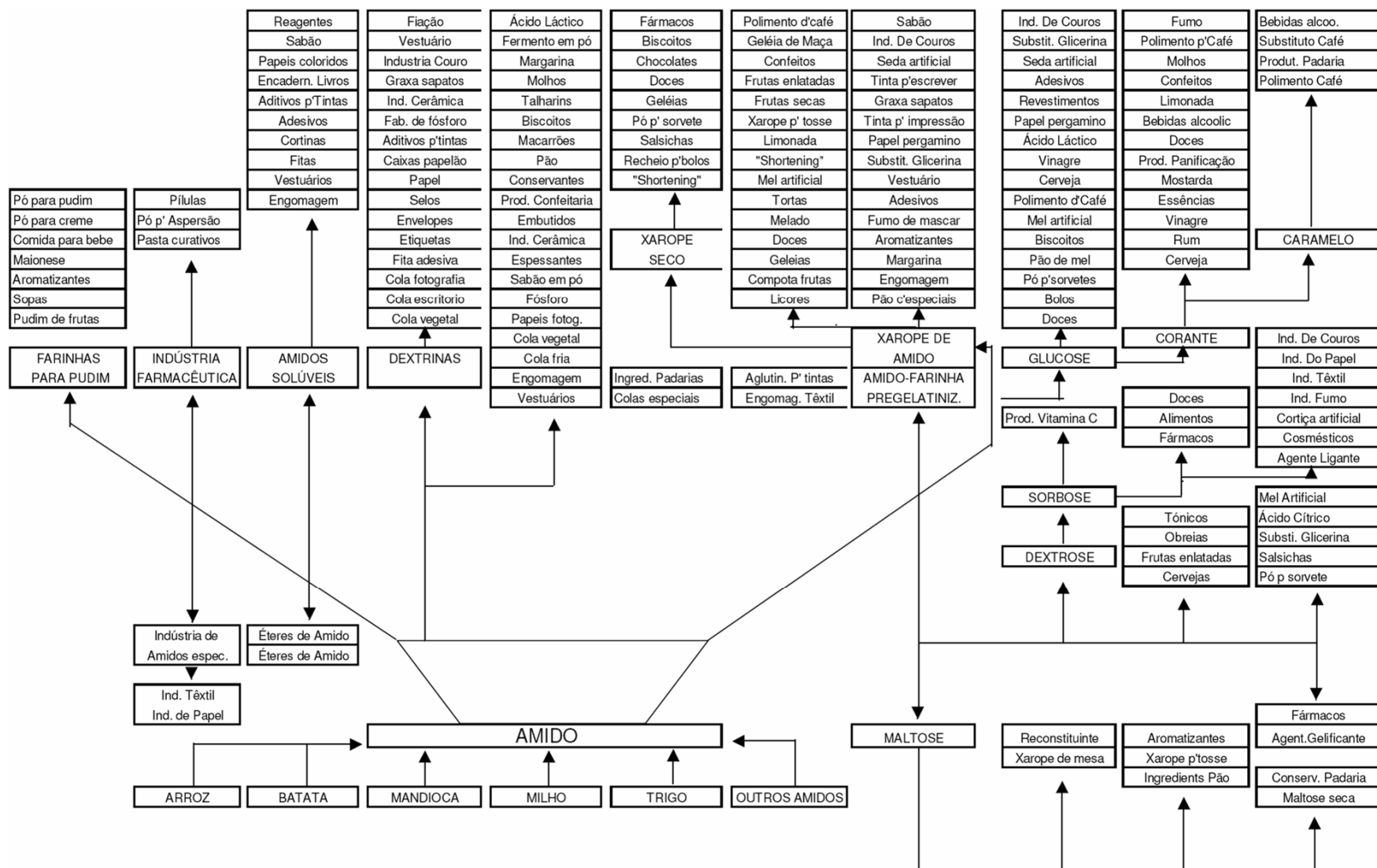


FIGURA 5 – Possibilidades para aplicação do amido
(Fonte: ABAM,...,2006.)

3.5 AMIDOS MODIFICADOS

Amidos nativos não podem ser usados para preparação de todos os tipos de produtos. Mudanças estruturais como a retrogradação afetam negativamente a qualidade de alguns produtos com o tempo. Isto conduz à baixa estabilidade e à pobre resistência à tensão de cisalhamento, pH, pressão e mudanças de temperatura durante processos tecnológicos bem como durante a estocagem do produto final (SIKORA et al., 2004).

O conhecimento da correlação entre a estrutura molecular e a granular do amido e suas propriedades físico-químicas, levou ao estudo de modificações dessas estruturas a fim de que fossem satisfeitas necessidades especiais, incluindo as da indústria de alimentos. Além de modificações genéticas, como é o caso do amido de milho com alto teor de amilose, a estrutura química do amido pode ser modificada por métodos químicos, físicos ou enzimáticos, com formação de produtos com propriedades diferentes do amido natural.

Também tem sido iniciada a esterilização ou redução de contaminação pelo uso de luz pulsante, em substituição ao uso de oxidantes como peróxidos e clorados. O uso de lâmpadas de ultravioleta pode proporcionar amidos oxidados ou de baixo conteúdo microbiológico. Amidos podem ser transformados pelo uso de microondas e radiação gama. O fato de que após o tratamento não restam quaisquer resíduos é um importante ponto a ser considerado.

3.5.1 Modificações químicas

Nos tempos atuais, modificações químicas como hidrólise ácida, oxidação, acetilação, esterificação, eterificação e *cross-linking* têm tido muita significância (LAWAL et al., 2005). Alguns dos produtos destas reações podem ser utilizados como aditivos legais e podem ser usados para realçar a capacidade de absorção de água, por exemplo. Eles não necessitam de elevadas temperaturas para processamento, então abaixam os custos de produção e protegem a textura dos produtos finais (SIKORA et al., 2004).

Os amidos acetilados e fosfatados são os mais produzidos para a indústria de alimentos, porém os mais populares são os amidos oxidados e os ácido-modificados (SRIROTH et al.,...2002) os quais serão objetos deste estudo (Figura 6).

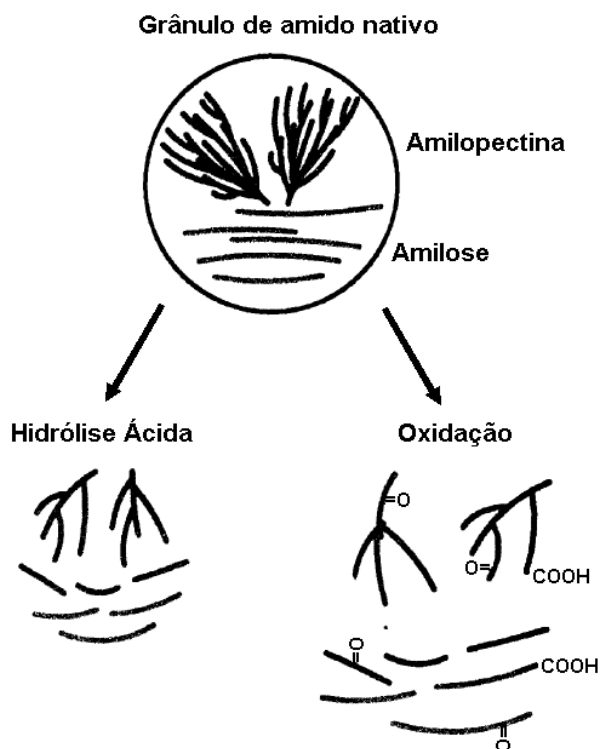


FIGURA 6 – Esquema ilustrativo do grânulo de amido nativo e das modificações químicas por tratamentos ácido e oxidativo.
(Fonte: MURPHY, 2000 – Adaptado)

3.5.1.1 Amidos modificados por tratamento oxidativo

A oxidação por hipoclorito de sódio é uma das reações desenvolvidas para modificação do amido mais usada até hoje. A primeira citação desta reação parece ser uma patente em 1821. Esta modificação é realizada em meio alcalino, onde algumas hidroxilas são oxidadas preferencialmente a radicais carboxilas (COOH) e uma pequena quantidade de radicais carbonila (C=O) (Figura 7). A oxidação acontece aleatoriamente nos radicais terminais redutores (C-1) e não redutores (C-4) e nos radicais hidroxila dos carbonos C-2 e C-3, rompendo a ligação carbono-carbono, com formação de radicais aldeídos intermediários em ambos os carbonos, resultando em amido 2,3 dicarboxilas (FRANCO et al., 2002; CHATTOPADHYAY; SINGHAL; KULKARNI, 1997; MURPHY, 2000).

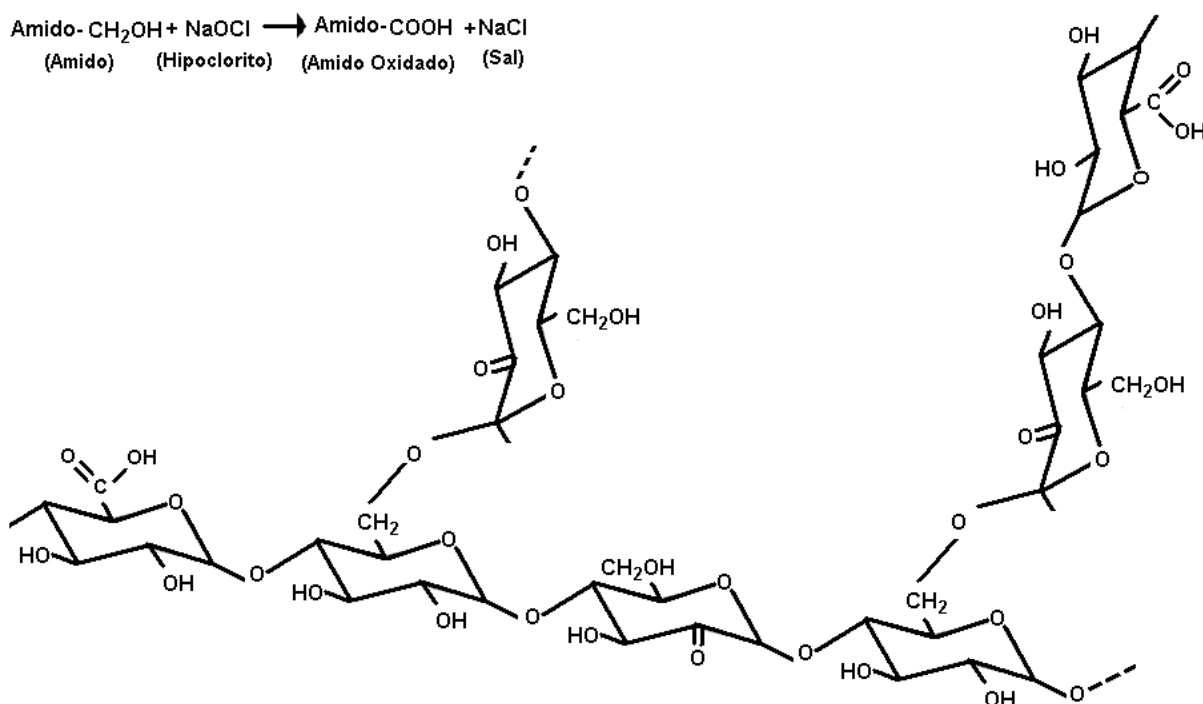
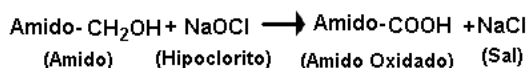


FIGURA 7 – Amido oxidado
(Fonte: WURZBURG, 1989; Franco, et al., 2002 - Adaptado)

Vários métodos podem ser usados para oxidação de amido e incluem o uso de peróxido de hidrogênio, ar, oxigênio, ozônio, permanganato e dióxido de nitrogênio como agentes oxidantes (LAWAL et al, 2005). As matérias-primas para oxidação variam entre milho, sorgo, milho ceroso, sago, batata, arroz, trigo e mandioca, onde são estudadas algumas variáveis desta reação como temperatura, pH, concentração de hipoclorito e de amido, sais inorgânicos e produtos das reações (CHATTOPADHYAY; SINGHAL; KULKARNI, 1997; GARCIA-ALONSO et al., 1999; SANCHEZ-RIVERA et al., 2005).

Amidos oxidados são produzidos em grande volume a partir do amido de mandioca e suas características são influenciadas pelas condições de oxidação (SRIROTH et al., 2002). Em geral, com o aumento da concentração de hipoclorito observa-se a diminuição do número médio do grau de polimerização, do número médio do peso molecular, da viscosidade intrínseca e inerente, da temperatura de geleificação, do teor de amilose determinado através da complexação com iodo e aumento dos radicais carboxila e carbonila (CHATTOPADHYAY; SINGHAL; KULKARNI, 1997).

O amido oxidado é facilmente solúvel em água, forma pastas transparentes e de viscosidade relativamente baixa e reduzida habilidade retrogradativa, e cria soluções coloidais de estabilidade realçada. Em alguns produtos, a presença de sacarídeos no sistema influencia as propriedades reológicas dos géis de amido oxidado (SIKORA et al., 2004).

No processamento de alimentos, amidos oxidados são utilizados em leite fermentado, sobremesas cremosas, molhos para salada, catchups, alimentos enlatados e alimentos concentrados. Amido oxidado pode ser utilizado como substituto da goma arábica na microencapsulação de aromas (SIKORA et al., 2004).

Outras aplicações em alimentos incluem as de melhorador em panificação, bem como um possível material suporte para aromas secos em *spray drier*, como uma cobertura para alimentos para prevenir secagem de alimentos e melhorar a aparência como substituto do ágar na produção de doces pastosos de frutas como um espessante, como um agente inibidor da incrustação em trocadores de calor, na preparação de biscoitos de arroz e na formação de filmes. A maioria desses processos são patenteados (CHATTOPADHYAY; SINGHAL; KULKARNI, 1997).

3.5.1.2 Amidos modificados por tratamento ácido

Amidos *acid-thinned*, *thin-boiling* e *fluidity starches* são todos os termos que se referem ao amido que tenha sido modificado por hidrólise ácida. Há alguns anos a hidrólise ácida tem sido usada para modificar a estrutura dos grânulos do amido e produzir “amido solúvel” (MURPHY, 2000). A hidrólise difere da dextrinização, pois este é o processo de torrefação do amido seco, utilizando-se pequenas quantidades de ácido. O tratamento do amido com 2,2N HCl a temperaturas entre 30 e 40 °C produz amido lintnerizado (JAYAKODY; HOOVER, 2002; FRANCO et al., 2002).

Na hidrólise ácida, o íon hidrônio (H_3O^+) ataca o átomo de oxigênio e hidrolisa a ligação glicosídica (Figura 8) (JAYAKODY; HOOVER, 2002).

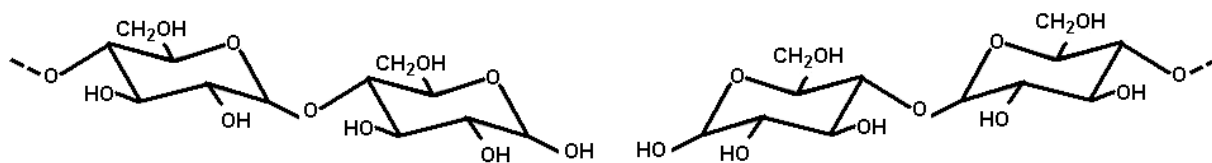


FIGURA 8 – Amido ácido modificado
(Fonte: WURZBURG, 1989 - adaptado)

A maioria dos dados relatados sobre amidos de batata e de trigo, tratados com ácido, tem sido padrão quanto a solubilização e estrutura. Além disso, pesquisas mais recentes têm tentado explicar em detalhes os perfis de solubilização do amido nativo e as propriedades (inchamento granular, amilose, lixiviação, parâmetros obtidos por DSC, cristalinidade relativa e padrão de raios X) dos amidos ácido modificados. Também, há poucas informações das mudanças do grau de polimerização e superfície do grânulo durante o tempo de curso da hidrólise ácida (JAYAKODY; HOOVER, 2002).

Uma vantagem dos amidos oxidados sobre amidos ácido modificados é que, devido ao fato de os grupos carbonílicos e carboxílicos serem mais volumosos do que os hidroxílicos, o efeito estérico desenvolve a tendência para a reassociação das cadeias mais curtas reduzindo significativamente a força do gel. Além disso, esses grupos tendem a manter as cadeias de amilose separadas, evitando assim a retrogradação do amido. Esta separação é auxiliada pela ionização dos grupos carboxílicos que têm, além do efeito estérico, o efeito eletrostático (MURPHY, 2000).

As diferenças entre a razão e a extensão da hidrólise ácida entre amidos de cereais, tuberosas e legumes têm sido atribuídas a diferenças no tamanho dos grânulos, extensão das interações de amido das regiões amorfa e cristalina dos grânulos, extensão de fosforilação, quantia de ligações α 1-6, cadeias de complexos de amilose-lipídio e extensão da distribuição das ligações α 1-6 entre os domínios amorfo e cristalino. Provavelmente, a hidrólise ácida é influenciada pelo número e tamanho dos poros na superfície granular. Entretanto, este aspecto não tem sido investigado (JAYAKODY; HOOVER, 2002).

Industrialmente, o amido ácido modificado é normalmente preparado durante a produção do amido nativo. A preparação envolve a adição de ácido (normalmente

ácido clorídrico) para a pasta do amido (≈ 20 °Be) a temperatura abaixo da temperatura de gelatinização. Após o término da reação e neutralização com soda, a pasta de amido é concentrada e seca. O amido de mandioca ácido modificado apresenta viscosidade menor que 30 cP e pH entre 5,0 e 6,0 (SRIROTH et al., 2002).

Modificações ácidas têm sido aplicadas para proporcionar melhorias nas propriedades físico-químicas do amido, particularmente nas indústrias de alimentos. A modificação ácida permite que o amido possa ser usado a altas concentrações de sólidos por rápida formação de gel. Isto tem sido usado extensivamente nas indústrias têxteis e de papel (LAWAL et al., 2005). A manipulação do amido de mandioca modificado abaixo de 70-85 °C não cria nenhuma formação de filme e problema nos tanques de armazenamento (SRIROTH et al., 2002).

Modificações ácida em meio alcoólico têm sido estudadas. Chung e Lai (2006) estudaram a modificação ácida com quatro diferentes álcoois (metanol, etanol, 2-propanol e 1-butanol) ou suas misturas. Os diferentes álcoois e a mistura de álcoois resultou em diferentes concentrações de ácido sobre os grânulos e influenciou a disponibilidade ou a susceptibilidade das ligações glicosídicas α 1-4 para a reação do ácido. Recentemente alguns trabalhos mostraram a influência das condições do tratamento ácido-álcool nas fases granular e molecular dos amidos de batata e milho ceroso. A ligação glicosídica próxima ao ponto ramificado da região amorfa foi considerada preferencialmente atacada e degradada por ácido devido à organização das moléculas nesta área ser mais desordenada.

3.6 PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE

3.6.1 Análise Térmica

Técnicas termoanalíticas têm tido espaço em pesquisas de alimentos principalmente nas duas últimas décadas. Desenvolvimento de instrumentação sensível por técnicas térmicas como análise termo-mecânica (TMA), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), entre outros métodos, tem tido aplicação para o estudo do fenômeno do tratamento térmico em alimentos. Em particular para o estudo de amido, estas técnicas têm sido extensivamente utilizadas (CRUZ-OREA et al., 2002).

Análise Térmica é o nome atribuído a um conjunto de técnicas que têm um princípio comum: quando uma determinada amostra é aquecida ou resfriada de acordo com uma programação controlada de temperatura, alguma propriedade física ou química pode ser observada e registrada (WENDLANT, 1986). As técnicas termoanalíticas utilizadas neste trabalho foram: termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

A termogravimetria (TG) é a técnica na qual a variação de massa de uma substância é medida em função da temperatura (aquecimento ou resfriamento), enquanto esta substância é submetida a uma programação controlada de temperatura. O registro é a curva termogravimétrica ou curva TG, através das quais é possível obter conclusões quanto a estequiometria, estabilidade térmica da amostra, composição e estabilidade de compostos intermediários, bem como composição do produto final (WENDLANT, 1986; IONASHIRO, 2005).

O equipamento utilizado na termogravimetria é a termobalança, um instrumento que permite a pesagem contínua de uma amostra na medida em que ela

é aquecida ou resfriada. Os componentes fundamentais das termobalanças modernas são: balança registradora, forno, suporte de amostra e sensor de temperatura, programador da temperatura do forno, sistema registrador e controle da atmosfera do forno. Os fornos via de regra, são construídos para operar até temperaturas de 100-1200°C, sendo também disponíveis, fornos que podem ser utilizados até 1600°C ou mesmo 2400°C.

A termogravimetria derivada (DTG) é um recurso matemático que fornece a derivada primeira da curva TG em função do tempo ou da temperatura. O registro é a curva termogravimétrica derivada ou curva DTG. A área dos picos sob a curva DTG é proporcional à perda de massa naquele evento térmico (WENDLANT, 1986).

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno. Estas medições de temperatura são diferenciais, pois registra-se a diferença entre a temperatura da referência T_r , e a da amostra T_a , ou seja ($T_r - T_a = \Delta T$), em função da temperatura ou do tempo, dado que o aquecimento ou resfriamento são sempre feitos em ritmo linear ($dT/dt = Cte$) (IONASHIRO, 2005).

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é a técnica na qual a diferença de entalpia entre a amostra e um material de referência é medida em função da temperatura, enquanto ambas (amostra e referência) são aquecidas de acordo com uma programação controlada de temperatura. O registro é a curva DSC, onde a área dos picos tem caráter quantitativo de entalpia, visto que as medidas são obtidas em um calorímetro, sem perda de energia para o ambiente. Isto a diferencia da curva DTA (WENDLANT, 1986).

Através da DTA e da DSC pode-se acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, congelamento, inversões de estruturas cristalinas) ou reações de desidratação, de dissociação, de decomposição, de óxido-redução, etc. capazes de causar variações de calor. Em geral transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalizações, oxidações, algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos (IONASHIRO, 2005).

As técnicas termoanalíticas normalmente são utilizadas na análise de transições que ocorrem quando polímeros sintéticos são aquecidos. A gelatinização de amidos verificada por estas técnicas é muito importante uma vez que define proporcionalmente a energia requerida para o cozimento (LACERDA, 2006).

A técnica mais usada em análise térmica de amidos é a DSC, que fornece informações valiosas sobre o fenômeno ordem-desordem dos grânulos de amido em soluções aquosas. Esta técnica detecta as mudanças do fluxo de calor associado com a fusão e transição vítrea, e também fornece as temperaturas e entalpias características da transição de fase (CRUZ-OREA et al., 2002).

Para cada medida, a entalpia de gelatinização ΔH_{gel} (expressa em joules por quilograma de amido seco) e as temperaturas de início - *onset* (T_o), de pico (T_p), e final (T_f) são determinadas como ilustrado na Figura 9. T_o é a temperatura em que a linha tangencial do lado de uma temperatura mais baixa do pico se cruza com a linha de base; T_p é a uma temperatura na ponta do pico, e T_f é a temperatura em que a linha tangencial do lado da temperatura alta do pico se cruza com a linha de base. A ΔH_{gel} é a área sob o pico limitado pela linha de base no gráfico (ALTAY; GUNASEKARAN, 2006).

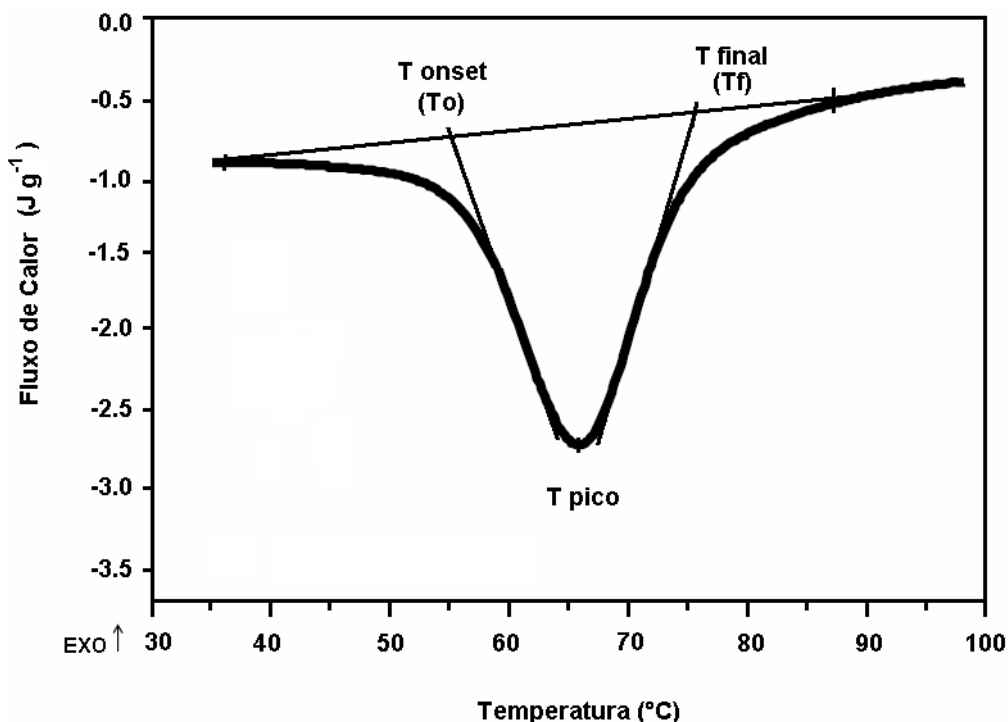


FIGURA 9 – Ilustração esquemática das temperaturas de transição (T_o , temperatura inicial – onset; T_p , temperatura de pico e T_f , temperatura final).
(FONTE: ALTAY; GUNASEKARAN, 2006 - Adaptado)

A temperatura de pico T_p dá uma medida da qualidade cristalina (comprimento da dupla hélice). A entalpia de gelatinização ΔH_{gel} dá uma medida total da qualidade e quantidade de cristalinidade e é um indicador da perda da ordem molecular dentro do grânulo. No caso do amido retrogradado, o valor da entalpia fornece uma medida da quantidade de energia de transformação que ocorre durante a fusão da amilopectina recristalizada bem como médias precisas da temperatura de transição do evento endotérmico (SINGH et al., 2003). A fusão endotérmica dá informações da estabilidade, heterogeneidade, grau e perfeição da estrutura, que é fortemente ligada com a cristalinidade (ELFSTRAND et al., 2004).

A DSC tem sido de grande valor no estudo da perda da ordem cristalina durante a gelatinização, que ocorre quando o amido é aquecido na presença de água, e da reordenação do sistema durante envelhecimento. Esta técnica pode

detectar transições térmicas de primeira ordem (fusão) e de segunda ordem (transição vítrea). Temperaturas de transição do amido e entalpia de gelatinização, medidas por DSC, podem relatar as características do grânulo do amido e o seu grau de cristalinidade. Entretanto, tem sido mostrado (por RMN e difração de raios X) que a transição é devido principalmente à perda da ordem helicoidal da dupla hélice do que à cristalinidade (SINGH et al., 2003).

3.6.2 Difratometria de raios X

Apesar da forma externa de um cristal fornecer indicações valiosas sobre a sua estrutura interna, a maioria dos conhecimentos sobre as estruturas dos materiais cristalinos provém de uma técnica com grandes recursos, a difração de raios X (RUSSEL, 1994).

Raios X, produzidos a partir do bombardeamento do ânodo por elétrons do cátodo acelerados por alta tensão, são radiações eletromagnéticas com comprimentos de onda (λ) entre aproximadamente 0,02 Å e 100 Å (Figura 10).

O comprimento de onda dos raios X é muito curto, mas as distâncias entre átomos num cristal (d) são suficientemente próximas para o cristal servir de rede de difração para raios X (RUSSEL, 1994).

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. As ondas reemitidas reforçam-se mutuamente em algumas direções e se cancelam em outras (RUSSEL, 1994).

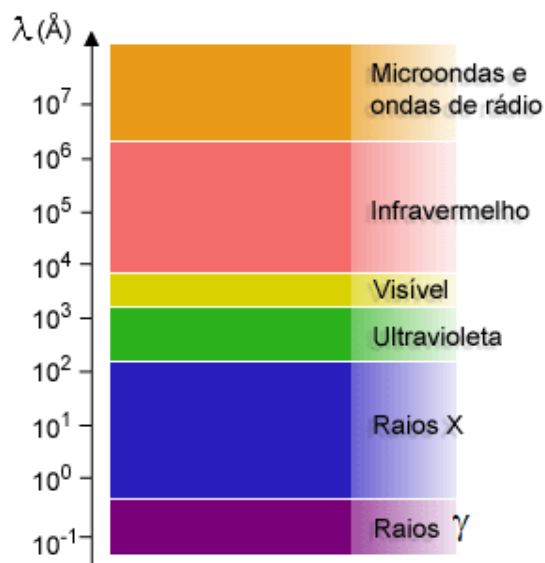


FIGURA 10 – Espectro Eletromagnético

De acordo com a lei de Bragg ($\lambda = 2d \sin \theta$), a difração de raios X pelos cristais resulta em um processo em que os raios X são dispersos pelos elétrons dos átomos sem mudança do comprimento de onda. Um elétron de um átomo é influenciado pelos raios X excitado em um campo flutuante, tornando-se uma fonte de ondas eletromagnéticas de mesma frequência e comprimento de onda que os raios incidentes. Desta forma, o elétron do átomo dispersa o feixe incidente, combinando-se para difratar a radiação X.

A difração resultante de um cristal compreendendo posições e intensidades das linhas de difração é uma propriedade física fundamental da substância que pode não apenas servir na identificação, mas também como análise de sua estrutura. A intensidade da dispersão depende de como os elétrons estão distribuídos em todo o volume atômico e pode ser medida com um contador adequado (LACERDA, 2006), como mostrado na Figura 11.

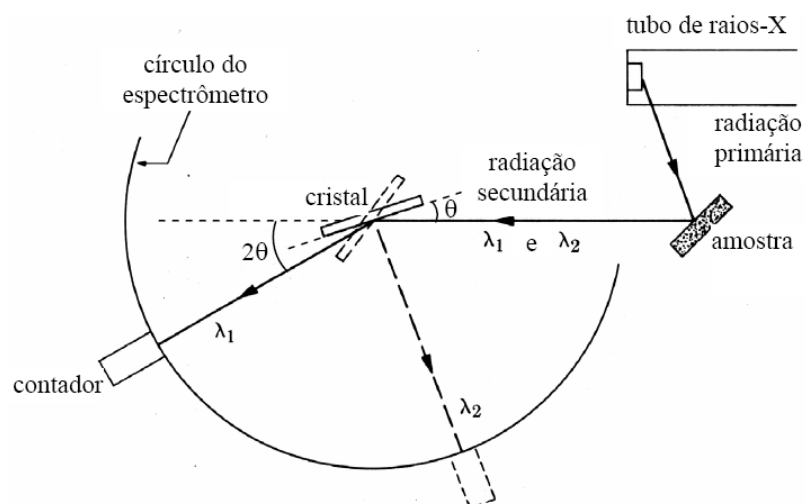


FIGURA 11 – Espectrômetro de Dispersão de Comprimentos de onda

A difratometria de raios X permite identificação da natureza botânica dos amidos revelando a presença e as características da estrutura cristalina dos grânulos de amido, através do empacotamento de amilose e amilopectina (SINGH et al., 2003; LACERDA, 2006).

3.6.3 Microscopia Óptica

Os grânulos de amido tem sido submetidos a investigações estruturais desde a invenção do microscópio. A microscopia aparece como uma ferramenta importante nos estudos das características dos grânulos de amidos, fornece informações sobre a origem dos amidos e pode ser utilizado para examinar os grânulos resultantes do processo de modificação que pode não ocorrer de maneira uniforme (LACERDA, 2006; FRANCO et al., 2002).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

O amido de milho Maizena® Duryea® (Lote M6, validade: 08/04/08) foi adquirido no comércio local. O amido de mandioca da marca Pinduca (Lote XX783-G1T1, validade: mai/08), foi gentilmente cedido pelo laboratório de Raízes e Tubérculos do Curso de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Ponta Grossa. As soluções utilizadas para modificação e controle foram preparadas e padronizadas com reagentes de grau analítico.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Obtenção do Amido Oxidado

O amido oxidado foi obtido por adaptações do método descrito por Kuakpetoon e Wang (2001). Uma suspensão 40% foi preparada por adição de 300g de água destilada em 200g de amido nativo (base seca, bs) e foi aquecida a 35 °C sob agitação magnética. O pH foi ajustado para 9,5. Adicionou-se hipoclorito de sódio lentamente por 30 minutos, em diferentes proporções de massa de cloro/massa de amido, para cada grau de oxidação desejado (Tabela 3), mantendo-se o pH em 9,5 e a temperatura em 35 °C. Após adição de hipoclorito, a suspensão foi mantida ao mesmo pH e temperatura por um tempo de 50 min sob agitação. A suspensão foi neutralizada a pH 7,0. Para interromper a oxidação foi adicionado $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (200ppm em relação à massa inicial de amido). O precipitado foi filtrado e lavado com água destilada até completa ausência de cloro livre, testada com solução de AgNO_3 . A amostra foi seca por 48 h a 30 °C e acondicionada em dessecador. Os pHs foram ajustados com soluções de NaOH 1N e H_2SO_4 1N padronizadas.

TABELA 3 – Graus de oxidação das amostras

Amostra	g de Cl / 100 g de amido (bs)
Mandioca / Milho OX1	0,8
Mandioca / Milho OX2	2,0
Mandioca / Milho OX3	5,0

4.2.2 Obtenção do Amido Ácido-Modificado

O amido ácido modificado foi obtido por adaptações do método descrito por Lawal et al. (2005). Cem gramas de amido nativo foram suspensos em 500 mL de solução padronizada de HCl 0,15M e a mistura foi agitada magneticamente por 8 horas, a 30 °C ou 50 °C. O amido ácido-modificado foi filtrado e o resíduo obtido foi lavado com água destilada até completa ausência de cloro livre na água filtrada, testada com solução de AgNO₃. A amostra foi seca por 48 h a 30 °C.

4.2.3 Microscopia Óptica

Cada amostra foi disposta em uma lâmina de vidro e imersa em água destilada. Em seguida, foram feitas as observações dos grânulos a um aumento de 1000X com auxílio de um óleo de imersão. As amostras foram observadas em lupa estereoscópica (OLYMPUS modelo SZX), dotada de filtro polarizador e fotografadas com o captador de imagens (MEDIA CIBERNETICS modelo COOL SNAP PRO COLOR) e foram identificadas e dotadas de escala com o programa IMAGE PRO PLUS.

4.2.4 Difractometria de Raios X

As amostras foram analisadas no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP - Campus Araraquara). Com o intuito de caracterizar os grânulos de amido, nativos e modificados, cada amostra foi depositada sobre um suporte de vidro próprio do equipamento e exposta à radiação $\text{Cu}_{K\alpha}$ (comprimento de onda de 1.542 Å) submetida à 20 kV corrente de 20 mA de $I = 1,78897 \times 10^{-1}$ nm, no difratômetro Siemens Mod. D-500, a um tempo de varredura de $0.5^\circ \text{ min}^{-1}$ na geometria Bragg-Brentano de $5 < \theta < 70$.

As curvas de difração por raios X de todas as amostras sofreram aplicação de '*smoothing*' para diminuir os ruídos instrumentais.

4.2.5 Análise Térmica

Com a finalidade de obter resultados precisos, os equipamentos (TG/DTA 60 e DSC 60 – ambos SHIMADZU) foram calibrados seguindo as normas do fabricante. As amostras foram mantidas em dessecador até serem pesadas e acondicionadas em micro-cadinhos pré-tarados na balança. Os equipamentos foram dotados de cadinho de referência (vazio e idêntico ao da amostra) e o programa TA 60 (SHIMADZU) foi utilizado para obtenção dos valores observados nas curvas.

A termogravimetria (TG) foi realizada nas seguintes condições: massa da amostra de aproximadamente 9,0 mg; atmosfera de ar sintético a uma vazão de 100 mL min^{-1} ; razão de aquecimento de $20^\circ \text{ C min}^{-1}$, de 30° C a 600° C .

Para remoção de impurezas, os cadinhos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizados na TG foram mergulhados em um béquer com ácido nítrico que foi levado à chama azul do bico de Bunsen até completa evaporação. Os cadinhos foram enxaguados com água destilada e levados a mufla por 40 min a 1000°C. Após este processo, para evitar a deposição de gordura das mãos ou de outras sujidades, os cadinhos foram tocados apenas com pinças.

Cada amostra levada a análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi misturada à água (proporção amido:água de 1:4) e deixada em repouso por pelo menos duas horas para intumescimento dos grânulos de amido. Neste período, a suspensão sofreu precipitação natural, por isso, a fim de promover a homogeneização, cada amostra foi agitada manualmente. Então, com uma micropipeta, foram inseridos 10 μL da suspensão em um micro-cadinho de alumínio que posteriormente foi selado.

Com o objetivo de obter a entalpia de gelatinização das amostras, a DSC foi realizada nas seguintes condições: massa da amostra de aproximadamente 10,0 mg (em suspensão), atmosfera de ar sintético a uma vazão de 100 mL min^{-1} ; razão de aquecimento igual a 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, de 30 $^{\circ}\text{C}$ a 100 $^{\circ}\text{C}$.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Segundo Lewen et al. (2003), para comparar os resultados de técnicas combinadas, é importante se ter em mente que cada técnica prova algo diferente, a diferentes tempos e com sensibilidades diferentes aos elementos e aos diferentes níveis da estrutura, heterogeneidade e funcionalidade.

Os amidos oxidados, em geral, são muito sensíveis ao calor, devendo ser secos a baixas temperaturas para evitar o escurecimento por caramelização. Dias (2001) afirma que a característica mais perceptível do amido oxidado com hipoclorito é a brancura, onde dentro de certos limites, a descoloração é diretamente proporcional ao grau de oxidação. O autor cita que em 1967 relatou-se que os grânulos de amido oxidados são semelhantes em aparência aos grânulos de amido não tratados.

Como o NaOH é um reagente comum usado na extração ou modificação de amidos, variações significantes nas propriedades do amido podem estar relacionados com a presença de diferentes quantias de álcali residual em amidos modificados ou isolados. A diferentes temperaturas, a presença de álcali influencia o comportamento da gelatinização de amidos de cereais através de sua habilidade para estabilizar os grânulos de amido, provavelmente via interações eletrostáticas entre íons Na^+ e grupos hidroxila do amido. Além disso, resulta em variações nas propriedades de amidos como cor, viscosidade da pasta, propriedades de gel e tendência a retrogradação (LAI et al., 2002).

A modificação também reduz o pH do amido nativo. No derivado ácido modificado, isto pode ser em parte atribuído ao efeito residual do ácido usado na modificação. É também razoável atribuir a redução no pH após oxidação à formação dos grupos carboxila nas moléculas do amido, que se dissocia para tornar o amido mais ácido (LAWAL et al., 2005).

5.1 MICROSCOPIA ÓPTICA

Os grânulos dos amidos de milho e de mandioca apresentam diâmetros parecidos, porém são morfologicamente diferentes. O amido de milho nativo apresenta formas poliédrica e polimorfismo, superfície lisa e tamanho variando entre aproximadamente 5 e 20 μm , confirmando os resultados de SINGH et al. (2003); CHUNG e LAI (2006) e LACERDA (2006). Já os grânulos de mandioca nativos apresentam morfologia arredondada, um pouco maiores que os grânulos de amido de milho. A morfologia externa dos amidos de milho e mandioca nativos está apresentada na Figura 12.

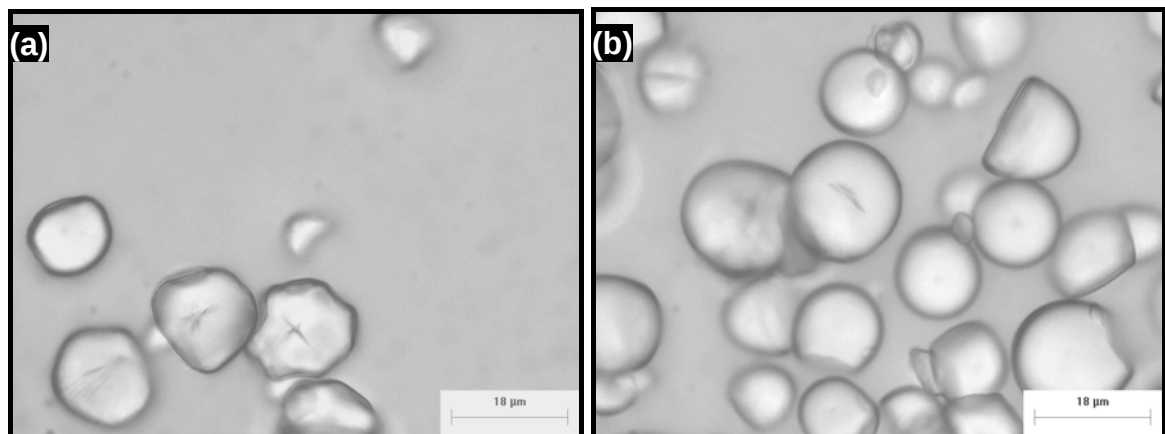


FIGURA 12 – Microscopia óptica dos amidos de milho (a) e de mandioca (b) nativos a um aumento de 1000X.

Os grânulos de amidos modificados por tratamento ácido pelo emprego de HCl a 30 °C e a 50 °C (Figura 13) sofreram alterações na sua morfologia externa se comparados aos grânulos de amido nativo. Com o emprego da temperatura mais elevada, é possível verificar uma maior degradação superficial, sendo a região do hilo a mais atacada pelo ácido em ambas as temperaturas utilizadas.

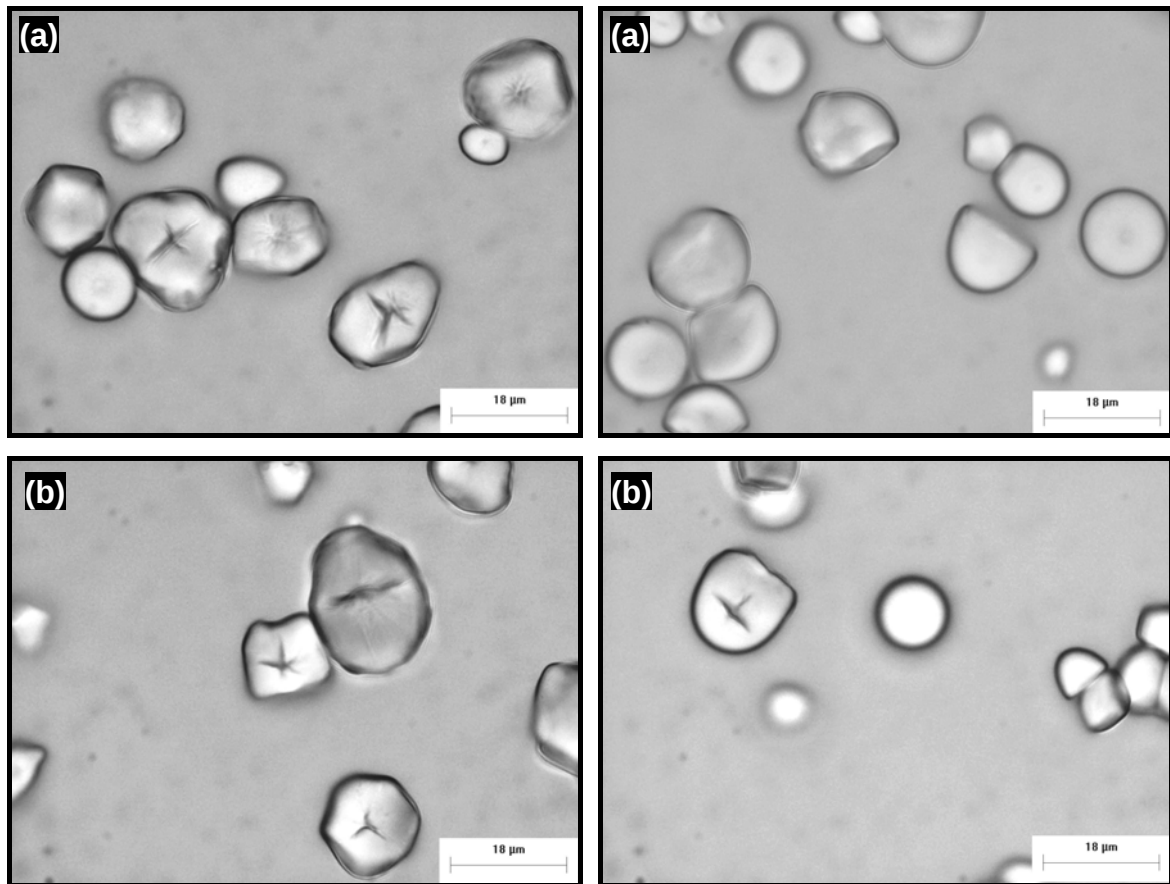


FIGURA 13 – Microscopia óptica dos amidos de milho (a esquerda) e de mandioca (a direita) ácido-modificados a 30°C (a) e a 50°C (b) a um aumento de 1000X.

No estudo de lintnerização, Jayakodi e Hoover (2002) verificaram que a superfície dos grânulos de amido de milho foi corroída apresentando numerosas crateras e poros de dimensões variadas, afirmando que o tamanho de grânulo e a presença de poros na superfície do grânulo afetam a hidrólise ácida na região amorfa do grânulo.

É comum encontrar fissuras em alguns grânulos de amidos oxidados e sua extensão é resultado direto da sua secagem (KUAKPETOON; WANG, 2001). Com o emprego destas condições de análise não foi detectada diferença entre a aparência dos grânulos de amido de mandioca nativos e oxidados, confirmando os resultados obtidos por Kuakpetoon e Wang (2001).

A morfologia externa dos amidos de milho e mandioca modificados pelo emprego de diferentes concentrações NaOCl, observada por microscopia óptica, está apresentada na Figura 14.

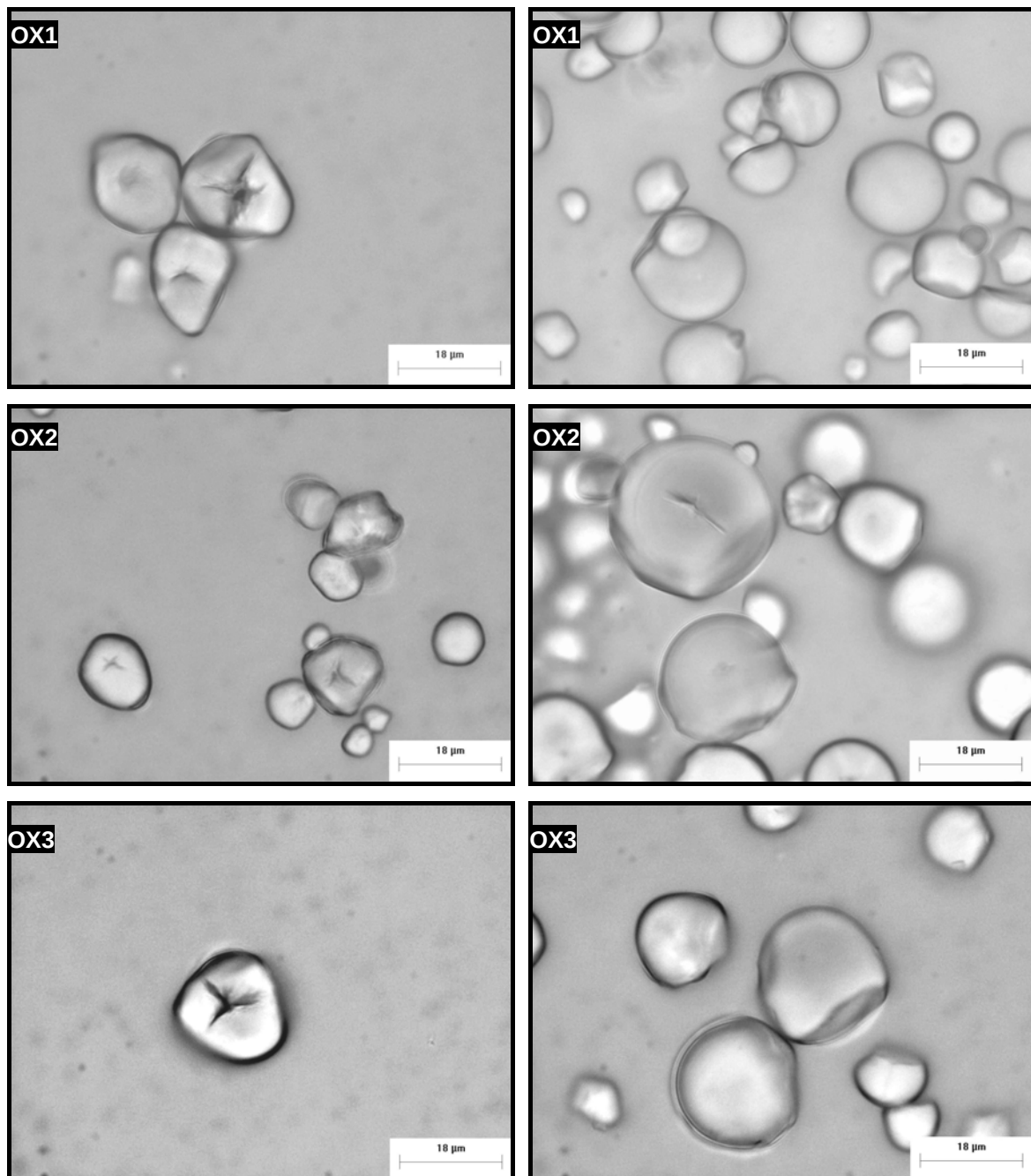


FIGURA 14 – Microscopia óptica dos amidos de milho (a esquerda) e de mandioca (a direita) oxidados a um aumento de 1000X.

Nota: OX1, OX2 e OX3 são, respectivamente 0,8; 2 e 5 g Cl/100g de amido (bs)

Dias (2001) comenta que observações em microscópio óptico indicaram que a oxidação acontece na superfície e no interior do grânulo de amido. Por outro lado, em outros estudos, a oxidação com hipoclorito não causou mudanças na birrefringência e no difratograma de raios X, sugerindo que a oxidação acontece principalmente na região amorfa do grânulo de amido.

5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Algumas informações a respeito da propriedade cristalina dos grânulos de amido de milho e de mandioca foram obtidas através da difratometria de raios X.

O difractograma de raios X do amido de milho (Figura 15), mostra um padrão de cristalinidade típico de cereais.

De acordo com vários estudos, os grânulos de amido de milho nativo podem ser classificados como padrão tipo A, enquanto que os de mandioca nativo são padrão tipo B. Segundo CHEETAM e TAO (1998), o padrão tipo A apresenta fortes singletos em 2θ igual a 15° e 23° e um dubleto em torno de 2θ igual a 18° .

Com um aumento no conteúdo de amilose nos grânulos de milho, o pico 2θ igual a 15° fica progressivamente mais fraco e largo, enquanto que o dubleto a 2θ igual a 17° e 18° tendem a um singleto mais atenuado. Similarmente, o pico 2θ igual a 22° decresce em intensidade e se divide em um dubleto (CHEETAM; TAO, 1998; JAYAKODI; HOOVER, 2002).

Embora o amido de mandioca não apresente maior conteúdo de amilose em relação ao amido de milho, é esperado que o difratograma tenda ao formato descrito anteriormente, pois são botanicamente diferentes. Uma sendo cereal e outra um tubérculo apresentam padrões de cristalinidades diferentes (Figuras 15 e 16).

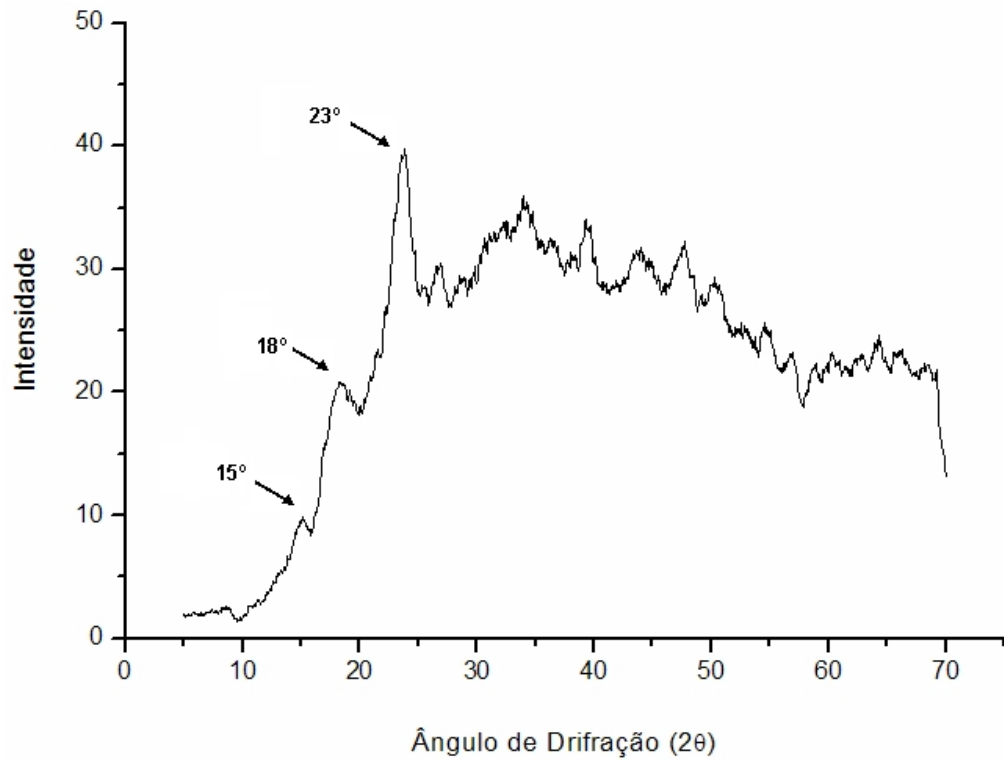


FIGURA 15 – Difractograma de raios X do amido de milho nativo

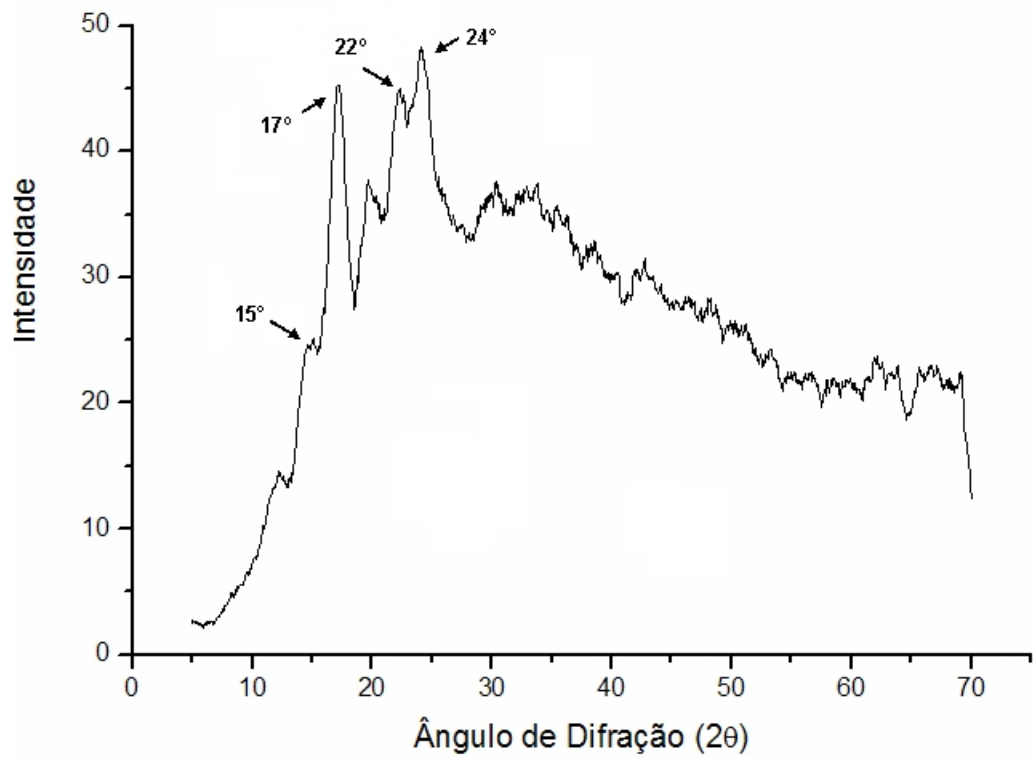


FIGURA 16 – Difractograma de difração de raios X do amido de mandioca

Assim, verifica-se que o amido de mandioca possui um padrão típico de tuberosas (Figura 16), com picos de intensidade correspondente a dois singletos em 15 e 17°, um dubleto em 2θ igual a 22 e 24° e outro dubleto em 2θ igual a 5 e 6° (CHEETAM; TAO, 1998; CEREDA et al., 2001; JAYAKODI; HOOVER, 2002).

As curvas de difração de raios X obtidas para os amidos oxidados de ambas as fontes botânicas, mostram que não houve mudanças significativas nos padrões de cristalinidade. Investigações prévias têm mostrado que o hipoclorito penetra profundamente no grânulo, agindo principalmente na região amorfa, ou seja, na região correspondente à presença de amilose (CHATTOPADHYAY; SINGHAL; KULKARNI, 1997). Resultados semelhantes haviam sido obtidos por Kuakpetoon; Wang (2001, 2006) em amidos de tuberosas e de cereais após 0,8; 2,0 e 5,0% de cloro ativo na modificação com NaOCl.

Algumas características estruturais do milho híbrido (*Z. mays*) e seus derivados oxidados e ácido-modificados foram investigados por LAVAL et al. (2005). Diferenças não significativas ($P < 0,05$) foram observadas entre os padrões de raios X do amido nativo e modificado, exceto dos derivados ácido modificados que mostraram picos ligeiramente mais agudos a $2\theta = 18.8^\circ$ e 25.0° . Esta observação pode ser atribuída ao aumento de cristalinidade após tratamento ácido, ou seja, a modificação ácida destrói preferencialmente a região amorfa do grânulo (ATICHOKUDOMCHAI; VARAVINIT; CHINACHOTI, 2004).

O ácido primeiro degrada gradualmente a superfície dos grânulos de amido, depois a região interna. Ele preferencialmente quebra a região amorfa porque a área cristalina não é livremente acessível para o ácido permanecendo intacta. Para elucidar a razão lenta da hidrólise da região cristalina do grânulo do amido, duas hipóteses foram propostas. Primeira, o empacotamento denso das cadeias e dos

cristais de amido não permite prontamente a penetração de H_3O^+ nas regiões. Segundo, a transformação cíclica $\rightarrow$ linear (requerida para hidrólise de ligação glicosídica) ocorre muito lentamente devido à imobilização da conformação do açúcar dentro dos cristais de amido (JAYAKODY; HOOVER, 2002).

5.3 ANÁLISE TÉRMICA

5.3.1 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

Através das curvas termogravimétricas (Figuras 17 e 18) dos amidos de milho e de mandioca nativos, ácido-modificados a 30°C e a 50°C, e oxidados com diferentes concentrações de hipoclorito de sódio, é possível verificar os mesmos eventos térmicos (desidratação em uma etapa e decomposição em duas etapas), cujas temperaturas e percentagens de perda de massa estão demonstradas nas Tabelas 4 e 5.

A desidratação, evento endotérmico observado por DTA (Figuras 17 e 18), inicia aos 30°C (T_1). Os amidos nativos e ácido-modificados de ambas as fontes botânicas, perdem aproximadamente a mesma quantia de água, variando de 12,3 a 13,7% num intervalo de temperatura (ΔT_1) entre 30 e 116°C.

Em sua dissertação, YONEMOTO (2006) descreve que o poder de inchamento está associado mais com a estrutura do grânulo e composição química, particularmente com o conteúdo de amilose e lipídeo, do que com o tamanho do grânulo. Cita que, em outros estudos foi encontrado que a temperaturas maiores que 50°C os grânulos tipo A tiveram poder de inchamento mais alto do que os grânulos tipo B.

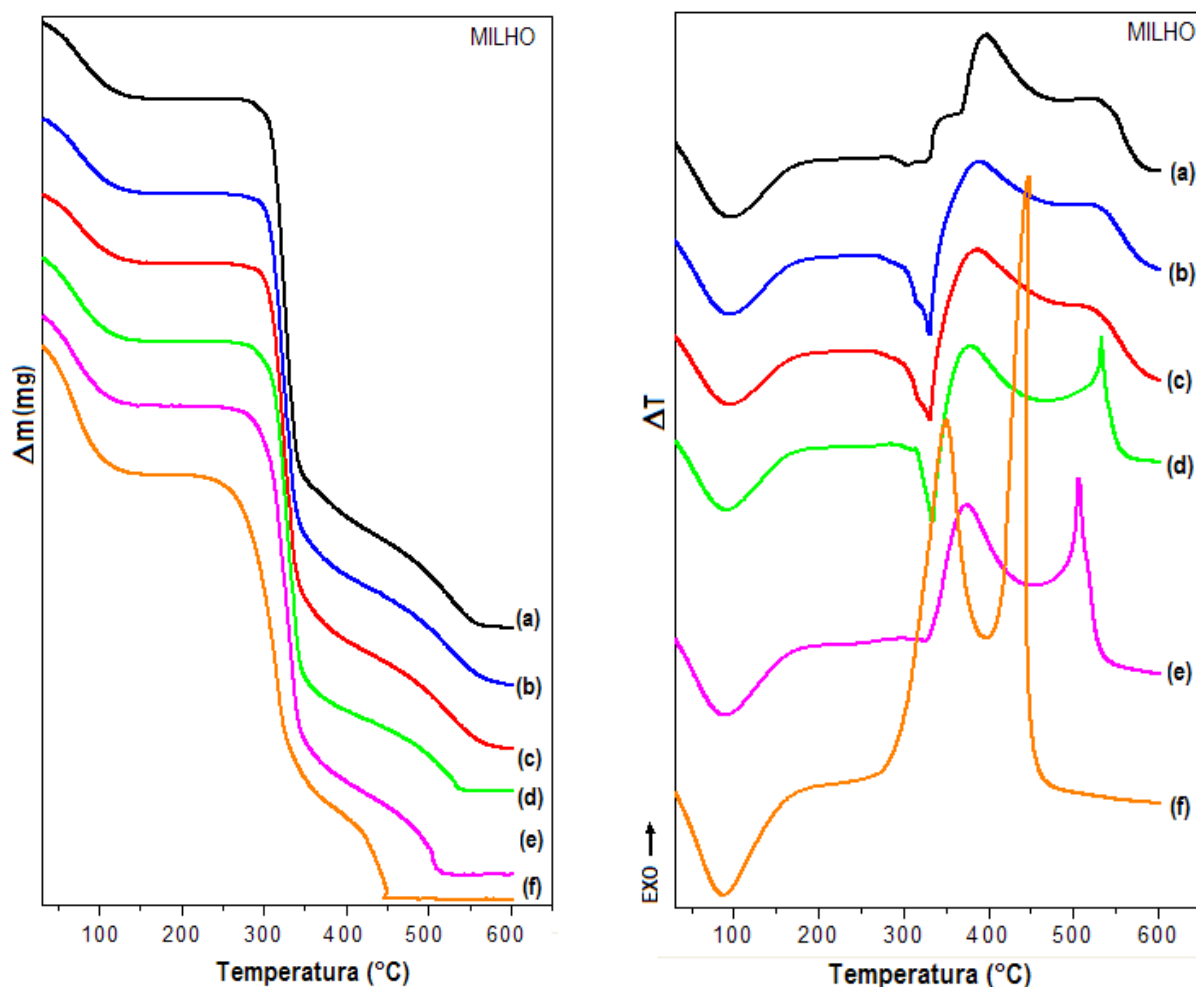


FIGURA 17 – Curvas TG e DTA dos amidos de milho nativo e modificados

Nota: (a) = amido nativo; (b) = amido ácido- modificado a 30°C; (c) = amido ácido-modificado a 50°C; (d), (e) e (f) são os amidos oxidados com 0,8; 2 e 5 g de Cl / 100 g de amido, respectivamente.

TABELA 4 – Perdas de massa e intervalo de temperaturas de desidratação e de decomposição obtidas por TG das amostras de amido de milho nativos e modificados

Amostra	Desidratação		Decomposições			
	ΔT_1 (°C)	Δm_1 (%)	ΔT_2 (°C)	Δm_2 (%)	ΔT_3 (°C)	Δm_3 (%)
Milho (a)	30 – 116	12,8	305 – 342	63,8	342 – 553	23,3
Milho (b)	30 – 115	13,5	295 – 341	63,0	341 – 564	23,4
Milho (c)	30 – 115	12,7	293 – 344	62,0	344 – 560	25,3
Milho (d)	30 – 110	15,3	307 – 345	64,3	345 – 543	19,4
Milho (e)	30 – 106	16,8	304 – 345	61,3	345 – 524	21,9
Milho (f)	30 – 101	23,3	273 – 330	52,9	330 – 454	23,7

Nota: (a) = amido nativo; (b) = amido ácido- modificado a 30°C; (c) = amido ácido-modificado a 50°C; (d), (e) e (f) são os amidos oxidados com 0,8; 2 e 5 g de Cl / 100 g de amido, respectivamente.

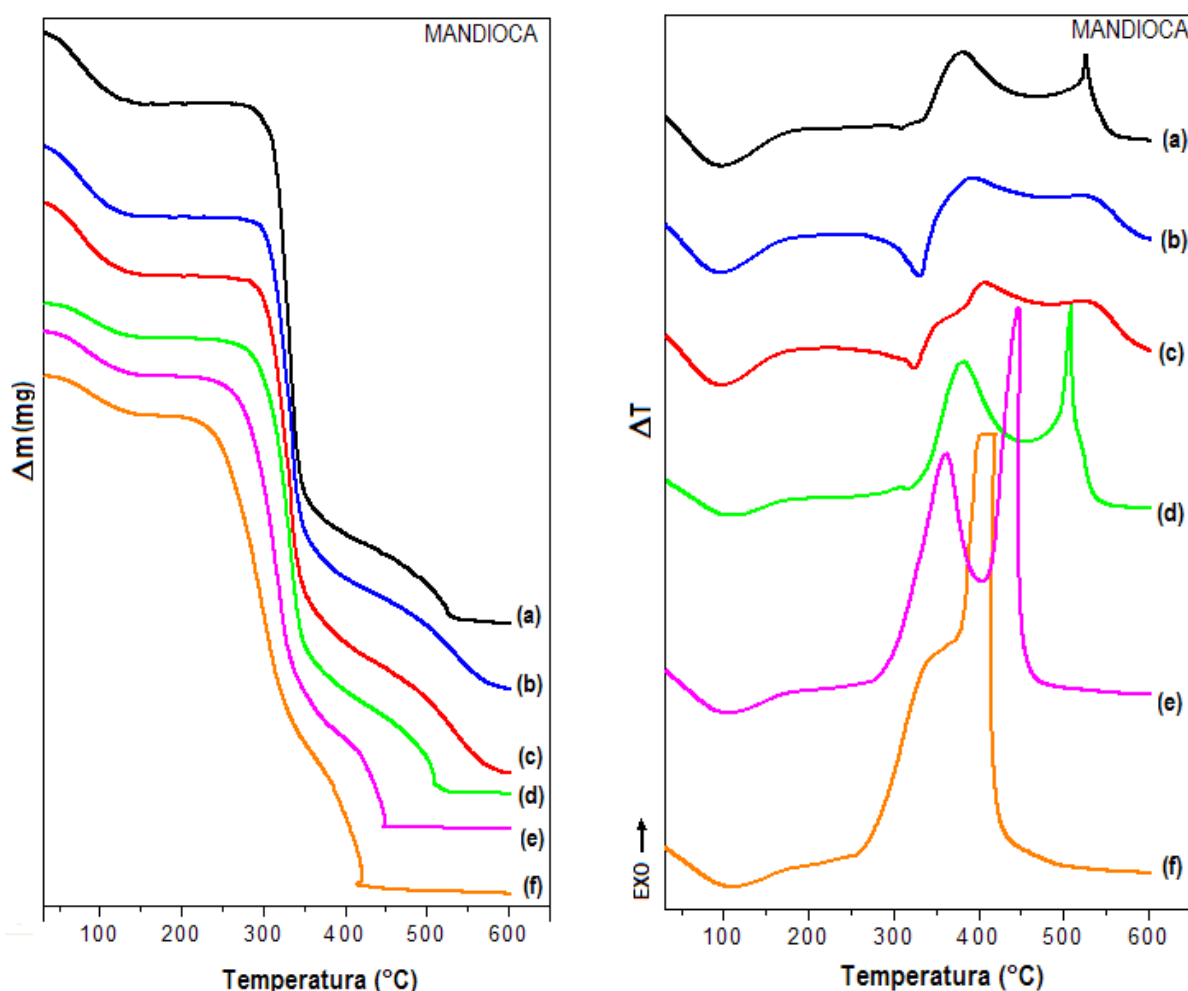


FIGURA 18 – Curvas TG e DTA dos amidos de mandioca nativo e modificados

Nota: (a) = amido nativo; (b) = amido ácido- modificado a 30°C; (c) = amido ácido-modificado a 50°C; (d), (e) e (f) são os amidos oxidados com 0,8; 2 e 5 g de Cl / 100 g de amido, respectivamente.

TABELA 5 – Perdas de massa e intervalo de temperaturas de desidratação e de decomposição obtidas por TG das amostras de amido de mandioca nativos e modificados

Amostra	Desidratação		Decomposições			
	ΔT_1 (°C)	Δm_1 (%)	ΔT_2 (°C)	Δm_2 (%)	ΔT_3 (°C)	Δm_3 (%)
Mandioca (a)	30 – 113	12,3	309 – 347	68,4	347 – 554	19,2
Mandioca (b)	30 – 116	13,7	298 – 349	62,0	349 – 600	24,1
Mandioca (c)	30 – 112	12,9	290 – 343	56,7	343 – 600	30,3
Mandioca (d)	30 – 128	7,2	301 – 349	67,4	349 – 532	25,3
Mandioca (e)	30 – 126	8,8	267 – 331	58,9	331 – 454	32,2
Mandioca (f)	30 – 131	7,9	247 – 331	58,1	331 – 429	33,9

Nota: (a) = amido nativo; (b) = amido ácido- modificado a 30°C; (c) = amido ácido-modificado a 50°C; (d), (e) e (f) são os amidos oxidados com 0,8; 2 e 5 g de Cl / 100 g de amido, respectivamente.

Com o aumento da temperatura utilizada na hidrólise ácida, há um decréscimo na percentagem de desidratação. Observa-se, no entanto, que a oxidação do amido de milho (Tabela 4), aumenta a capacidade de absorção de água, uma vez que a percentagem de perda de massa (Δm_1) é maior do que para o amido nativo. O mesmo não é observado para o amido de mandioca (Tabela 5).

Os resultados de Lawal et al. (2005) revelaram que a oxidação aumenta a capacidade de absorção de água pois as ligações hemiacetais dos grupos carboxílicos nos amidos oxidados permitem uma maior extensão do inchamento.

O fato de o amido de mandioca oxidado ter resultados contrários quanto a capacidade de absorção de água, pode ser por apresentar menor conteúdo de amilose do que o amido de milho. Segundo Wang e Wang (2003), ambas as lamelas amorfa e cristalina nos grânulos de amidos são importantes na absorção e retenção de água.

Provavelmente, repulsões eletrostáticas que resultam das interações dos grupos funcionais das moléculas dos amidos oxidados facilitaram a infiltração de moléculas de água no interior dos grânulos do amido. Entretanto, as propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas reduzem após modificação ácida. Possivelmente, as repulsões eletrostáticas resultam em interações dos grupos funcionais nas moléculas do amido, facilitando a lixiviação de moléculas de água dos grânulos de amido (LAWAL et al., 2005)

A temperatura inicial (T_2) de decomposição térmica decresce no sentido de um tratamento térmico mais intenso para os amidos de milho e de mandioca, bem como a massa perdida no primeiro intervalo de decomposição (Δm_2). Após o segundo intervalo de decomposição (Δm_3) todas as amostras chegam com massa final próxima a zero.

Observa-se que, sob estas condições de análise, quanto maior o grau de modificação oxidativa e maior a temperatura empregada na hidrólise ácida, mais instável termicamente é a amostra. Assim, a temperatura de decomposição (T_2) decresce enquanto que os picos de decomposição, característicos de uma reação exotérmica, são maiores.

A quebra de algumas ligações, particularmente na amilopectina, contribui para a desintegração dos grânulos a altas temperaturas (LAWAL et al., 2005). Segundo Agarwall et al. (1997), o tratamento térmico em amidos normalmente leva à sua despolimerização quando a temperatura aplicada excede os 300 °C. Em atmosfera de ar, a fase inicial de decomposição é exotérmica devido ao começo da combustão gasosa. A segunda fase, também exotérmica, é atribuída a combustão dos resíduos carbonáceos (cinzas). Os autores citam que alguns derivados glicosídicos são os principais componentes dos produtos decompostos, além de gases complexos e água liberada.

Dentre estes derivados, podem ser citados os produtos da reação de Maillard, que se dá com intervenção de aminoácidos e açúcares redutores na presença de calor. O conteúdo de proteína do amido de milho nativo, por exemplo, é geralmente próximo a 0,35%, o que o torna uma possível matéria-prima para esta reação (ADEBOWALE; AFOLABI; OLU-OWALABI, 2006)

Acompanhando a decomposição por DTA (Figuras 17 e 18), verifica-se que, após os 250 °C, há três eventos consecutivos, o primeiro endo e os demais são exotérmicos, mas somente em algumas amostras (Figura 17 a, b, c, d; Figura 18 a, b, c). Nas demais amostras, este primeiro pico endotérmico pode ter sido mascarado pelas reações seguintes, provavelmente porque as reações exotérmicas têm uma variação de temperatura muito mais intensa.

Quando esta variação de temperatura da referência T_r , e a da amostra T_a ($T_r - T_a = \Delta T$) torna-se mais intensa, as decomposições são visualizadas por eventos cada vez mais exotérmicos nas curvas DTA. Simultaneamente a curva TG apresenta um desvio, sendo projetada para a direita no eixo x (temperatura), formando uma espécie de 'barriga'.

Este aumento na variação das temperaturas ($T_r - T_a$) ocorre principalmente nos amidos oxidados e torna-se cada vez intenso com o aumento do grau de oxidação. Sabe-se o aumento da concentração de hipoclorito gera maior degradação tanto da amilose quanto da amilopectina e uma diminuição do número médio do grau de polimerização (DP) (CHATTOPADHYAY; SINGHAL; KULKARNI, 1997; KUAKPETOON; WANG, 2006). Sendo degradadas, há uma maior disponibilidade de ataque do agente oxidante na região interna dos grânulos, facilitando a combustão da amostra pela penetração do gás oxigênio (utilizado na análise) no interior dos grânulos, o que pode explicar os picos cada vez mais exotérmicos.

Através das curvas DTA (Figuras 17 e 18) é possível verificar que os picos exotérmicos de decomposição são maiores para o amido de mandioca que os obtidos para o amido de milho. Segundo Franco et al. (2002), amidos de tuberosas são mais reativos para modificações químicas do que os amidos de cereais devido a menor estabilidade da cristalinidade tipo B em relação à cristalinidade dos cereais que é do tipo A.

Esta susceptibilidade à oxidação também é explicada por Kuakpetton e Wang (2006). A fração de amilose do amido de tubérculo (batata) é mais propensa à quebra das ligações glicosídicas se comparada aos amidos de cereais (arroz e milho). A maior susceptibilidade à oxidação da amilose do amido de batata possivelmente é causada por esta apresentar maior grau de polimerização (DP) se

comparada aos amidos de arroz e milho. Como a amilose é largamente distribuída na região amorfa, que é onde a oxidação acontece, a amilose com um alto DP tem maior probabilidade de ser oxidada. Franco et. al (2002) comentam que o peso molecular da amilose no amido de batata é muitas vezes maior que o dos cereais, confirmado pelo grau de polimerização da amilose. Comentam ainda que o amido de mandioca é equivalente ao da batata.

Por outro lado, por possuir maiores teores de amilose, os amidos de cereais apresentam maiores teores de lipídios do que os amidos de tuberosas; no milho regular os lipídios representam 0,7% em média, enquanto o amido de mandioca possui 0,1% do conteúdo total (Franco, et al., 2002). Assim, as temperaturas de gelatinização são maiores para amido de milho regular, que formam o complexo amilose-lipídio, do que as temperaturas obtidas para as variedades com maiores teores de amilopectina (ou menores teores de amilose) (KUAKPETOON; WANG, 2006)

5.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As Figuras 19 e 20, respectivamente, mostram as curvas DSC dos amidos de milho e de mandioca antes e depois das modificações. As temperaturas *onset* (T_o) e de pico (T_p) e a entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}) dos amidos de milho e de mandioca nativos, ácido-modificados por HCl a 30°C e a 50°C e oxidados com diferentes concentrações de hipoclorito de sódio, estão nas Tabelas 6 e 7.

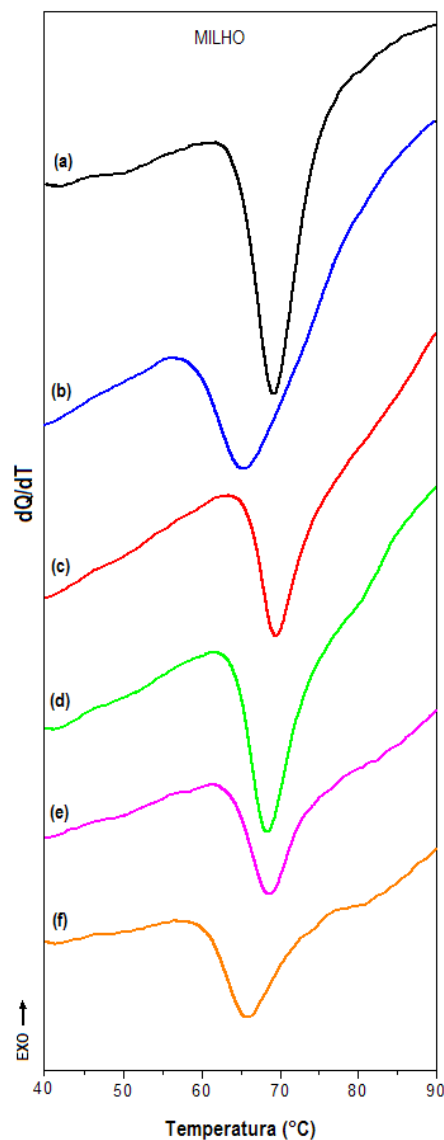


FIGURA 19 – Curvas DSC: Endotermas de gelatinização dos amidos de milho nativo e modificados. Nota: (a) = amido nativo; (b) = amido ácido- modificado a 30°C; (c) = amido ácido-modificado a 50°C; (d), (e) e (f) são os amidos oxidados com 0,8; 2 e 5 g de Cl / 100 g de amido, respectivamente.

TABELA 6 – Temperaturas *onset* (T_o) e de pico (T_p) e entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}) obtidas por DSC das amostras de amido de milho nativos e modificados

Amostra	T_o (°C)	T_p (°C)	ΔH_{gel} (J g ⁻¹)
Milho (a)	66,33	72,44	19,92
Milho (b)	63,55	68,07	15,99
Milho (c)	65,23	69,60	13,41
Milho (d)	63,44	68,31	14,01
Milho (e)	64,02	68,52	14,93
Milho (f)	60,85	65,70	15,41

Nota: (a) = amido nativo; (b) = amido ácido- modificado a 30°C; (c) = amido ácido-modificado a 50°C; (d), (e) e (f) são os amidos oxidados com 0,8; 2 e 5 g de Cl / 100 g de amido, respectivamente.

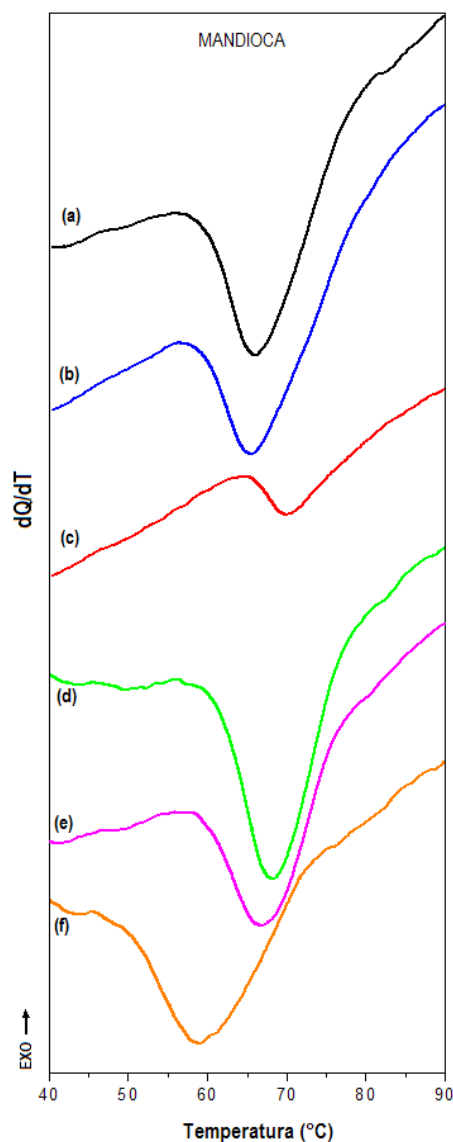


FIGURA 20 – Curvas DSC: Endotermas de gelatinização dos amidos de mandioca nativos e modificados

Nota: (a) = amido nativo; (b) = amido ácido- modificado a 30°C; (c) = amido ácido-modificado a 50°C; (d), (e) e (f) são os amidos oxidados com 0,8; 2 e 5 g de Cl / 100 g de amido, respectivamente.

TABELA 7 – Temperaturas *onset* (T_o) e de pico (T_p) e entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}) obtidas por DSC das amostras de amido mandioca nativos e modificados.

Amostra	T_o (°C)	T_p (°C)	ΔH_{gel} (J g ⁻¹)
Mandioca (a)	63,80	69,74	8,03
Mandioca (b)	59,96	65,58	13,25
Mandioca (c)	65,48	69,98	13,65
Mandioca (d)	65,30	72,60	16,17
Mandioca (e)	62,19	68,57	17,03
Mandioca (f)	58,03	64,12	22,35

Nota: (a) = amido nativo; (b) = amido ácido- modificado a 30°C; (c) = amido ácido-modificado a 50°C; (d), (e) e (f) são os amidos oxidados com 0,8; 2 e 5 g de Cl / 100 g de amido, respectivamente.

As características de gelatinização de grânulos de amido nativos tipo A e B, característico de cereais e tuberosas, respectivamente, são diferentes. Comparados com os grânulos tipo A, os grânulos nativos de amido tipo B começam a gelatinizar a temperatura inicial (T_o) menor, mas têm altas temperaturas de pico (T_p). Grânulos nativos de amido tipo A têm entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}) maior que os do tipo B. Estes resultados estão de acordo com os descritos por Singh et al. (2003).

O amido de milho regular, em contraste com o de mandioca, tem uma faixa mais longa de temperatura de gelatinização devido ao complexo amilose-lipídio que reforça a sua estrutura granular (Murphy, 2000).

O tamanho dos grânulos também podem interferir nas temperaturas de gelatinização (T_o e T_p). Os grânulos de milho nativos são menores e apresentam maiores temperaturas de gelatinização se comparado aos grânulos de amido de mandioca.

Alguns autores buscam elucidar o que ocorre durante o aquecimento das dispersões de amido segundo a proporção de amilose/amilopectina. A amilopectina tem um papel principal na cristalinidade dos grânulos de amido. Altas temperaturas de transição têm sido relatadas como resultados do alto grau de cristalinidade, que fornece estabilidade estrutural aos grânulos e maior resistência à gelatinização. Assim, a presença de amilose abaixa o ponto de fusão das regiões cristalinas e a energia para iniciar a gelatinização, pois as longas cadeias de amilopectina requerem uma maior temperatura para dissociar completamente do que aquela requerida para cadeias mais curtas das duplas hélices. Esta correlação indica que o amido com alto conteúdo de amilose tem maior região amorfa, e perde região de cristalinidade a menor temperatura de gelatinização (SINGH et al., 2003).

As temperaturas T_o e T_p reduziram nos amidos de milho modificados quando confrontadas com as obtidas para o amido nativo, possivelmente devido à degradação das cadeias da molécula durante a modificação.

Comparando-se os amidos de milho oxidados (Tabela 6 d, e, f), observa-se que as temperaturas T_o e T_p não aumentam quando o grau de modificação é maior. Assim, o maior valor ocorre quando a concentração de cloro ativo é 2% (e). Este resultado está de acordo com os descritos por Wang e Wang (2003). Eles estudaram as propriedades físico-químicas de amidos de milho comum e ceroso (sem amilose) oxidados a diferentes concentrações de hipoclorito de sódio. O aumento da temperatura de gelatinização foi atribuído à hidrólise da lamela amorfa (amilose), que desestabiliza a lamela cristalina (amilopectina) aumentando a hidratação e o inchamento dos cristais. Conseqüentemente, quando a lamela amorfa é degradada, as temperaturas relacionadas à gelatinização foram deslocadas para temperaturas mais altas até que a concentração de cloro atingisse 1,25%. Quando o cloro ativo excedeu 1,25%, as temperaturas T_o e T_p decresceram, possivelmente devido à degradação das lamelas cristalinas.

Comparando amidos de milho nativos com os oxidados, observa-se que a entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}) reduziu após modificação, provavelmente devido à cisão das ligações glicosídicas durante os processos de modificação química, o que condiz com os resultados de Lawal et al (2005).

No entanto a entalpia entre os amidos oxidados permaneceu inalterada, possivelmente porque a quantia de cristais não é suficiente para afetar a oxidação cristalina (WANG; WANG, 2003). Kuakpetoon e Wang (2006) comentam que estes resultados apóiam as pesquisas anteriores onde citam que a oxidação acontece antes na amilose ou no lipídio e, posteriormente, nas cadeias longas da amilopectina na região amorfa.

O mesmo não ocorreu para o amido de mandioca. Com o aumento da concentração de hipoclorito, houve acréscimo na ΔH_{gel} (Tabela 7) para o amido de mandioca. Isso pode ser devido à introdução de grupos carboxílicos nas moléculas de amido, que estabilizam a estrutura e então mais energia é necessária para iniciar a gelatinização.

Geralmente, durante a análise por DSC das dispersões de amido/água uma larga distribuição na transição endotérmica indica heterogeneidade cristalina, onde menos cristais estáveis derretem em uma temperatura baixa e os cristais restantes derretem a temperaturas mais altas. Isto indica que há uma dependência entre o comprimento das cadeias e às temperaturas de transição e entalpia de fusão. Cadeias externas mais longas de moléculas de amilopectina fornecem altos valores de entalpia de fusão (ELFSTRAND et al., 2004).

A elevada temperatura não apenas aumenta a reatividade da hidrólise da ligação glicosídica, mas também facilita a difusão da solução ácida através da matriz de amido (JAYAKODY; HOOVER, 2002). Desta forma, nota-se que as temperaturas *onset* (T_o) e de pico (T_p) reduziram nos amidos ácido modificados de ambas as fontes botânicas quando comparadas com as dos amidos nativos. Entretanto, quando a temperatura empregada na modificação foi de 50°C, as temperaturas T_o e T_p são maiores que as encontradas para tratamento a 30°C.

A entalpia de gelatinização reduziu após modificação ácida do amido de milho e é menor para aquele que sofreu modificação a 50°C. No entanto, a ΔH_{gel} dos amidos de mandioca ácido-modificados foram maiores do que a do amido nativo e possuem valores aproximados entre si, 13,25 e 13,65 J g⁻¹.

Estes resultados são contrários aos obtidos por Lawal et al. (2005). Segundo eles, sem destruir sua estrutura granular, a modificação ácida aumenta a

temperatura e a endoterma de gelatinização dos amidos. No entanto as propriedades físico-químicas do amido podem diferir de acordo com sua origem e condições de preparo. Além disso, sabe-se que a hidrólise ácida é influenciada pelo número e tamanho dos poros na superfície granular (JAYAKODY; HOOVER, 2002).

Alguns fatores relacionados à análise térmica podem alterar as curvas TG, DTA e DSC. Esses fatores podem ser instrumentais ou operacionais. Autores citam que as temperaturas podem variar de acordo com: razão de aquecimento; natureza do suporte de amostras; profundidade do raio do orifício de suporte no qual é colocada a amostra; localização, natureza e dimensões dos termopares diferenciais; natureza da substância inerte utilizada como referência; compactação da amostra; utilização de tampa sobre o orifício da amostra e influência da atmosfera do forno (BERNAL, 2002; WENDLANT, 1989).

Fatores ligados à característica e tratamento prévio da amostra podem alterar as propriedades de gelatinização. Altay e Gunasekaran (2006) determinaram as propriedades de gelatinização do amido extraído de milho e milho ceroso secos a diferentes temperaturas sob vários conteúdos de água e razões de aquecimento por DSC. Todas as temperaturas de gelatinização aumentam com o aumento da temperatura de secagem e razão de aquecimento. As temperaturas *onset* e de pico permaneceram relativamente constantes, entretanto a temperatura final decresceu na presença de excesso de água. A entalpia de gelatinização do amido de milho decresceu com a temperatura de secagem a 50% de água, entretanto, foi mantida constante para o amido de milho ceroso. Os efeitos do conteúdo de água e razão de aquecimento na entalpia são dependentes um do outro. A quantia mínima de água requerida para gelatinização do amido extraído de milho seco a 20 e 100°C são 21 e 29%, respectivamente.

A concentração de amido parece não interferir significativamente nos resultados de entalpia e nos parâmetros de temperatura associados com a endoterma de gelatinização medidos através da DSC. Lewen et al. (2003) utilizaram quatro concentrações (5, 10, 15 e 25%) de amido de milho nativos e detectaram que, independente da concentração, a gelatinização do amido resultou em uma única endoterma, com uma média de temperatura *onset* (T_o) = $65,9 \pm 0,08$ °C, temperatura de pico (T_p) = $70,6 \pm 0,08$ °C, temperatura final (T_f) = $75,4 \pm 0,16$ °C, e entalpia de gelatinização $\Delta H_{gel} = 17 \pm 1,2$ Jg⁻¹.

As características dos grânulos podem interferir nos resultados: para a mesma fonte botânica, os grânulos menores apresentaram maiores temperaturas de gelatinização (inicial, de pico e final) que os grânulos grandes. Os valores das temperaturas de transição e de gelatinização e entalpias associadas com as endotermas de gelatinização são afetadas pela forma e a arquitetura do grânulo (razão entre região cristalina e amorfa), porcentagem de pequenos e grandes grânulos, e pelas fontes botânicas dos amidos, pois possuem composição (razão amilose/amilopectina e conteúdo de fósforo) diferente. Formas irregulares aos grânulos de amido podem gerar uma baixa T_o e uma faixa de gelatinização ampla (YONEMOTO, 2006).

6 CONCLUSÃO

Através da microscopia óptica foi possível confirmar a morfologia característica dos grânulos de amido nativo de milho e de mandioca, bem como uma maior degradação superficial nos grânulos de amidos modificados por tratamento ácido a 30°C e a 50°C, sendo a região do hilo a mais atacada. Não foi detectada diferença entre a aparência dos grânulos de amido de mandioca nativos e oxidados.

Através da difratometria de raios X confirmou-se a cristalinidade típica de cereais e tuberosas dos amidos nativos de milho e de mandioca, respectivamente. Após as modificações não foi obtida diferença nos padrões de cristalinidade.

Utilizando-se da termogravimetria (TG), independentemente da fonte botânica ou do processo de modificação, foram observados os mesmos eventos térmicos: desidratação em uma etapa e decomposição em duas etapas. Quanto maior a temperatura da hidrólise ácida e quanto maior o grau de modificação com hipoclorito, menor a estabilidade térmica dos amidos, sendo inclusive menor do que para os amidos nativos. Isto indica que os parâmetros empregados nas modificações promovem a desintegração dos grânulos, disponibilizam uma maior área para a ação do calor e facilitam o ataque dos agentes utilizados.

Acompanhando a decomposição por DTA verifica-se que, após os 250 °C, há uma variação de temperatura da referência T_r , e a da amostra T_a ($T_r - T_a = \Delta T$). Os picos exotérmicos de decomposição são maiores para o amido de mandioca que os obtidos para o amido de milho. Ocorrem principalmente nos amidos oxidados e tornam-se mais exotérmicos com o aumento do grau de oxidação, possivelmente devido a uma maior penetração do gás oxigênio (utilizado na análise) no interior dos grânulos.

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) trouxe informações a respeito das temperaturas *onset* (T_o) e de pico (T_p) e entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}). Estas propriedades térmicas sofreram variação a depender da origem botânica e do tipo e grau de modificação sofrida.

Os resultados revelam a relação existente entre a microscopia óptica, difratometria de raios X e análise térmica quando empregadas no estudo dos grânulos de amidos nativos e quimicamente modificados. Através do conjunto destas técnicas e dos resultados obtidos por outros autores, é possível verificar, nas diferentes fontes botânicas do amido, que a amilose e amilopectina são degradadas, mas a amilose é mais susceptível à hidrólise ácida e à oxidação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAM. Associação Brasileira de Produtores de Amido de Mandioca. Disponível em: <<http://www.abam.com.br>>. Acesso em: 06/04/2006.

ADEBOWALE K.O.; AFOLABI. T.A.; OLU-OWOLABI, B.I. Functional, physicochemical and retrogradation properties of sword bean (*Canavalia gladiata*) acetylated and oxidized starches. **Carbohydrate Polymers**, n. 65, p. 93–101, 2006.

AGGARWAL, P.; DOLLIMORE, D.; HEON, K. Comparative Thermal analysis Study of Two Biopolymers, Starch and Cellulose. **Journal of Thermal Analysis**, n. 50, p. 7-17, 1997.

ALTAY, F.; GUNASEKARAN, S. Influence of Drying Temperature, Water Content, and Heating Rate on Gelatinization of Corn Starches. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, n. 54, p. 4235-4245, 2006.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Legislação em Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 263, de 22 de setembro de 2005. Disponível em: <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=18822&word=>>>. Acesso em: 04 jul. 2007.

ATICHOKUDOMCHAI, N.; VARAVINIT, S.; CHINACHOTI, P. A study of ordered structure in acid-modified tapioca starch by ^{13}C CP/MAS solid-state NMR. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, p. 383–389, 2004.

BERNAL, C.; COUTO, A.B.; BREVIGLIERI, S.T.; CAVALHEIRO, E.T.G. Influência de Alguns Parâmetros Experimentais nos Resultados de Análises Calorimétricas Diferenciais – DSC. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 849-855, 2002.

BLASZCZAK, W.; FORMAL, J.; VALVERDE, S.; GARRIDO, L. Pressure-induced changes in the structure of corn starches with different amylose content. **Carbohydrate Polymers**, n. 61, p. 132–140, 2005.

BRASIL. Ministério da Fazenda. Secretaria de Acompanhamento Econômico. **Parecer n.º 274/COGPA/SEAE/MF**, 2001. Disponível em: <www.fazenda.gov.br/seae/documentos/pareceres/arquivosPDF/pcrACavebePilao_syr.PDF>. Acesso em: 14/07/2006.

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

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

CHEETHAM, N.W.H; TAO. L. Variation in crystalline type with amylose content in maize starch granules: an X-ray powder diffraction study. **Carbohydrate Polymers**, n. 36, p. 277–284, 1998.

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

CRUZ-OREA, A.; PITSI, G.; JAMÉE, P.; THOEN, J. Phase Transitions in the Starch-Water System Studied by Adiabatic Scanning Calorimetry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, n. 50, p. 1335-1344, 2002

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

ELFSTRAND, L. FRIGÅRD, T.; ANDERSSON, R.; ELIASSON, ANN-CHARLOTTE.; JÖNSSON, M.; RESLOW, M.; WAHLGREN, M. Recrystallisation behaviour of native and processed waxy maize starch in relation to the molecular characteristics. **Carbohydrate Polymers**, n.57, p. 389–400, 2004.

FRANCO, C.M.L.; DAIUTO, E.R.; DEMIATE, I.M.; CARVALHO, L.J.C.; LEONEL, M.; CEREDA, M.P.; VILPOUX, O.F.; SARMENTO, S.B.S. **Série Culturas De Tuberosas Amiláceas Latino Americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, 2002.

GARCIA-ALONSO, A.; JIMÉNEZ-ESCRIG, A.; MARTÍN-CARRÓN, N.; BRAVO, L.; SAURA-CALIXTO, F. Assessment of some parameters involved in the gelatinization and retrogradation of starch. **Food Chemistry**, n. 66, p. 181-187, 1999.

IONASHIRO, M. **Fundamentos de Termogravimetria e Análise térmica Diferencial / Calorimetria Exploratória Diferencial**. 1. ed. São Paulo: Giz, 2005, 80p.

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

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

_____. Structural characteristics and physicochemical properties of oxidized corn starches varying in amylose content. **Carbohydrate Research**, n. 34, p. 1896–1915, 2006.

LACERDA, L. G. **Uso de técnicas termoanalíticas na caracterização da hidrólise enzimática parcial de amidos de matérias-primas tropicais**. 2006., 79f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2006.

LAI, L.S.; KARIM, A.A.; NORZIAH, M.H.; SEOW, C.C. Effects of Na_2CO_3 and NaOH on DSC thermal profiles of selected native cereal starches. **Food Chemistry**, n. 78, p. 355–362, 2002.

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

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

LEWEN, K. S.; PAESCHKE, T.; REID, J.; MOLITOR, P.; SCHMIDT, S. J. Analysis of the retrogradation of Low Starch Concentration Gels Using Differential Scanning Calorimetry, Rheology, and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, n. 51, p. 2348-2358, 2003.

LOBO, A. R.; SILVA, G. M. de L. Amido resistente e suas propriedades físico-químicas. **Revista de Nutrição**. Campinas, v.16, n. 2, p. 219-226, abr./jun., 2003.

MIZUNO, A.; MITSUIKI, M.; MOTOKI, M. Effect of Crystallinity on the Glass Transition Temperature of Starch. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, n. 46, p. 98-103, 1998.

MURPHY, P. In PHILLIPS, G. O. e WILLIAMS, P. A. **Handbook of hydrocolloids**: Cap 3, Starch. New York: CRC Press LLC Corporate Blvd, 2000.

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

RUSSEL, J. B. **Química Geral**. Tradução de Márcia Guekezina et al. v.1, 2 ed. São Paulo: Makron Books do Brasil, 1994. p. 409-416.

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

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

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

SRIROTH, K.; PIYACHOMWAN, K.; SANGSEETHONG, K.; OATES, C. **Modification of cassava starch**. Paper presented at X International Starch Convention, 11-14 June 2002, Cracow, Poland. Disponível em: <www.cassava.org/Poland/Modification.pdf>. Acesso em: 10/07/2006.

VILPOUX, O. F. **A fécula nos mercados interno e externo**. Disponível em: <<http://www.suct.ms.gov.br/.../A%20fécula%20nos%20mercados%20interno%20e%20externo%20-%20Olivier%20Vilpoux.doc>>. Acesso em: 17/07/2006.

WANG, Y-J; WANG, L. Physicochemical properties of common and milho waxy starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. **Carbohydrate Polymers**, n. 52, p. 207–217, 2003.

WENDLANDT, W. W. **Thermal analysis**. New York: John Wiley & Sons, 1986.

WURZBURG, O.B. **Modified Starches: Properties and Uses**. Boca Raton: CRC Press Inc., cap.1, p.4-15, 1989.

YONEMOTO, P. G. **Efeito do tamanho dos grânulos nas características estruturais e físico-químicas do amido de trigo**. 2006, 101f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos, área de Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2006.