

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

TIAGO ANDRE DENCK COLMAN

**CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA, REOLÓGICA E ESTRUTURAL DE AMIDOS DE
MANDIOCA NATIVO, ÁCIDO-MODIFICADO E OXIDADO EXPOSTOS A
RADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS.**

**PONTA GROSSA
2013**

TIAGO ANDRE DENCK COLMAN

**CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA, REOLÓGICA E ESTRUTURAL DE AMIDOS DE
MANDIOCA NATIVO, ÁCIDO-MODIFICADO E OXIDADO EXPOSTOS A
RADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS.**

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

Orientador: Professor Dr. Egon
Schnitzler

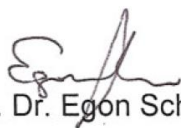
**PONTA GROSSA
2013**

TERMO DE APROVAÇÃO

TIAGO ANDRE DENCK COLMAN

RACTERIZAÇÃO TÉRMICA, REOLÓGICA E ESTRUTURAL DE AMIDOS DE MANDIOCA NATIVO, ÁCIDO-MODIFICADO E OXIDADO EXPOSTOS A RADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS.

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre junto ao programa de Pós-graduação de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:



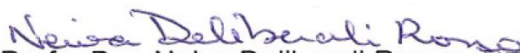
Prof. Dr. Egon Schnitzler - UEPG



Prof. Dr. Gilbert Bannach - UNESP



Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate - UEPG



Profa. Dra. Neiva Deliberali Rosso - UEPG

Ponta Grossa, 15 de fevereiro de 2013

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

Colman, Tiago André Denck
C716 Caracterização térmica, reológica e
estrutural de amidos de mandioca nativo,
ácido-modificado e oxidado expostos a
radiação de micro-ondas/ Tiago André Denck
Colman. Ponta Grossa, 2013.
101f.

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

Orientador: Prof. Dr. Egon Schnitzler.

1.Amido. 2.Micro-ondas. 3.Amidos
ácido-modificados. 4.Amidos oxidados.
5.Análise térmica. I.Schnitzler, Egon.
II. Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Mestrado em Ciência e Tecnologia de
Alimentos. III. T.

CDD: 664.2

Dedico esta dissertação a meus pais, Verginia e Alexandre (*in memoriam*).
A minhas irmãs, Vanessa e Maristela, e a minha namorada Elaine S. Ramos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus que me concedeu o dom da vida.

A minha mãe Verginia e minhas irmãs Vanessa e Maristela pelo incentivo e ânimo que sempre foram essenciais em minha caminhada.

A minha namorada Elaine S. Ramos pelo companheirismo e dedicação bem como pela compreensão com os momentos em que precisei me ausentar para elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Egon Schnitzler que foi mais que um orientador com quem aprendi não somente os ensinamentos relevantes a este trabalho, mas também aprendi a importância da seriedade, imparcialidade e comprometimento que não se aplica somente a pesquisa, mas também a todos os aspectos da vida.

As colegas Msc. Erica Caroline, Msc. Fernanda Janaina e as mestrandas Lara, Cristina e Marina pelo apoio, incentivo e dedicação na elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Elias Y. Ionashiro e ao Prof. Dr. Gilbert Bannach que foram os primeiros incentivadores a minha inserção a pesquisa.

Aos professores e funcionários do DEQUIM e MESCTA que direta ou indiretamente contribuíram para minha formação.

A Prof^a Dr^a Eliana Borba, e a Prof^a Dr^a Neiva Rosso que contribuíram diretamente para a elaboração deste documento.

Ao Prof. Dr. Ivo Demiate por todo o auxílio durante a elaboração deste trabalho.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão desta pesquisa.

Resumo

Amostras de amido de mandioca nativo, ácido-modificado e oxidado foram expostas a radiação de micro-ondas pelos tempos de cinco, dez e quinze minutos. Imediatamente após a exposição, foi medida a temperatura de cada uma das amostras de amido, que foi de no máximo de 135 °C. Todas as amostras foram analisadas por Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Viscoamilográfica (RVA), Difração de raios X em pó, microscopia de força atômica, pelo método não-contato (NC-AFM) e as características de cor foram determinadas por espectrofotometria de refletância. O comportamento térmico, temperaturas de gelatinização, entalpia e propriedades de pasta e estruturais foram determinados. A viscosidade diminuiu gradualmente com o aumento a exposição as micro-ondas para as amostras de amido nativo e oxidado e as amostras de amido ácido-modificado deixaram de apresentar propriedades de pasta em todos os tempos de exposição a radiação. O grau de cristalinidade relativa (%) aumentou com a modificação ácida e diminuiu proporcionalmente ao aumento de tempo de exposição as micro-ondas. As microimagens obtidas através da NC-AFM revelaram um aumento gradual no diâmetro dos grânulos dos amidos ácido-modificado e oxidado e para as amostras de amido nativo não foi observada variação significativa no diâmetro dos grânulos com a exposição as micro-ondas. A espectrofotometria de reflectância demonstra que ocorreu uma alteração na cor pela ação das micro-ondas progressivamente causando principalmente a tendências para amarelo para todas as amostras estudadas.

Palavras-chave

Amido, micro-ondas, amidos ácido-modificados, amidos oxidados, análise térmica, gelatinização, entalpia.

Abstract

Samples of acid-modified and oxidised untreated cassava starch were exposed to microwave radiation for periods of five, ten and fifteen minutes. Immediately after these exposure periods the temperature of each starch sample was measured, which was at a maximum of 135 °C. All samples were analysed by thermogravimetry and derivative thermogravimetry (TG/DTG); differential scanning calorimetry (DSC); rapid viscoamylographic analysis (RVA); X-ray diffraction powder, and non-contact atomic force microscopy (NC-AFM). Colour characteristics were determined by reflectance spectrophotometry. Thermal behaviour, gelatinisation temperature, enthalpy, and paste and structural properties were determined. Viscosity gradually decreased with increasing exposure to microwaves for the samples of untreated and oxidised starch samples. The acid-modified starch failed to show pasting properties during all the periods of exposure to radiation. The relative degree of crystallinity (%) increased with the acid-modification and decreased with increasing exposure time to microwave radiation. The micro images obtained by NC-AFM showed a gradual increase in the diameter of the granules of the acid-modified and oxidised starches; for the samples of untreated starch no significant variation was observed in the granule diameter after exposure to microwaves. Reflectance spectrophotometry showed that there was a progressive change in colour due to the microwave action causing a trend mainly to yellow for all the studied samples.

Keywords

Starch, microwave, acid-modified starches, starches oxidation, thermal analysis, gelatinization, enthalpy.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TG:	Termogravimetria
DTG:	Termogravimetria derivada
DSC:	Calorimetria exploratória diferencial
NC-AFM:	Microscopia de força atômica método não contato
RVA:	Rapid visco analyser
To	Temperatura “onset” inicial
Tp	Temperatura de pico
Tc	Temperatura de conclusão
ΔH	Variação de entalpia
ΔH_{gel}	Entalpia de gelatinização
cP	Centipoise
Da	Diâmetro médio
Ra	Rugosidade média

LISTA DE ABREVIATURAS CAPÍTULO 2

Amostra (a): amido de mandioca nativo

Amostra (b): amido de mandioca exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas

Amostra (c): amido de mandioca exposto a dez minutos da radiação micro-ondas

Amostra (d): amido de mandioca exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas

LISTA DE ABREVIATURAS CAPÍTULO 3

Amostra (a): amido de mandioca ácido-modificado

Amostra (b): amido de mandioca ácido-modificado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas

Amostra (c): amido de mandioca ácido-modificado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas

Amostra (d): amido de mandioca ácido-modificado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.

LISTA DE ABREVIATURAS CAPÍTULO 4

Amostra (a): amido de mandioca oxidado

Amostra (b): amido de mandioca oxidado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas

Amostra (c): amido de mandioca oxidado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas

Amostra (d): amido de mandioca oxidado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.

LISTA DE FIGURAS CAPÍTULO 2

	Página
Figura 1: Representação da disposição das amostras de amido para exposição as micro-ondas	36
Figura 2: Parâmetros obtidos através das curvas RVA.	38
Figura 3: Parâmetros para cálculo de diâmetro e rugosidade média.	39
Figura 4: Parâmetros para cálculo do grau de cristalinidade.	40
Figura 5: Parâmetros de cor L^* , a^* e b^* .	41
Figura 6: Curvas TG/DTG (a esquerda) e DSC (a direita): (a) amido de mandioca nativo, (b) amido de mandioca exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.	43
Figura 7: Curvas DSC de gelatinização: (a) amido de mandioca nativo, (b) amido de mandioca exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.	46
Figura 8: Curvas de RVA: (a) amido de mandioca nativo, (b) amido de mandioca exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.	48
Figura 9: Micrografias obtidas pela NC-AFM: (a) amido de mandioca nativo, (b) amido de mandioca exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.	49
Figura 10: Difratometria de Raios X: (a) amido de mandioca nativo, (b) amido de mandioca exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.	50

LISTA DE FIGURAS CAPÍTULO 3

	Página
Figura 1: Curvas TG/DTG (a esquerda) e DSC (a direita): (a) amido de mandioca ácido-modificado, (b) amido de mandioca ácido-modificado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca ácido-modificado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca ácido-modificado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.	64
Figura 2: Curvas DSC de gelatinização: (a) amido de mandioca ácido-modificado, (b) amido de mandioca ácido-modificado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca ácido-modificado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca ácido-modificado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.	67
Figura 3: Curvas RVA: (a) amido de mandioca ácido-modificado, (b) amido de mandioca ácido-modificado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca ácido-modificado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca ácido-modificado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.	68
Figura 4: Difractogramas: (a) amido de mandioca ácido-modificado, (b) amido de mandioca ácido-modificado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca ácido-modificado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca ácido-modificado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.	69
Figura 5: Micrografias obtidas por NC-AFM: (a) amido de mandioca ácido-modificado, (b) amido de mandioca ácido-modificado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca ácido-modificado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca ácido-modificado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.	71

LISTA DE FIGURAS CAPÍTULO 4

	Página
Figura 1: Curvas TG/DTG (a esquerda) e DSC (a direita): (a) amido de mandioca oxidado, (b) amido de mandioca oxidado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca oxidado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca oxidado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.	84
Figura 2: Curvas DSC de gelatinização: (a) amido de mandioca oxidado, (b) amido de mandioca oxidado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca oxidado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca oxidado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.	87
Figura 3: Curvas RVA: (a) amido de mandioca oxidado, (b) amido de mandioca oxidado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca oxidado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca oxidado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.	89
Figura 4: Difrátogramas: (a) amido de mandioca oxidado, (b) amido de mandioca oxidado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca oxidado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca oxidado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.	91
Figura 5: Micrografias obtidas pela NC-AFM: (a) amido de mandioca oxidado, (b) amido de mandioca oxidado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca oxidado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca oxidado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.	92

LISTA DE TABELAS CAPÍTULO 2

	Página
Tabela 1: Resultados das curvas TG/DTG: (a) amido de mandioca nativo, (b) amido de mandioca exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.	44
Tabela 2: Resultados de DSC de decomposição: (a) amido de mandioca nativo, (b) amido de mandioca exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.	45
Tabela 3: Resultados de DSC de gelatinização: (a) amido de mandioca nativo, (b) amido de mandioca exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.	47
Tabela 4: Resultados de RVA: (a) amido de mandioca nativo, (b) amido de mandioca exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.	48
Tabela 5: Resultados da NC-AFM: (a) amido de mandioca nativo, (b) amido de mandioca exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.	50
Tabela 6: Resultados de Raios X: (a) amido de mandioca nativo, (b) amido de mandioca exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.	51
Tabela 7: Parâmetro de cor: a) amido de mandioca nativo, (b) amido de mandioca exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.	52

LISTA DE TABELAS CAPÍTULO 3

	Página
Tabela 1: Resultados das curvas TG/DTG: (a) amido de mandioca ácido-modificado, (b) amido de mandioca ácido-modificado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca ácido-modificado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca ácido-modificado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.	65
Tabela 2: Resultados de DSC de decomposição: (a) amido de mandioca ácido-modificado, (b) amido de mandioca ácido-modificado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca ácido-modificado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca ácido-modificado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.	66
Tabela 3: Resultados dos difratogramas e do grau de cristalinidade: (a) amido de mandioca ácido-modificado, (b) amido de mandioca ácido-modificado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca ácido-modificado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca ácido-modificado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.	70
Tabela 4: Resultados de NC-AFM: (a) amido de mandioca ácido-modificado, (b) amido de mandioca ácido-modificado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca ácido-modificado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca ácido-modificado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.	71
Tabela 5: Parâmetro de cor: (a) amido de mandioca ácido-modificado, (b) amido de mandioca ácido-modificado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca ácido-modificado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca ácido-modificado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.	72

LISTA DE TABELAS CAPÍTULO 4

	Página
Tabela 1: Resultados TG/DTG para: (a) amido de mandioca oxidado, (b) amido de mandioca oxidado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca oxidado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca oxidado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.	85
Tabela 2: Resultados de DSC de decomposição para: (a) amido de mandioca oxidado, (b) amido de mandioca oxidado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca oxidado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca oxidado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.	86
Tabela 3: Resultados do DSC de gelatinização: (a) amido de mandioca oxidado, (b) amido de mandioca oxidado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca oxidado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca oxidado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.	88
Tabela 4: Resultados de RVA: (a) amido de mandioca oxidado, (b) amido de mandioca oxidado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca oxidado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca oxidado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.	90
Tabela 5: Resultados dos difratogramas e do grau de cristalinidade: (a) amido de mandioca oxidado, (b) amido de mandioca oxidado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca oxidado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca oxidado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.	91
Tabela 6: Resultados de NC-AFM: (a) amido de mandioca oxidado, (b) amido de mandioca oxidado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca oxidado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca oxidado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.	93
Tabela 7: Parâmetro de cor: (a) amido de mandioca oxidado, (b) amido de mandioca oxidado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca oxidado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca oxidado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.	93

LISTA DE TABELAS CONSIDERAÇÕES FINAIS

Tabela 1: Resultados de estabilidade térmica (TG/DTG), $\Delta H/J\ g^{-1}$ hidratação (DSC decomposição), $\Delta H/J\ g^{-1}$ (DSC gelatinização), pico gelatinização (RVA), cristalinidade relativa (XRD), diâmetro médio (NC-AFM), rugosidade média (NC-AFM) para todas as amostras.	Página 101
--	---------------

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - REVISÃO DA LITERATURA	19
1.1 AMIDO	19
1.2 AMIDO DA MANDIOCA	19
1.3 GELATINIZAÇÃO DO AMIDO	20
1.4 RETROGRADAÇÃO DO AMIDO	20
1.5 MICRO-ONDAS	20
1.6 MODIFICAÇÃO ÁCIDA	21
1.7 MODIFICAÇÃO OXIDATIVA	22
1.8 TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS	23
1.8.1 Termogravimetria (TG)	23
1.8.2 Termogravimetria derivada (DTG)	23
1.8.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	24
1.9 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA – MÉTODO NÃO CONTATO (NC-AFM)	24
1.10 PROPRIEDADES DE PASTA (RVA)	24
1.11 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	25
1.12 COLORIMETRIA	25
REFERÊNCIAS	27
CAPÍTULO 2 - O EFEITO DA RADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS NAS PROPRIEDADES TERMICAS, REOLÓGICAS E ESTRUTURAIS DO AMIDO DE MANDIOCA	32
Resumo	32
Palavras-chave	32
Abstract	33
Keywords	33
1. INTRODUÇÃO	34
2 OBJETIVO GERAL	35

2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	35
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	36
3.1	MODIFICAÇÃO DO AMIDO POR EXPOSIÇÃO A MICRO-ONDAS.	36
3.2	TERMOGRAVIMETRIA (TG) E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG).36	
3.3	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).	37
3.4	PROPRIEDADES DE PASTA (RVA)	37
3.5	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA MÉTODO NÃO CONTATO (NC-AFM). 39	
3.6	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	39
3.7	DETERMINAÇÃO DA COR.....	40
3.8	ANÁLISES ESTATÍSTICAS	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5	CONCLUSÃO	53
	REFERÊNCIAS.....	54
	CAPÍTULO 3 – ESTUDO TÉRMICO, REOLÓGICO E ESTRUTURAL DE AMIDOS DE MANDIOCA ÁCIDO-MODIFICADOS EXPOSTOS A RADIAÇÃO POR MICRO-ONDAS.	57
	Resumo	57
	Palavras-chave	57
	Abstract.....	58
	Keywords	58
1.	INTRODUÇÃO	59
2.	OBJETIVO GERAL	60
2.1.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	60
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	61
3.1.	MODIFICAÇÃO ÁCIDA	61
3.2.	MODIFICAÇÃO POR EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS	61
3.3.	ANÁLISES INSTRUMENTAIS.....	62

3.4.	ANÁLISE ESTATÍSTICA	62
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.	CONCLUSÃO	73
	REFERÊNCIA	74
	CAPÍTULO 4 – CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA, REOLOGICA E ESTRUTURAL DE AMIDOS DE MANDIOCA OXIDADOS POR HIPOCLORITO DE SÓDIO E EXPOSTOS A RADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS.....	78
	Resumo	78
	Palavras-chave	78
	Abstract.....	79
	Keywords	79
1.	INTRODUÇÃO	80
2.	OBJETIVO GERAL	81
2.1.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	81
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	82
3.1.	OXIDAÇÃO DO AMIDO	82
3.2.	MODIFICAÇÃO POR EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS	82
3.3.	ANÁLISES INSTRUMENTAIS.....	83
3.4.	ANÁLISE ESTATÍSTICA	83
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	84
5	CONCLUSÃO	95
	REFERÊNCIAS.....	96
	CONSIDERAÇÕES FINAIS	100

CAPÍTULO 1 - REVISÃO DA LITERATURA

1.1 AMIDO

O amido é a principal fonte de reserva energética das plantas e sua estrutura constitui-se principalmente de dois polímeros: A amilopectina e a amilose. O amido pode ter origem em diversas fontes vegetais com quantidades variáveis de amilose e amilopectina. Quimicamente o amido é formado por unidades de glicose com ligações α (1 $\rightarrow$ 4) e α (1 $\rightarrow$ 6). A amilopectina possui ligações do tipo α (1 $\rightarrow$ 4) e α (1 $\rightarrow$ 6) enquanto a amilose é formada por ligações α (1 $\rightarrow$ 4), isto faz com que a amilose apresente essencialmente estruturas lineares e a amilopectina estruturas altamente ramificadas (1).

Segundo Parker e Ring (2), a amilose é formada por cerca de 200 a 700 unidades de glicose e a amilopectina pode conter cerca de duas mil ou mais de unidades de glicose, formando uma estrutura bastante compacta, com raio hidrodinâmico variando entre 21 e 75 nm, enquanto o raio hidrodinâmico da amilose varia de 7 a 22 nm o que lhe confere uma estrutura mais alongada. Ocorrem variações nas proporções de amilose e amilopectina de acordo com a origem botânica do amido, grau de maturação e condições de cultivo.

As características do amido podem variar drasticamente de acordo com a relação de proporção entre amilose e amilopectina. A maioria dos amidos contém entre 20 e 25% de amilose e 75 a 80% de amilopectina. Esta variação das proporções de amilose e amilopectina gera uma conseqüente variação na organização estrutural do amido. (3). Segundo Núñez-Santiago, Bello-Pérez e Tecante (4), o amido se organiza em partículas discretas ou grânulos onde a morfologia, o arranjo relativo da macromolécula no estado sólido e a composição química são características da origem botânica.

1.2 AMIDO DA MANDIOCA

O amido de mandioca contém um menor teor de amilose em relação aos amidos de batata, trigo e milho, e apresenta características como menor tendência a

retrogradar. Contudo as pastas geradas com o amido da mandioca a quente apresentam alta instabilidade, bem como variações drásticas na viscosidade (5).

O amido pode ser modificado por métodos físicos, químicos ou enzimáticos com intuito de produzir subprodutos com características e propriedades específicas. No processo de modificação do amido busca-se a obtenção de propriedades que auxiliem no controle de processamento e fabricação de produtos de qualidade confiável (6).

1.3 GELATINIZAÇÃO DO AMIDO

Na indústria de alimentos o amido é bastante utilizado como agente espessante em molhos e sopas. Sendo esta propriedade funcional do amido é geralmente obtida através da gelatinização (7). A partir de certa temperatura de aquecimento há um rearranjo na estrutura do amido. Este processo faz com que suas características mudem em um processo conhecido como gelatinização (8) relacionado com a difusão da água no interior do grânulo.

1.4 RETROGRADAÇÃO DO AMIDO

A retrogradação é um processo relacionado ao amido gelatinizado após o resfriamento ou estocagem onde ocorre uma cristalização parcial das moléculas de amilose e amilopectina (7). Isto faz com que a textura e a consistência da pasta de amido e seus derivados sejam alterados. Estes efeitos interferem no processamento industrial e em função disso muitos métodos de análise têm sido desenvolvidos com o objetivo de melhor avaliar as mudanças nas propriedades físico-químicas do amido, responsáveis pela retrogradação (9).

1.5 MICRO-ONDAS

As micro-ondas compreendem radiação eletromagnética na faixa de frequência de 300 MHz a 300 GHz. Em exposição às micro-ondas, as partículas

carregadas ou polares tendem a alinhar-se com componentes do campo elétrico das micro-ondas, que rapidamente invertem sua direção. À medida que a polaridade ou as partículas carregadas no meio não se alinham como a direção do campo elétrico das micro-ondas, ocorre um atrito que gera calor suficiente para aquecer o meio (10).

A modificação do amido é um processo de reorganização dos grânulos assim sítios reativos (grupos hidroxila) dos polímeros se tornam acessíveis. O amido é efetivamente desestruturado pela gelatinização em altas temperaturas que variam de acordo com a fonte de amido, ou, mais corretamente no comprimento da cadeia ramificada da componente amilopectina (11).

O amido pode ser aquecido utilizando a radiação micro-ondas que oferece diversas vantagens como menor gasto de tempo e energia no processo (12). Porém a radiação de micro-ondas gera produtos de má qualidade se comparados com os aquecidos de forma convencionalmente, esta diferença de qualidade pode estar relacionada com as diferenças no mecanismo de transferência de calor e massa e também pode estar relacionadas com as interações que ocorrem entre a radiação de micro-ondas e as moléculas do amido. Entretanto estas alterações nas propriedades do amido ainda não são suficientemente entendidas (12-13). Segundo Caddick (14), a radiação de micro-ondas não ativa sítios específicos em moléculas com isso não gera diferenças cinéticas em comparação com outras formas de aquecimento.

1.6 MODIFICAÇÃO ÁCIDA

Industrialmente o processo de modificação ácida é amplamente explorado sendo realizado com suspensão do amido em soluções diluídas de ácidos e mantidas sob agitação em temperaturas que variam entre a temperatura ambiente a temperaturas próximas a de gelatinização. Industrialmente esta suspensão é mantida sob agitação até atingir os valores desejados de viscosidade. A suspensão é então neutralizada com hidróxido de sódio ou carbonato de sódio, lavada e seca. A concentração do ácido, a temperatura, proporção do amido e o tempo de reação são determinados visando atingir as propriedades almejadas (15).

Fatores como o empacotamento das cadeias na porção cristalina do amido fazem com que a hidrólise ocorra basicamente em duas etapas sendo a primeira mais rápida que ocorre na porção amorfa do amido e a segunda mais lenta que ocorre na porção cristalina do amido, devido ao empacotamento das cadeias que dificulta a difusão dos íons H^+ , o que torna o amido ácido-modificado mais cristalino quando comparado com amidos nativos (16-19).

O tratamento ácido ocasiona principalmente a hidrólise das moléculas diminuindo o peso molecular do polímero, bem como o aumento do número de moléculas lineares menores que as moléculas de amilose do amido nativo. Contudo os tratamentos mais brandos mantém a estrutura cristalina do grânulo (16). Segundo Ogunsanwo et al. (20) as modificações ácidas tem sido aplicadas na indústria de alimentos visando melhorar as propriedades físico-químicas do amido. Permitindo que o amido seja usado na obtenção de gomas com melhor textura e flexibilidade.

1.7 MODIFICAÇÃO OXIDATIVA

Oxidação de amidos ocorre pela reação controlada entre o amido e o agente oxidante (21). Amidos podem ser oxidados por diferentes agentes químicos, tais como bromo (22) persulfatos de potássio e de amônio (23), permanganato de potássio (1, 24-25), peróxido de hidrogênio (26-27) e hipoclorito de sódio (28).

No processo de oxidação ocorre a clivagem das moléculas ocasionando a despolimerização e ao mesmo tempo pode haver inclusão de grupos carbonílicos ($=C=O$) e carboxílicos ($-COOH$), que evitam a retrogradação (29). Em oxidações com hipoclorito de sódio em meio alcalino, algumas hidroxilas são oxidadas preferencialmente a radicais carboxilas ($-COOH$) e uma pequena quantidade de radicais carbonila ($=C=O$). 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 di-carboxilado (30).

Os amidos oxidados apresentam como características principais: sua baixa viscosidade, alta estabilidade, claridade, formação de filme e propriedade de retenção de água. Devido a estas características tais modificações são amplamente aplicadas nas indústrias papeleira, têxtil e de alimentos (28).

1.8 TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS

Segundo Ionashiro (31) em sistemas termooanalíticos as amostras são colocadas em ambientes de temperatura controlada onde as transformações ocorridas nas amostras devido à variação de temperatura são registradas. Desta forma as técnicas termooanalíticas podem ser definidas como um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância ou de seus produtos é determinada em função de um programa controlado de variação de temperatura.

1.8.1 Termogravimetria (TG)

É uma técnica analítica que mede a variação da massa de uma amostra em função da variação de temperatura ou tempo, quando uma amostra é submetida a uma variação controlada de temperatura. Durante este processo de variação de massa em função da variação da temperatura é gerada uma curva termogravimétrica também conhecida como curva TG. As curvas TG fornecem dados necessários para prever a estequiometria, estabilidade térmica, composição e estabilidade dos compostos intermediários e a composição final da amostra (32). Segundo Ionashiro (31), em uma curva de TG, os desníveis em relação ao eixo das ordenadas correspondem às variações de massa sofridas pela amostra e isto permite a análise quantitativa dos dados.

1.8.2 Termogravimetria derivada (DTG)

A termogravimetria derivada (DTG) é um recurso matemático que corresponde à primeira derivada da curva TG, que fornece picos onde pode-se determinar com mais clareza pontos que não são tão claros pela observação da curva TG, pois os picos referem-se exatamente a qualquer variação na massa da amostra (31).

1.8.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

É a medida da diferença de energia fornecida entre a amostra e um material de referência em função da temperatura ou tempo, durante o processo de aquecimento ou resfriamento de ambos, o registro desta variação é a curva DSC (32). Segundo Ionashiro (31), esta técnica possibilita estudos que envolvem as variações de entalpia (ΔH), e também as transições vítreas, cristalinas, em reações exotérmicas ou endotérmicas.

1.9 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA – MÉTODO NÃO CONTATO (NC-AFM)

É um método em que a ponteira (cantilever) é mantida a uma distância constante de alguns ângstrons da superfície da amostra, quando a fonte de laser interage por atração eletrônica entre esta e os átomos da superfície da amostra. Controlada a frequência oscilatória acima da frequência de ressonância há possibilidade da detecção entre as interações das forças de Van der Waals e eletrostáticas com o escaneamento da superfície dos grânulos. Este método permite estudar superfícies de materiais além dos alcances das microscopias eletrônica e óptica, pois fornece resolução quase a níveis atômicos (33).

A microscopia de força atômica método não contato aplicada a análise de amidos possibilita o cálculo da rugosidade média das amostras bem como a determinação dos diâmetros médios dos grânulos (34-35).

1.10 PROPRIEDADES DE PASTA (RVA)

A análise de viscosidade aparente consiste na submissão da amostra a um programa controlado de aquecimento e arrefecimento sob agitação rotacional constante onde os parâmetro de viscosidade são determinados em função da temperatura e ou do tempo.

No início do aquecimento ocorre o inchamento dos grânulos de amido ocasionando um aumento na viscosidade da pasta (tempo e temperatura de empastamento); neste ponto, polímeros com menor peso molecular, particularmente moléculas de amilose, começam a ser lixiviadas dos grânulos. O pico de viscosidade

é observado quando os grânulos, em sua maioria, estão totalmente inchados. A se manter a pasta em 95 °C sob agitação constante os grânulos começam a se romper, e a solubilização dos polímeros proporciona uma diminuição da viscosidade (quebra/*break*). Com o resfriamento ocorre a reorganização de alguns polímeros de amilose e amilopectina formando um gel que aumenta a opacidade e a viscosidade da pasta e este processo é chamado de retrogradação/*setback* (11). Isto ocorre devido a forte tendência de formação de pontes de hidrogênio entre moléculas adjacentes. A associação das moléculas dos polímeros constituintes do amido propicia o desenvolvimento de uma rede tridimensional mantida coesa pelas áreas cristalinas. Esta rede é formada por grânulos de amido parcialmente inchados e componentes do amido em solução (25).

1.11 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A radiação de raios X é gerada a partir do bombardeamento do ânodo por elétrons do cátodo. São radiações eletromagnéticas com comprimentos de onda (λ) entre aproximadamente 0,02 Å e 100 Å. 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 (36).

A difratometria de raios X aplicada a amidos permite a determinação matemática da porção cristalina do polímero que em geral reemite a radiação em uma faixa de 5° a 25° (2θ) (34-35, 37).

1.12 COLORIMETRIA

Os parâmetros de cor são definidos pela reflectância de um feixe de luz disparado em direção da amostra. Os valores captados pelo colorímetro são matematicamente distribuídos em três eixos de forma a criar um espaço tridimensional de determinação de cor chamado de espaço CIELAB.

Neste modelo temos os três eixos que são definidos por:

Eixo L^* este eixo varia de 0 que identifica falta de luz (escuro) a 100 que identifica o máximo de luminosidade (branco).

Eixo a^* que pode variar de -120 que identifica a cor verde a +120 que identifica a cor vermelha.

Eixo b^* que pode variar de -120 que identifica a cor azul a +120 que identifica a cor amarela;

Este modelo funciona como ponto de conversão universal, pois pode ser relacionado matematicamente com os demais modelos de aferição de cor existentes como o RGB ou CMYK (38).

Lorlowhakarn e Naivikul (39) utilizaram a colorimetria por refletância para analisar o efeito da temperatura em amostras de farinha de arroz. Estudos semelhantes foram realizados por Balasubramanian et al. (40) com amido de milheto (*Pennisetum typhoides*).

REFERÊNCIAS

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

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

- 3 BULEON, A., COLONNA, P., PLANCHOT, V., BALL, S. Starch granules: structure and biosynthesis. **Biological Macromolecules**, V. 23, p. 85-112, 1998.

- 4 NÚÑEZ-SANTIAGO, M. C.; BELLO-PÉREZ, L. A.; TECANTE, A.; Swelling-solubility characteristics, granule size distribution and rheological behavior of banana (*Musa paradisiaca*) starch. **Carbohydrate Polymers**, V. 56, p. 65-75, 2004.

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

- 6 ALUMMOOTIL, N J. I; SUBRAMONEY, N. M.; JANARDHANAN, N. S.; KALLIKAT, N. R. Studies on the properties of citrate derivatives of cassava (*Manihot esculenta Crantz*) starch synthesized by microwave technique. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, V. 87, p. 871–879, 2007.

- 7 MARQUES, P. T.; Propriedades térmicas, mecânicas e reológicas de filmes de amido de mandioca: efeito da adição de plastificante e de agentes reticulantes, 2005. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química), Universidade Federal Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

- 8 ELLIS, R. P.; COCHRANE, M. P.; DALE, M. F. B.; DUFFOS, C. M.; LYNN, A.; MORRISON, I. M.; PRENTICE, R. D. M.; SWANSTON, J. S.; TILLER, S. A. Starch production and industrial use (Review). **Journal of the Science of Food and Agriculture**, V. 3, p. 289-311, 1998.

- 9 KARIM, A. A., NORZIAH, M. H., SEOW, C. C., Methods for the study of starch retrogradation. **Food Chemistry**, V. 71, p. 9-36, 2000.
- 10 SINGH, V.; KUMAR, P.; SANGHI, R. Use of microwave in the grafting modification of the polysaccharides. **Progress in Polymer Science**, V. 37, p. 340-364, 2012.
- 11 WHISTLER, R.L.; BEMILLER, J. N. Starch. In: **Carbohydrate Chemistry for Food Scientists**, Saint Paul: AACC, Eagan Press, p. 117-151, 1997.
- 12 SUMNU, G. A review on microwave baking of foods, **International Journal of Food Science and Technology**, V. 36, p. 117–127, 2001.
- 13 SAKONIDOU E. P.; KARAPANTSIOS T. D.; RAPHAELIDES S.N. Mass transfer limitations during starch gelatinization, **Carbohydrate Polymers**, V. 53, p. 53–61, 2003.
- 14 CADDICK, S. microwaves assisted organic reactions. **Tetrahedron**, V. 55, p. 10403-10432, 1995.
- 15 SPIER, F., Efeito dos tratamentos alcalino, ácido e oxidativo nas propriedades de amido de milho.2005, 72f. Dissertação (Ciência e Tecnologia Agroindustrial). Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2010.
- 16 SANDHU, K.S.; KAUR, M.; SINGH, N.; LIM, S. A comparison of native and oxidized normal and waxy corn starches: Physicochemical, thermal, morphological and pasting properties. **LWT- Food Science and Technology**, V. 41, p.1000-1010, 2008.
- 17 NAKAZAWA, Y.; WANG, Y. J. Effect of annealing on starch-palmitic acid interaction. **Carbohydrate Polymers**, V. 57, p. 327-335, 2004.

18 PUCHONGKAVARIN, H.; BERGTHALLER, W.; SHOBSNGOB, S.; VARAVINIT, S. Characterization and Utilization of Acid-modified Rice Starches for Use in Pharmaceutical Tablet Compression .**Starch/Stärke**, V. 55, p. 464–475, 2003.

19 ATICHOKUDOMCHAI, N.; VARAVINIT, S. Characterization and utilization of acid-modified cross-linked Tapioca starch in pharmaceutical tablets, **Carbohydrate Polymers**, V. 53, p. 263–270, 2003.

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

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

22 MUHRBECK, P., ELIASSON, A.C., SALOMONSSON, A.C. Physical characterization of bromine oxidized potato starch. **Starch/Stärke**, V. 42, p. 418-420, 1990.

23 HARMON RE, GUPTA SK, JOHNSON J. Oxidation of starch catalyzed by persulfate. **Starch/Stärke**, V. 23, p. 197-199, 2006.

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

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

- 26 COSTA FJOG, ALMEIDA RR, LACERDA LG, FILHO MASC, BANNACH G, SCHNITZLER E. Thermoanalytical study of native cassava starch and treated with hydrogen peroxide. **Alimentos e Nutrição**, V. 22, p. 7–15, 2011
- 27 ZHANG, Y. R.; WANG, X. L.; ZHAO, G. M.; WANG, Y. Z. Preparation and properties of oxidized starch with high degree of oxidation. **Carbohydrate Polymers**, V. 87, p. 2554–2562, 2012.
- 28 KUAKPEETON, D.; WANG, Y. Characterization of Different Starches Oxidized by Hypochlorite. **Starch/Stärke**, V. 53, p. 211-218, 2001.
- 29 SOROKIN, A. B.; KACHKAROVA-SOROKINA, S. L.; DONZÉ, C.; PINEL, C.; PGALLEZOT, P. From native starch to hydrophilic and hydrophobic products: a catalytic approach, **Topics Catalv**, V. 27, p.67–76, 2004.
- 30 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**, V. 34, p. 203-212, 1997.
- 31 IONASHIRO M. **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz Ed, p. 10-44, 2005.
- 32 WENDLANDT, W. M. **Thermal Analysis**, Wiley Interscience Publication, Ed.: 3, p.815, 1986.
- 33 ZANETTE, S.I. **Introdução à Microscopia de Força Atômica**. Ed. livraria da física, p. 112, 2010.
- 34 BENINCA, C.; COLMAN, T. A. D.; LACERDA, L. G.; FILHO, M. A. S. C.; DEMIATE, I. M.; BANNACH G.; SCHNITZLER E. Thermal, reological and structural behavior of cassava starch granules, natural and modified with sodium hypochlorite solutions, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, V. 111, p 2217-2222, 2012.

35 BENINCA C., COLMAN T. A. D., LACERDA L. G., FILHO M. A. S. C., BANNACH G., SCHNITZLER E., The thermal, rheological and structural properties of cassava starch granules modified with hydrochloric acid at different temperatures, **Thermochimica Acta**, V. 552, p. 65-69, 2012.

36 RUSSEL, J. B. **Química Geral**. V.1, 2 ed. São Paulo: Makron Books do Brasil, p. 409-416, 1994.

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

38 LEÃO A. C., SOUZA L. A. C., ARAÚJO A. A. Gerenciamento de cores ferramenta fundamental para a Documentação digital de bens culturais. **Revista brasileira de arqueometria, restauração e conservação**, V. 4, p. 215 – 220, 2007.

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

40 BALASUBRAMANIAN, S.; SHARMA, R.; KAUR, J.; BHARDWAJ, N. characterization of modified pearl millet (*Pennisetum typhoides*) starch. **Journal of Food Science and Technology**, 2011, DOI: 10.1007/s13197-011-0490-1

CAPÍTULO 2 - O EFEITO DA RADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS NAS PROPRIEDADES TERMICAS, REOLÓGICAS E ESTRUTURAIS DO AMIDO DE MANDIOCA.

Resumo

Três amostras de amido de mandioca nativo foram expostas a radiação de micro-ondas por tempos diferentes: cinco, dez e quinze minutos. Imediatamente após a exposição, foi medida a temperatura de cada uma das amostras de amido, que foi de no máximo 135 °C. As amostras foram mantidas em dessecador e analisadas por Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Viscoamilográficas (RVA), Difração de raios X em pó, microscopia de força atômica, pelo método não-contato (NC-AFM) e as características de cor foram determinadas por espectrofotometria de refletância. O comportamento térmico, temperaturas de gelatinização, entalpia e propriedades de pasta foram determinados. A viscosidade de pico após cinco minutos aumentou ligeiramente, depois de dez minutos e quinze minutos diminuiu consideravelmente. O grau de cristalinidade relativa (%) diminuiu ao passo que houve o aumento da rugosidade média. A espectrofotometria de reflectância demonstra que ocorreu leve alteração progressiva na cor pela ação das micro-ondas progressivamente causando principalmente a tendências para amarelo.

Palavras-chave

Micro-ondas, análise térmica, gelatinização, amido modificado, entalpia.

Abstract

Three samples of untreated cassava starch were exposed to microwave radiation for periods of five, ten and fifteen minutes. Immediately after these time periods the temperature of each starch sample was measured, which was at a maximum of 135 °C. The samples were kept in desiccator. All samples were analysed by thermogravimetry and derivative thermogravimetry (TG/DTG); differential scanning calorimetry (DSC); rapid viscoamylographic analysis (RVA); X-ray diffraction powder, and non-contact atomic force microscopy (NC-AFM). Colour characteristics were determined by reflectance spectrophotometry. The thermal behaviour, gelatinisation and enthalpy temperatures, and paste properties were determined. The peak viscosity after five minutes increased slightly and after ten minutes and fifteen minutes it decreased considerably. The relative degree of crystallinity (%) decreased, while the average roughness increased. Reflectance spectrophotometry demonstrated that there was a slight, progressive colour change due to the microwave action progressively causing a trend mainly to yellow.

Keywords

Microwave, thermal analysis, gelatinisation, modified starch, enthalpy.

1. INTRODUÇÃO

O amido é a fonte de reserva de energia mais importante das plantas. Os grânulos de amido são constituídos de polímeros de glicose, chamados de amilose e amilopectina e são localizadas no interior das células vegetais. São extraídos e tratados o que possibilita várias aplicações industriais. Estes polímeros de glicose que compõem o amido possuem duas formas moleculares, lineares e ramificadas. A amilose, formada de uma cadeia linear, que consiste tipicamente de até 3000 unidades de glicose interligados por ligações glicosídicas α (1 $\rightarrow$ 4), e a amilopectina possui uma cadeia ramificada formada por até 1400 moléculas de glicose unidas por ligações α (1 $\rightarrow$ 4) e α (1 $\rightarrow$ 6) (1).

Amidos são de grande valor para a indústria alimentar, mas tem algumas limitações na forma nativa. Algumas dessas restrições são a insolubilidade em água fria e a baixa estabilidade de congelamento e descongelamento, o que torna difícil a sua utilização (2).

As micro-ondas compreendem radiação eletromagnética na faixa de frequência de 300 MHz a 300 GHz com comprimentos de onda de 1mm a 1m. Nos alimentos se aplicam microondas com frequência igual a 2,45 GHz e comprimento de onda de 12,24 cm (3). Em exposição às micro-ondas, as partículas carregadas ou polares tendem a alinhar-se com componentes do campo elétrico das micro-ondas, que rapidamente invertem sua direção. À medida que a polaridade ou as partículas carregadas no meio não se alinham como a direção do campo elétrico das micro-ondas, ocorre um atrito que gera calor suficiente para aquecer o meio (4).

O forno de micro-ondas cria calor no material a ser processado, como resultado de uma rápida alteração do campo eletromagnético em alta frequência. Isto resulta em um tempo de processo muito menor, maior rendimento e melhor qualidade dos produtos se comparados aos obtidos por métodos convencionais de processamento (5).

2 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito da radiação de micro-ondas sobre as propriedades térmicas, propriedades de pasta e propriedades estruturais de amostras de amido de mandioca expostas a radiação de micro-ondas nos tempos de cinco, dez e quinze minutos.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Estudar as propriedades térmicas de amidos nativos e modificados por micro-ondas;
Estabelecer os parâmetros de gelatinização e as propriedades de pasta das amostras antes e após a ação das micro-ondas;

Determinar o grau de cristalinidade bem como o diâmetro médio das partículas e a rugosidade média das amostras;

Estabelecer os parâmetros de cor L^* , a^* e b^* das amostras.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MODIFICAÇÃO DO AMIDO POR EXPOSIÇÃO A MICRO-ONDAS.

O amido utilizado para as análises foi adquirido no comércio local o qual foi separado em quatro partes com cerca de 30 gramas cada, sendo que uma não foi exposta a radiação amostra (a), e as outras três foram expostas a radiação de micro-ondas a uma potência de 950 Watts em um forno de micro-ondas doméstico modelo Jet defrost 27 L (Brastemp, Brasil), com as seguintes variações de tempos: amostra (b) exposta por cinco minutos, amostra (c) exposta por dez minutos e amostra (d) exposta por quinze minutos.

Para a exposição as amostras foram previamente mantidas em estufa por 24 horas a 115 °C com intuito de diminuir a umidade das amostras ao menor nível possível (cerca de 1%) em seguida as amostras foram acondicionadas em uma superfície de vidro formando uma cama de amido de 10 mm de espessura por 150 mm de diâmetro como demonstrado na Figura 1.

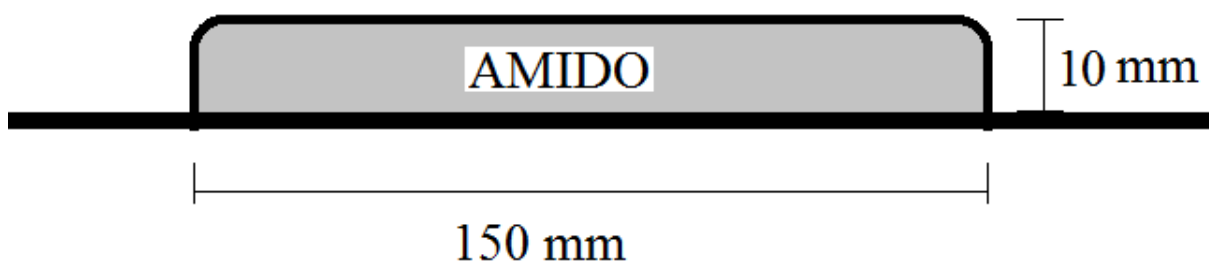


Figura 1: Representação da disposição das amostras de amido para exposição as micro-ondas (Fonte: o Autor).

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

Todas as amostras de amido utilizadas no presente trabalho foram de grau comercial. As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas com o sistema de análise térmica TGA-50 (*Shimadzu, Japão*), onde as amostras foram aquecidas de 35 °C até 600 °C, usando cadinho alumina aberto com aproximadamente 6,0 mg de

cada amostra sob um fluxo de ar com vazão de 150 mL min^{-1} a uma razão de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. O instrumento foi preliminarmente calibrado com peso padrão e com oxalato de cálcio mono-hidratado. Todas as percentagens de perda de massa foram determinadas utilizando o *software* de análise de dados TA-60 WS. A termogravimetria derivada (DTG) foi determinada com o mesmo *software* auxiliando na determinação das temperaturas de perda de massa.

3.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).

As curvas DSC foram obtidas no equipamento DSC-Q200 (TA-Instruments, EUA), em duas modalidades. A primeira foi realizada seguindo os mesmos parâmetros da análise termogravimétrica: as amostras foram aquecidas de $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando cadinho de alumínio com tampa perfurada e aproximadamente $6,0 \text{ mg}$ de cada amostra sob um fluxo de ar com vazão de 150 mL min^{-1} a uma razão de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Na segunda modalidade, as curvas de DSC foram realizadas com o objetivo de estudar o processo gelatinização: as curvas foram registradas sob um fluxo de ar de 50 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, foram pesadas cerca de $2,5 \text{ mg}$ de amido que foi misturado com água deionizada em uma proporção de 4:1 (água:amido, m/m) e a mistura foi mantida em repouso durante 60 minutos, a fim de equilibrar o teor de umidade. Os cadinhos de alumínio foram hermeticamente fechados. O instrumento foi previamente calibrado com índio de alto grau de pureza de 99,99%, $p_f = 156,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta H = 28,56 \text{ J g}^{-1}$.

3.4 PROPRIEDADES DE PASTA (RVA)

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

minutos, em seguida a amostra foi arrefecida a 50 °C a 6 °C.min⁻¹ ao fim do ciclo a temperatura foi mantida a 50 °C por dois minutos. A Figura 2 mostra uma análise de RVA característica para amido.

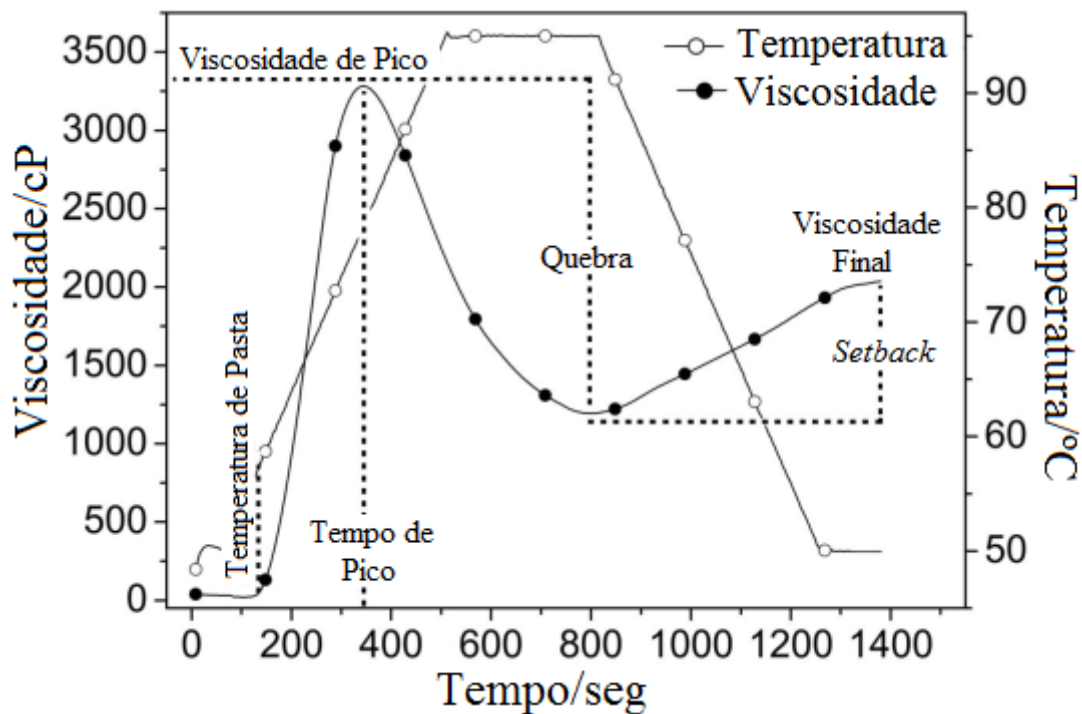


Figura 2: Parâmetros obtidos através das curvas RVA. (Fonte: o autor)

No início do aquecimento ocorre o inchamento dos grânulos de amido que provoca o aumento na viscosidade da suspensão (tempo e temperatura de pasta), em que os polímeros com baixo peso molecular (moléculas de amilose) começam a ser lixiviadas. O pico de viscosidade é observado quando os grânulos são totalmente inchados e, mantendo a pasta na temperatura de 95 °C, sob agitação constante. Os grânulos começam a quebrar e a solubilização dos polímeros ocasiona uma redução de viscosidade (quebra). O arrefecimento faz com que haja reorganização de alguns polímeros de amilose e amilopectina aumentando a opacidade e viscosidade da pasta num processo chamado de *setback* e que ocorre devido à forte tendência para formar ligações de hidrogênio entre as moléculas próximas (6).

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

As microimagens de cada amostra foram obtidas com o Microscópio de Força Atômica SPM-9600 (*Shimadzu, Japão*), segundo o método não contato (NC-AFM). A técnica permitiu observar a superfície dos amidos estudados, e também possibilitou o cálculo do diâmetro médio e da rugosidade média das partículas (6-9).

A Figura 3 mostra como é feito o cálculo do diâmetro e da rugosidade média.

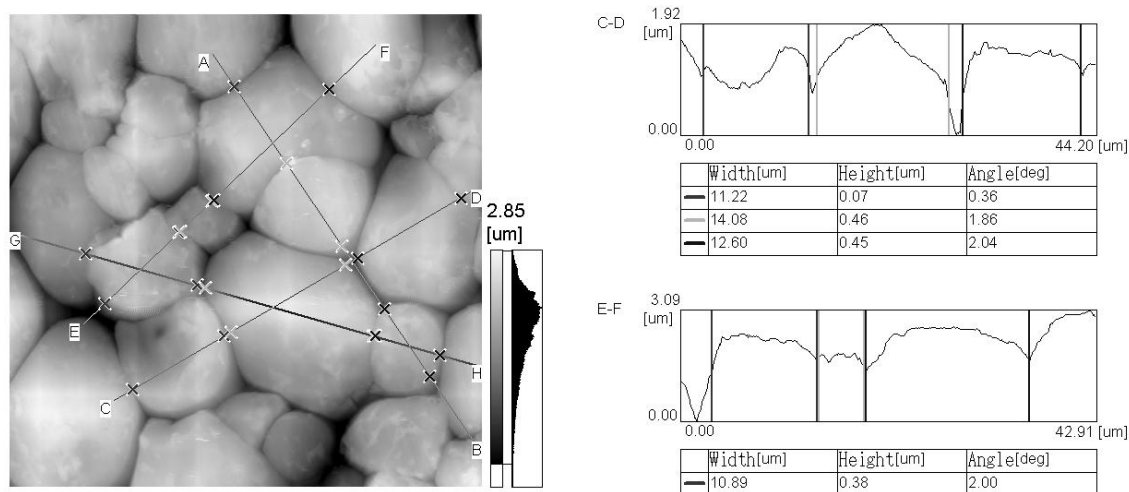


Figura 3: Parâmetros para cálculo de diâmetro e rugosidade média. (Fonte: o autor)

O estudo e caracterização da superfície externa dos grânulos de amido tem papel de extrema importância para a determinação das propriedades químicas e do nível de modificação sofrido pelos grânulos de amido (10-11).

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

3.6 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A difratometria de raios X método pó foram obtidos usando um difratômetro de raios X Ultima IV (*Rigaku, Japão*), empregando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) configurada a 40 kV e 20 mA. A radiação dispersa foi detectada no

intervalo angular de 5° a 50° (2θ), a velocidade de escaneamento de 8°min⁻¹, a um passo de 0,06 °.

O grau de cristalinidade relativa foi estimado quantitativamente, seguindo o método descrito na literatura (8-9, 12-13). A Figura 4 demonstra os parâmetros utilizados para o cálculo da cristalinidade relativa.

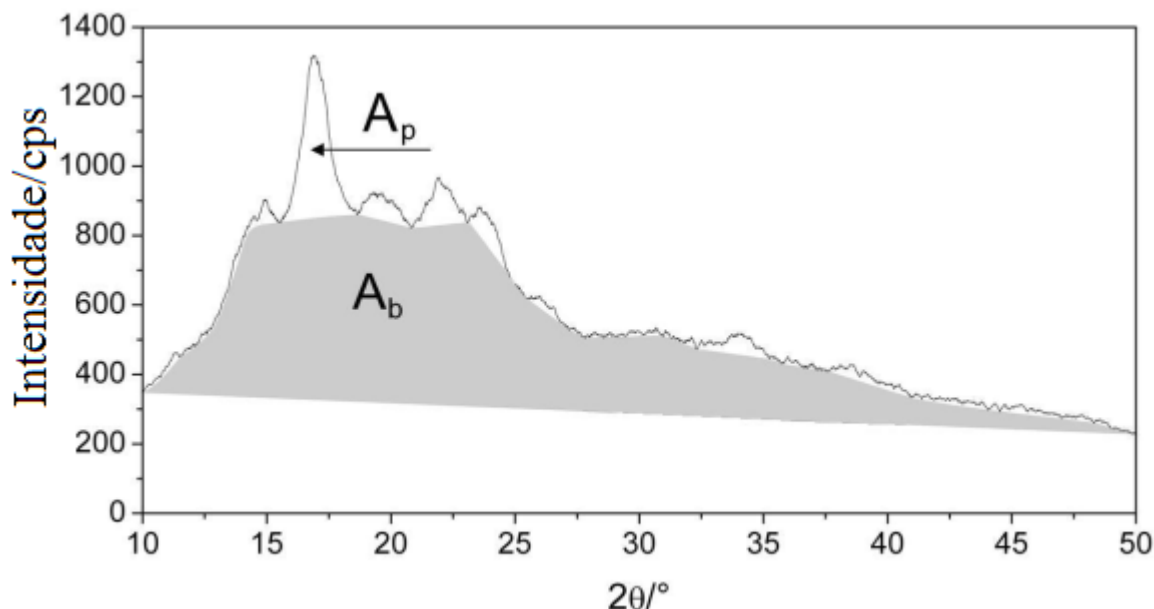


Figura 4: Parâmetros para cálculo do grau de cristalinidade. (Fonte: o autor)

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

$$X_c = A_p / A_p + A_b \quad \text{Equação 1}$$

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

3.7 DETERMINAÇÃO DA COR

Para a determinação dos parâmetros de cor do amido antes e após o tratamento com micro-ondas, foi utilizado o espectrofotômetro de reflectância MiniScan XE 45/0-L Plus (Hunter Inc., EUA), que consiste na determinação de três

componentes de cor: L^* , a^* e b^* . A cor das amostras tratadas e não tratada de amido de mandioca, foram avaliados pelos parâmetros L^* , que é o brilho que varia de 0 (preto) a 100 (branco), a^* varia de a^* positivo (vermelho) a a^* negativo (verde) e b^* que varia de b^* positivo (amarelo) para b^* negativo (azul), conforme a Figura 5.

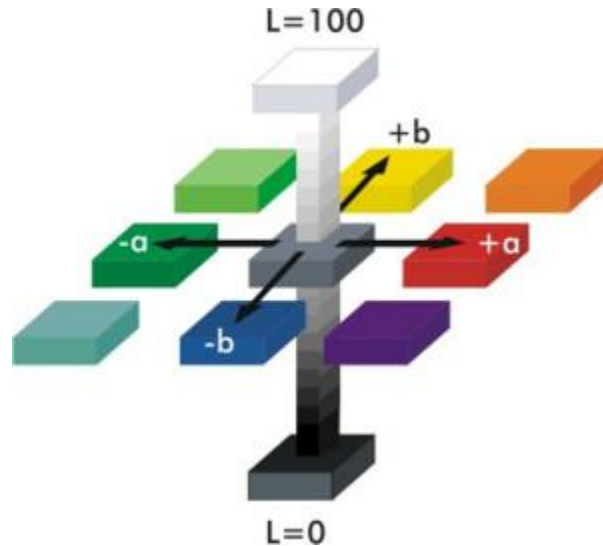


Figura 5: Parâmetros de cor L^* , a^* e b^* . (Fonte: 14)

3.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Todas as análises descritas (exceto TG/DTG) foram feitas em triplicata. Análise de variância (ANOVA) e teste de *Tukey* foram utilizados para comparar médias das amostras ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$) utilizando o *software Microsoft Excel 2007 for Windows (Microsoft, USA)*.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O perfil de todas as curvas TG/DTG (Figuras 6a-6d, à esquerda) foi semelhante, com três perdas de massa. A primeira perda de massa corresponde à desidratação. Os compostos depois de anidros demonstram estabilidade até 262 °C, quando ocorrem a segunda e a terceira perda de massa em duas etapas consecutivas, estas perdas foram atribuídas à decomposição e oxidação da matéria orgânica respectivamente, este comportamento está de acordo com dados já observados em estudos anteriores (8-9,13,15). O resíduo final de decomposição (cinzas) de cada composto foi de 0,27; 0,29; 0,35 e 0,80% da massa inicial, respectivamente. As curvas DTG estão sobrepostas às curvas de TG e mostram as três principais perdas de massa, os resultados são apresentados na Tabela 1.

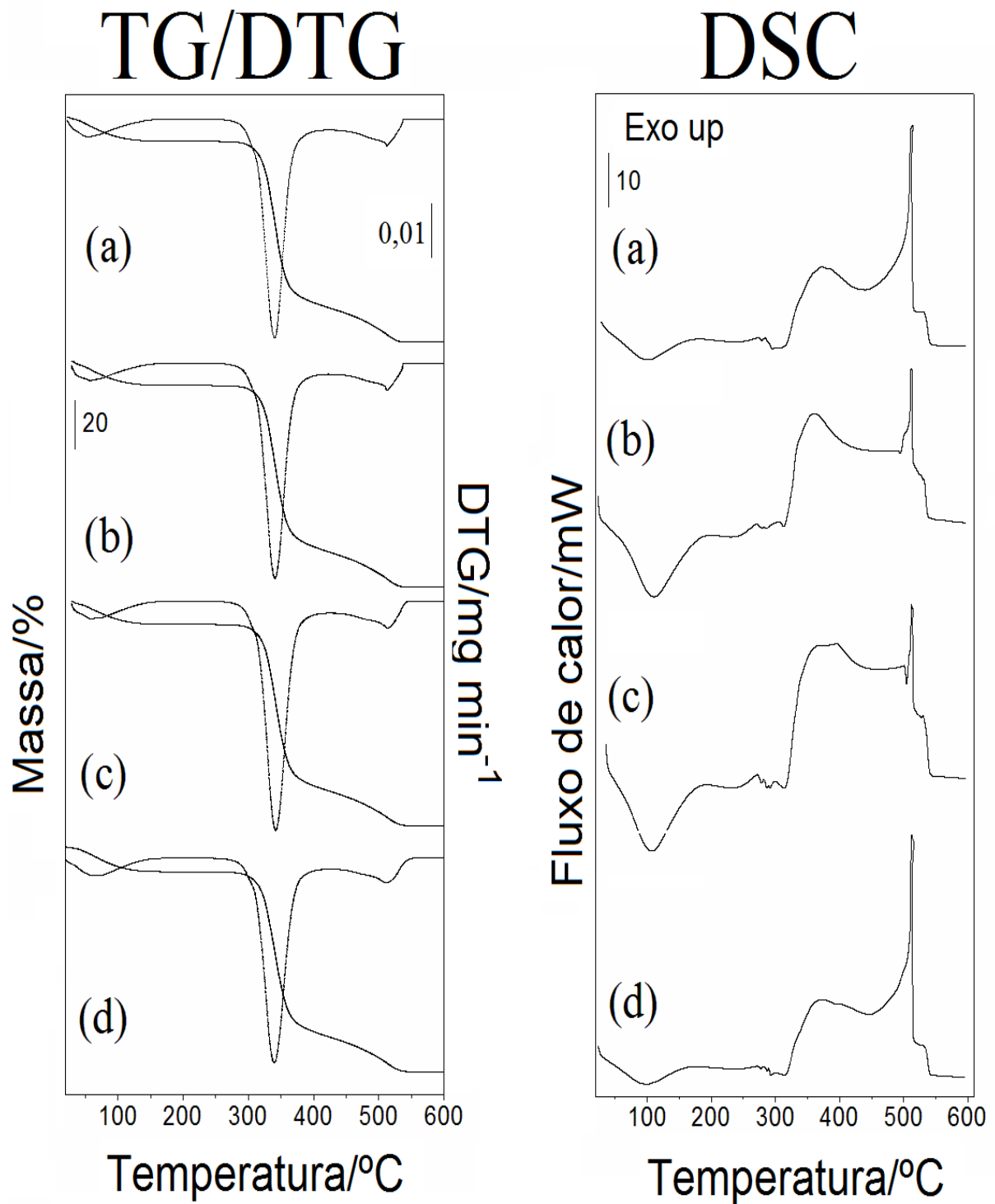


Figura 6: Curvas TG/DTG (a esquerda) e DSC (a direita) : (a) amido de mandioca nativo, (b) amido de mandioca exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.

Tabela 1: Resultados das curvas TG/DTG: (a) amido de mandioca nativo, (b) amido de mandioca exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.

Amostras	TG		DTG	
	Etapas	$\Delta m/\%$	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$
(a)	1 ^o	10,60	30 – 146	56,68
	Estabilidade	-	146 – 274	-
	2 ^o	72,88	274 – 413	341,69
	3 ^o	16,25	413 – 541	513,63
(b)	1 ^o	10,65	30 – 145	58,59
	Estabilidade	-	145 – 276	-
	2 ^o	73,80	279 -425	342,05
	3 ^o	15,26	425 – 543	513,50
(c)	1 ^o	10,07	30 – 149	59,21
	Estabilidade	-	149 – 270	-
	2 ^o	73,37	270 – 420	342,40
	3 ^o	16,21	420 – 545	514,24
(d)	1 ^o	10,91	30 – 144	66,71
	Estabilidade	-	144 – 262	-
	2 ^o	72,77	262 – 423	340,08
	3 ^o	15,52	423 – 553	511,87

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

As curvas DSC (Figuras 6a-6d, direita) foram obtidas a fim de monitorar o processo de decomposição térmica das amostras; todas as curvas DSC de decomposição demonstram um pico endotérmico (desidratação), seguido de dois eventos exotérmicos consecutivos atribuídos a decomposição e oxidação da matéria orgânica respectivamente, cujos resultados são apresentados na Tabela 2. A temperatura inicial (T_o), temperatura de pico (T_p) e temperatura de conclusão (T_c),

bem como a entalpia (ΔH) dos picos principais foram calculados e todas as análises foram realizadas em triplicata.

Tabela 2: Resultados de DSC de decomposição: (a) amido de mandioca nativo, (b) amido de mandioca exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.

		Amostras			
		(a)	(b)	(c)	(d)
1º Pico	$T_o/^{\circ}\text{C}$	33,3 $\pm$ 1,53 ^b	52,3 $\pm$ 2,52 ^a	36,6 $\pm$ 2,08 ^b	23,3 $\pm$ 3,05 ^c
	$T_p/^{\circ}\text{C}$	101 $\pm$ 2,66 ^b	112,3 $\pm$ 3,51 ^a	103 $\pm$ 2,65 ^b	91,12 $\pm$ 0,83 ^c
	$T_c/^{\circ}\text{C}$	111 $\pm$ 3,60 ^b	118,0 $\pm$ 2,64 ^b	163 $\pm$ 2,65 ^a	112,3 $\pm$ 2,52 ^b
	$\Delta H/\text{J g}^{-1}$	302,3 $\pm$ 2,52 ^d	312,2 $\pm$ 2,99 ^c	444,3 $\pm$ 4,51 ^a	414,7 $\pm$ 4,51 ^b
2º Pico	$T_o/^{\circ}\text{C}$	318,3 $\pm$ 3,05 ^b	319,6 $\pm$ 2,51 ^{ab}	326,6 $\pm$ 2,08 ^a	322,6 $\pm$ 2,52 ^{ab}
	$T_p/^{\circ}\text{C}$	370,3 $\pm$ 4,04 ^a	352,3 $\pm$ 2,52 ^b	355,6 $\pm$ 4,04 ^b	361,6 $\pm$ 2,52 ^{ab}
	$T_c/^{\circ}\text{C}$	384 $\pm$ 3,60 ^b	405,3 $\pm$ 4,73 ^a	393,3 $\pm$ 3,05 ^b	392,6 $\pm$ 2,52 ^b
	$\Delta H/\text{J g}^{-1}$	544,6 $\pm$ 4,51 ^a	448,3 $\pm$ 4,04 ^b	406,3 $\pm$ 5,51 ^c	556 $\pm$ 5,57 ^a
3º Pico	$T_o/^{\circ}\text{C}$	488,7 $\pm$ 3,51 ^b	490,3 $\pm$ 4,51 ^b	507 $\pm$ 4,93 ^a	509,7 $\pm$ 4,93 ^a
	$T_p/^{\circ}\text{C}$	571,7 $\pm$ 7,23 ^a	513,0 $\pm$ 3,00 ^a	518 $\pm$ 3,61 ^a	519 $\pm$ 3,61 ^a
	$T_c/^{\circ}\text{C}$	518,7 $\pm$ 6,63 ^b	519,7 $\pm$ 4,16 ^b	539,3 $\pm$ 2,52 ^a	511,7 $\pm$ 1,53 ^b
	$\Delta H/\text{J g}^{-1}$	217,3 $\pm$ 2,52 ^b	130,3 $\pm$ 5,51 ^c	59,7 $\pm$ 7,02 ^d	554,7 $\pm$ 5,51 ^a

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

A Figura 7 mostra as curvas DSC de amido de mandioca com objetivo de estudar as propriedades de gelatinização.

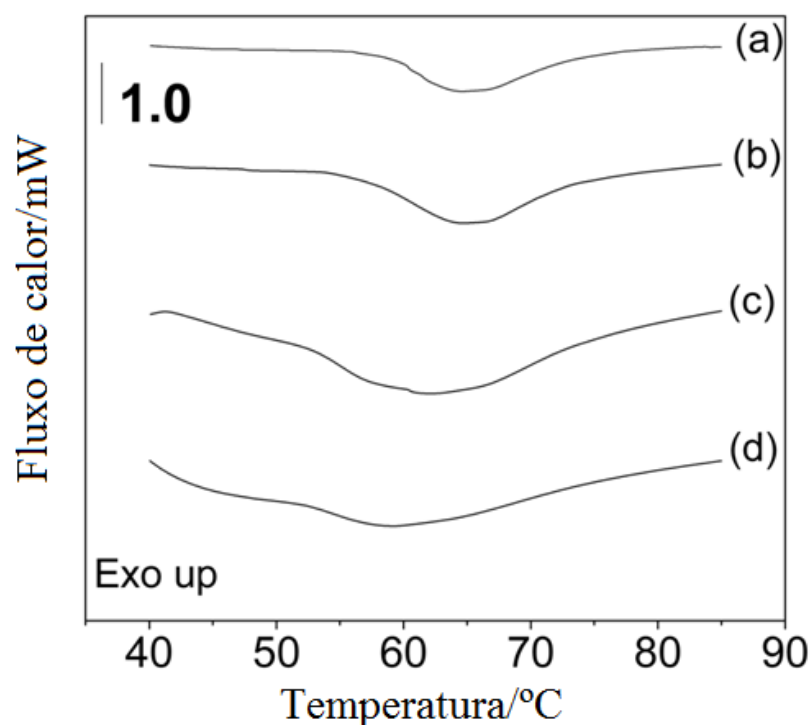


Figura 7: Curvas DSC de gelatinização: (a) amido de mandioca nativo, (b) amido de mandioca exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3. Em relação ao amido de mandioca não tratado (a), a entalpia de gelatinização aumentou para as amostras (b) e (c), e diminuiu para a amostra (d). Uma porção de 30 gramas de amido nativo foi levada ao forno convencional a uma temperatura de 150 °C por duas horas. Após se arrefecer esta amostra foi submetida aos mesmos parâmetros de análise e os resultados foram os seguintes: $T_o=57,63$ °C, $T_p=64,83$ °C e $T_c=73,57$ °C, $\Delta H_{gel}=10,95$ J g⁻¹; resultados semelhantes aos da amostra (a) não exposta à radiação de micro-ondas.

Tabela 3: Resultados de DSC de gelatinização: (a) amido de mandioca nativo, (b) amido de mandioca exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.

Amostras	$T_o/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\text{gel}}/\text{J g}^{-1}$
(a)	$58,77 \pm 0,29^a$	$64,57 \pm 0,02^a$	$69,56 \pm 4,41^a$	$10,88 \pm 1,87^{ab}$
(b)	$55,78 \pm 1,16^b$	$64,63 \pm 0,09^a$	$66,98 \pm 0,03^a$	$11,45 \pm 1,57^{ab}$
(c)	$52,20 \pm 0,73^c$	$62,26 \pm 0,98^b$	$66,67 \pm 0,02^a$	$13,25 \pm 3,40^a$
(d)	$51,36 \pm 1,28^c$	$59,45 \pm 0,03^c$	$64,446 \pm 0,06^a$	$9,14 \pm 2,85^b$

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

Estudos anteriores observaram diversos valores para ΔH_{gel} : Defloor, Dehing e Delcour (16) encontram valores entre 9 e 15 J g^{-1} , Perez, Breene e Bahnassey (17) observaram 4,8 J g^{-1} , demais estudos observaram variações 12,4 a 22 J g^{-1} (18). Esta grande variação nos resultados obtidos se deve as mudanças experimentais na realização das análises principalmente no que diz respeito a razão de aquecimento, a massa da amostra e diferenças na proporção água:amido.

Os resultados do RVA, Figura 8, o amido de mandioca não tratado (a) apresentou pico de viscosidade de $3283,7 \pm 3,21$ cP, a amostra tratada com micro-ondas por cinco minutos (b) tem um leve aumento na viscosidade e diminuiu gradualmente a partir das amostras expostas por dez minutos (c) e quinze minutos (d). A viscosidade final e a quebra demonstram o mesmo comportamento e o setback diminui gradualmente da amostra (a) a amostra (d). Os resultados são apresentados na Tabela. 4.

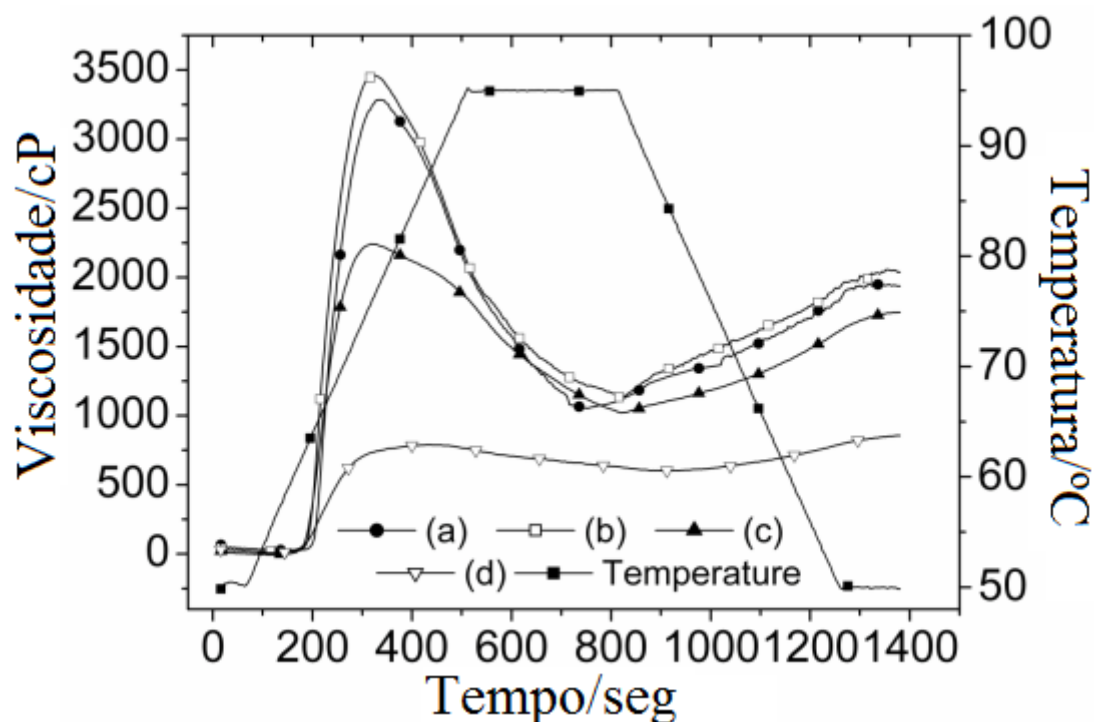


Figura 8: Curvas de RVA: (a) amido de mandioca nativo, (b) amido de mandioca exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.

Tabela 4: Resultados de RVA: (a) amido de mandioca nativo, (b) amido de mandioca exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.

Amostra	Temperatura de pasta/°C	Viscosidade de Pico/cP	Tempo de Pico/seg	Setback/cP	Quebra/cP	Viscosidade Final/cP
(a)	63,5±0,05 ^a	3283,7±3,21 ^b	335,3±5,03 ^b	948±6,93 ^a	2292±2,65 ^b	1934,3±4,04 ^b
(b)	62,2±0,15 ^{bc}	3460,3±2,08 ^a	323,3±3,06 ^c	904±4,00 ^b	2324±3,61 ^a	2034,7±4,16 ^a
(c)	61,5±0,56 ^c	2234,7±4,51 ^c	317±2,65 ^c	724±3,61 ^c	1214±3,61 ^c	1748,3±2,08 ^c
(d)	62,4±0,35 ^b	784,7±4,51 ^d	446±5,29 ^a	254±3,46 ^d	184,7±4,16 ^d	854,33±3,79 ^d

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

Os resultados do RVA observados estão de acordo com diversos estudos já realizados, estando os valores identificados dentro das variações observadas anteriormente (2, 8-9,15, 19-20).

Na Figura 9, com a técnica de NC-AFM pode-se observar uma ligeira diferença visual entre os grânulos de amido não tratados e tratados, especialmente quando as depressões e saliências observadas na superfície de cada amostra e assim determinou-se o diâmetro médio das partículas, diâmetro (d_a), que não mostrou nenhuma diferença significativa. Estes resultados estão de acordo com a literatura (5), o qual relata que o tratamento com micro-ondas, não alterou a forma e tamanho dos grânulos de amido.

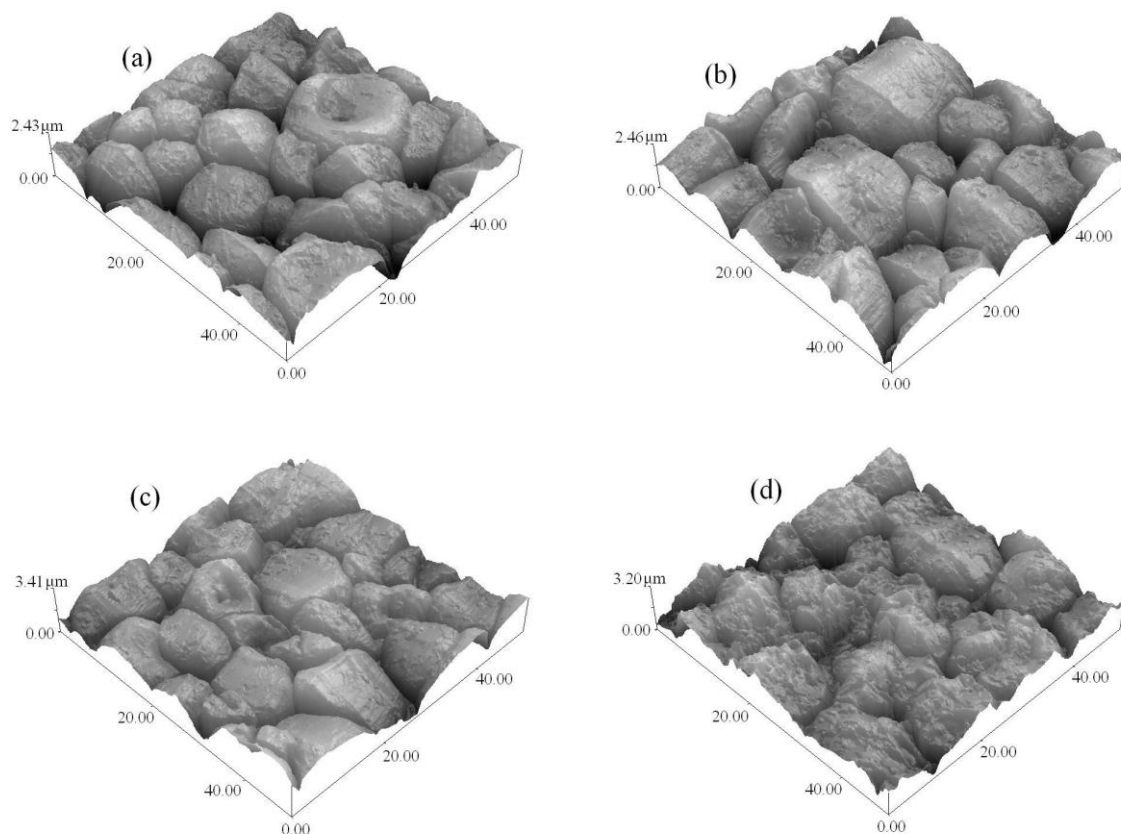


Figura 9: Micrografias obtidas pela NC-AFM: (a) amido de mandioca nativo, (b) amido de mandioca exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.

No entanto, esta técnica permitiu calcular a rugosidade média (r_a) da superfície dos grânulos que foi mais elevada de acordo com o aumento do tempo de exposição às micro-ondas. Os resultados são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5: Resultados da NC-AFM: (a) amido de mandioca nativo, (b) amido de mandioca exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.

Amostra	$d_a/\mu\text{m}$	$r_a/\mu\text{m}$
(a)	$11,22 \pm 3,04^a$	$327,15 \pm 1,55^d$
(b)	$12,36 \pm 3,97^a$	$349,15 \pm 3,79^c$
(c)	$11,49 \pm 1,68^a$	$382,03 \pm 2,04^b$
(d)	$10,33 \pm 2,97^a$	$404,96 \pm 1,93^a$

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

A microscopia de força atômica demonstrou que o diâmetro médio dos grânulos de amido ficou entre 10,33 μm e 12,36 μm valores coerentes com os valores relatados na literatura (16, 20-21).

A difração de raios X Figura 10, foi utilizada para verificar os picos principais e o grau de cristalinidade relativa das amostras estudadas.

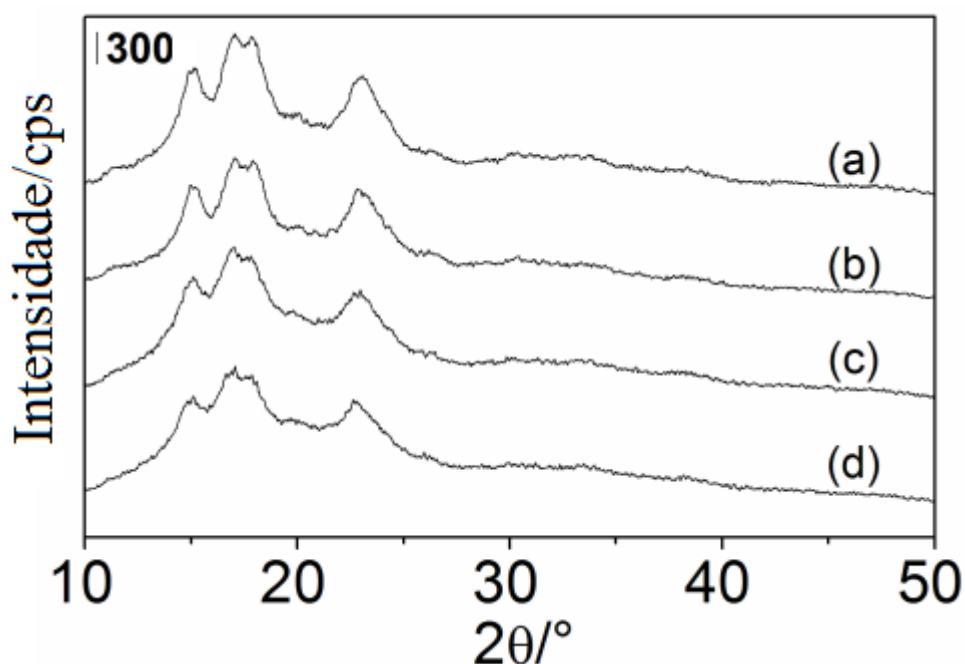


Figura 10: Difractometria de Raios x: (a) amido de mandioca nativo, (b) amido de mandioca exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.

Não foi observado deslocamento acentuado dos picos principais, mas a cristalinidade relativa calculada de acordo com a Equação 1 apresentou diminuição em seu valor de acordo com o aumento no tempo de exposição a radiação micro-ondas. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela. 6.

Tabela 6: Resultados de Raios x: (a) amido de mandioca nativo, (b) amido de mandioca exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.

Amostras	Picos (2 θ)				Grau de cristalinidade relativa (%)
	1 $^{\circ}$	2 $^{\circ}$	3 $^{\circ}$	4 $^{\circ}$	
(a)	15,18 $\pm$ 0,03 ^a	17,03 $\pm$ 0,03 ^a	18,87 $\pm$ 0,02 ^a	22,97 $\pm$ 0,15 ^a	28,10 $\pm$ 0,10 ^a
(b)	15,02 $\pm$ 0,02 ^c	17,04 $\pm$ 0,04 ^a	17,96 $\pm$ 0,04 ^b	22,87 $\pm$ 0,03 ^a	28,17 $\pm$ 0,15 ^a
(c)	15,13 $\pm$ 0,02 ^{ab}	17,03 $\pm$ 0,03 ^a	17,86 $\pm$ 0,04 ^c	22,89 $\pm$ 0,04 ^a	20,33 $\pm$ 0,08 ^b
(d)	15,11 $\pm$ 0,01 ^b	17,03 $\pm$ 0,03 ^a	17,84 $\pm$ 0,04 ^c	22,63 $\pm$ 0,03 ^b	18,47 $\pm$ 0,06 ^c

(*) Grau de cristalinidade calculado e porcentagem, Picos determinados 2 θ , (**)Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Tukey (p<0,05).

Estudos anteriores de difração de raios X do amido de mandioca não observaram o pico próximo a 18 $^{\circ}$ (2 θ), apenas três picos principais foram identificados situados próximos a: 15 $^{\circ}$, 17 $^{\circ}$ e 23 $^{\circ}$ (2 θ) (16, 18).

Visualmente uma pequena diferença de cor foi observada com a amostra tratada por dez e quinze minutos amostras (c) e (d) de exposição às micro-ondas.

Na Tabela 7, pode-se observar que não houve diferença no valor L* (tendência para o branco) entre a amostra não tratada (a) e a amostra exposta por cinco minutos às micro-ondas (b). O valor b* (tendência para amarela) aumentou consideravelmente com o aumento do tempo a exposição à radiação de micro-ondas, esta tendência ao amarelamento foi observada anteriormente por Lorlowhakarn e Naivikul (22) em amostras de farinha de arroz e Balasubramanian et al. (23) com amido de milheto (*Pennisetum typhoides*); atribui-se este fenômeno a pirólise ocorrida nas moléculas de glicose devido ao alto grau de energia irradiada na amostra.

Tabela 7: Parâmetros de cor: a) amido de mandioca nativo, (b) amido de mandioca exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.

Amostras	L*	a*	b*
(a)	96,02±0,41 ^a	0,43±0,02 ^d	3,22±0,01 ^e
(b)	96,37±0,32 ^a	0,50±0,02 ^d	4,23±0,07 ^d
(c)	93,13±0,12 ^b	1,45±0,01 ^b	8,63±0,01 ^b
(d)	87,56±0,34 ^c	2,78±0,02 ^a	14,09±0,06 ^a

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

Para a amostra que foi mantida em um forno convencional por duas horas a 150 °C os valores verificados foram os seguintes: $L^* = 92,71 \pm 0,68$, $a^* = 0,80 \pm 0,05$ e $b^* = 5,45 \pm 0,07$. Pode-se observar que o aquecimento em forno convencional a 150 °C por 2 horas apresenta alterações semelhantes a da amostra (b).

5 CONCLUSÃO

As curvas TG/DTG das amostras estudadas apresentam similaridade com decomposição térmica em três etapas, permitindo calcular o teor de hidratação, as etapas de decomposição e de teor de cinzas. Todas as amostras apresentaram após a desidratação uma estabilidade térmica que se manteve ate temperaturas próximas de 280°C.

O tempo de exposição a micro-ondas para todas as amostras inicialmente faz com que (após cinco minutos), exista um leve aumento no pico de viscosidade tal como observado pelo DSC e RVA seguido por uma diminuição considerável com o aumento da exposição em tempos superiores a cinco minutos.

As técnicas Raios X e NC-AFM mostraram valores inversamente proporcionais, ou seja, o grau de cristalinidade relativa diminuiu, enquanto há aumento da rugosidade média.

As características de cor observadas e analisadas por espectrofotometria de reflectância mostram que a ação de micro-ondas provoca mudanças na cor, causando principalmente tendências para amarelo.

REFERÊNCIAS

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

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

- 4 SINGH, V.; KUMAR, P.; SANGHI, R. Use of microwave in the grafting modification of the polysaccharides. **Progress in Polymer Science**, V. 37, p. 340-364, 2012.

- 3 TIPLER, P. A., LLEWELLYN, R. A. **Física Moderna**, V. 1, Ed. LTC, p; 496, 2010.

- 5 LUO, Z.; HE, X.; FU, X.; LUO, F.; GAO, Q. Effect of microwave radiation on the physicochemical properties of normal maize, waxy maize and amylomaize starches. **Starch/Stärke**, V. 58, p. 468-474, 2006.

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

- 7 JUSZCZAK, L.; FORTUNA, T.; KROK, F. Non-contact atomic force microscopy of starch granules surface. Part I. Potato and tapioca starches. **Starch/Stärke**, V. 55, p. 1-7, 2008.

- 8 BENINCA, C.; COLMAN, T. A. D.; LACERDA, L. G.; FILHO, M. A. S. C.; DEMIATE, I. M.; BANNACH G.; SCHNITZLER E. Thermal, reological and structural behavior of cassava starch granules, natural and modified with sodium hypochlorite solutions, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, V. 111, p 2217-2222, 2012.

- 9 BENINCA C., COLMAN T. A. D., LACERDA L. G., FILHO M. A. S. C., BANNACH G., SCHNITZLER E., The thermal, rheological and structural properties of cassava

starch granules modified with hydrochloric acid at different temperatures, **Thermochimica Acta**, V. 552, p. 65-69, 2012.

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

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

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

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

14 COLORIMETRIA. Website, disponível em: WWW.quimanil.com.br/empresa/informacoes_detalhe.php?id=7

15 LEIVAS, C. L.; COSTA, F. J. O. G.; ALMEIDA, R. R.; FREITAS, R. J. S.; STERTZ, S. C.; SCHNITZLER E. Structural characteristics, physico-chemical, thermal and pasting properties of potato (*Solanum tuberosum*, L.) flour: study of different cultivars and granulometries. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, V. 111, p. 2211-2216, 2012.

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

17 PEREZ, E. E.; BREENE, W. M.; BAHNASSEY, Y.A. Variation in the gelatinization profiles of cassava, sagu and arrowroot native starches as measured with different thermal and mechanical methods. **Starch/Stärke**, V. 50, p. 70–72, 1998.

- 18 MOORTHY S. N. Physicochemical and Functional Properties of Tropical Tuber Starches: A Review. **Starch/Stärke**, V .54, p. 559–592, 2002.
- 19 FRANCO, C. M. L.; CIACCO, C. F.; TAVARES D. Q. Studies on the susceptibility of granular cassava and corn starches to enzymatic attack, Part 2. Studies on the granular structure of starch. **Starch/Stärke**, V. 40, p. 29–32, 1988.
- 20 MOORTHY, S. N.; WENHAM, J. E.; BLANSHARD, J. M. V. Effect of solvent extraction on the gelatinization properties of starch and flour of five cassava varieties. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, V. 72, p. 329-336, 1996.
- 21 SWINKELS J. J. M. Composition and properties of commercial native starches. **Starch/Stärke**, V. 37, p. 1–5, 1985.
- 22 LORLOWHAKARN, K.; NAIVIKUL, O. Modification of rice flour by heat moisture treatment (HMT) to produce rice noodles. **Kasetsart Journal (Nat Sci)**, V. 40, p. 135–43, 2006.
- 23 BALASUBRAMANIAN, S.; SHARMA, R.; KAUR, J.; BHARDWAJ, N. characterization of modified pearl millet (*Pennisetum typhoides*) starch. **Journal of Food Science and Technology**, 2011, DOI: 10.1007/s13197-011-0490-1

CAPÍTULO 3 – ESTUDO TÉRMICO, REOLÓGICO E ESTRUTURAL DE AMIDOS DE MANDIOCA ÁCIDO-MODIFICADOS EXPOSTOS A RADIAÇÃO POR MICRO-ONDAS.

Resumo

Três amostras de amido de mandioca ácido-modificadas com ácido clorídrico 0,15 mol L⁻¹ foram expostas a radiação de micro-ondas com 950 Watts de potência por cinco, dez e quinze minutos respectivamente. Imediatamente após cada tempo, foi medida a temperatura de cada uma das amostras de amido, que foi de 135°C. As amostras foram submetidas às seguintes análises instrumentais: termogravimetria (TG/DTG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) que foi utilizada para análise de decomposição térmica e de gelatinização do amido, viscosidade aparente realizada através da utilização do equipamento *Rápido Visco-Analisador* (RVA), difração de raios X método pó, microscopia de força atômica, pelo método não-contato (NC-AFM) e características de cor, por espectrofotometria de refletância. A exposição à radiação micro-ondas fez com que o amido ácido-modificado deixasse de apresentar as características de gelatinização. Sugere-se que este fato se deve a hidrólise das ligações glicídicas diminuindo o peso molecular do polímero. Estes rompimentos na cadeia polimérica diminuem a capacidade de absorção de água diminuindo assim a capacidade de formação do gel. O grau de cristalinidade diminuiu ao passo que há o aumento da rugosidade média. A colorimetria revelou pouca variação de cor entre as amostras estudadas.

Palavras-chave

Micro-ondas, a análise térmica, de gelatinização, amido ácido-modificado, microscopia de força atômica.

Abstract

Three samples of cassava starch, acid-modified with 0.15mol.L^{-1} hydrochloric acid, were exposed to microwave radiation at 950 watts of power for five, ten and fifteen minutes, respectively. Immediately after these time periods the temperature of each starch sample was measured, which was $135\text{ }^{\circ}\text{C}$. The samples were subjected to the following instrumental analysis: thermogravimetry (TG/DTG); differential scanning calorimetry (DSC) that was used to analyse thermal decomposition and starch gelatinisation; viscosity through the use of rapid viscoamylographic analysis (RVA); X-ray diffraction powder patterns, and non-contact atomic force microscopy (NC-AFM). Colour characteristics were determined by reflectance spectrophotometry. Exposure to microwave radiation caused the acid-modified starch to stop presenting gelatinisation characteristics. This may be due to hydrolysis of the sugar linkages decreasing the molecular weight of the polymer. These disruptions in the polymer chain decrease the ability to absorb water, thereby reducing the ability for gel formation. The degree of crystallinity decreased, while there was an increase in average roughness. Colorimetry revealed little colour variation among the studied samples.

Keywords

Microwave, thermal analysis, gelatinisation, starch acid-modified, atomic force microscopy.

1. INTRODUÇÃO

Os amidos nativos são estruturalmente frágeis e funcionalmente restritos para aplicação na indústria, com isso muitas vezes o amido necessita de modificações para ter suas características alteradas, para desta maneira ser utilizado. A produção de amido modificado é uma alternativa que visa superar as limitações dos amidos nativos aumentando assim a sua utilidade. Uma técnica muito estudada é a modificação dos amidos em meio ácido, este tratamento consiste em uma alteração química na estrutura do polímero que afeta suas características físico-químicas buscando tornar o amido apto a ao uso industrial (1-8).

A modificação ácida é um tipo de hidrólise realizada com ácidos em baixas concentrações e temperaturas abaixo do ponto de gelatinização do amido. Este processo diminui o peso molecular do polímero consequentemente aumenta a quantidade de grupos aldeídos livres (3). Este processo também aumenta a solubilidade dos grânulos, diminui a viscosidade e a tendência a sinérese e aumenta a cristalinidade relativa dos grânulos (1, 6-7, 9).

2. OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi estudar as propriedades térmicas, propriedades de pasta e propriedades estruturais de amostras de amido de mandioca ácido-modificados por ácido clorídrico (HCl) expostas a radiação de micro-ondas nos tempos de cinco, dez e quinze minutos.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Promover a modificação ácida nas amostras de amido de mandioca;

Determinar as propriedades térmicas de amidos nativos e modificados por micro-ondas;

Estabelecer os parâmetros de gelatinização e as propriedades de pasta das amostras antes e após a ação das micro-ondas;

Determinar o grau de cristalinidade bem como o diâmetro médio das partículas e a rugosidade média das amostras;

Estabelecer os parâmetros de cor L^* , a^* e b^* das amostras.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MODIFICAÇÃO ÁCIDA

Para a modificação ácida utilizou-se o método descrito por Lawal et al. (10), 2005, com adaptações: Uma massa de 150 gramas de amido foi disperso em 600 mL de uma solução de ácido clorídrico (HCl) com concentração de $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ previamente padronizado com o padrão primário carbonato de sódio (Na_2CO_3). A dispersão foi mantida em agitação por duas horas a temperatura de 20°C em solução padrão de ácido clorídrico (HCl), após as duas horas a dispersão foi filtrada em funil de buchner. O amido retido no papel filtro foi resuspenso em 600 mL de água deionizada para eliminação de possíveis íons cloreto (Cl^-) ainda presentes. Em seguida foi realizada nova filtração em funil de buchner para eliminar o excesso de água, este processo se repetiu por três vezes. No final da filtração adicionou-se algumas gotas de nitrato de prata (AgNO_3) ao filtrado para confirmar a eliminação de todo o íon cloreto (Cl^-). O amido foi seco em estufa com circulação de ar a uma temperatura de 35°C por 48 horas após a secagem as amostras foram acondicionadas em dessecador.

3.2. MODIFICAÇÃO POR EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS

O amido foi levado a estufa a uma temperatura de 115°C por 24 horas com intuito de diminuir a umidade ao máximo. Após a secagem do amido de mandioca modificado em meio ácido dividiu-se o amido em cinco partes com cerca de 30 gramas cada uma. Uma das partes amostra (a) foi reservada para controle as outras três partes foram expostas a radiação micro-ondas conforme descrito na metodologia de modificação por exposição à radiação de micro-ondas do capítulo 2, as amostras foram expostas por cinco minutos amostra (b), dez minutos amostra (c) e quinze minutos amostra (d).

Assim como descrito no capítulo 2 foi média a temperatura ao final da exposição a radiação e uma das partes divida do montante inicial foi levado ao forno por duas horas a uma temperatura 10% superior a temperatura máxima registrada

nas amostras expostas ao micro-ondas esta amostra foi utilizada apenas como controle.

3.3. ANÁLISES INSTRUMENTAIS

As análises instrumentais por termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) para decomposição e para a gelatinização, viscosidade aparente (RVA), difratometria de raios X, microscopia de força atômica método não contato (NC-AFM) e Colorimetria foram realizadas seguindo a metodologia específica de cada uma descrita no capítulo 2.

3.4. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Todas as análises descritas (exceto TG/DTG) foram feitas em triplicata. Análise de variância (ANOVA) e teste de *Tukey* foi utilizado para comparar médias das amostras ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$) utilizando o *software Microsoft Excel 2007 for Windows (Microsoft, USA)*.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas TG/DTG para as amostras são demonstradas nas Figuras 1a-1d (esquerda). Pode-se observar que todas as amostras apresentaram três perdas de massa, dados que concordam com referências já verificadas (3-4, 11-12). A primeira perda referente a umidade que ocorreu entre a temperatura ambiente e cerca de 159 °C, seguida de um patamar de estabilidade onde as amostras expostas a micro-ondas apresentaram uma maior estabilidade térmica. Após a temperatura de 257 °C na amostra (a), 266 °C nas amostras (b) e (d) e 268°C na amostra (c) pode-se observar duas perdas de massa consecutivas atribuídas à decomposição e oxidação da matéria orgânica respectivamente. O resíduo final de decomposição (cinzas) de cada amostra foi de 0,21; 0,61; 0,22; e 0,09% da massa inicial, respectivamente.

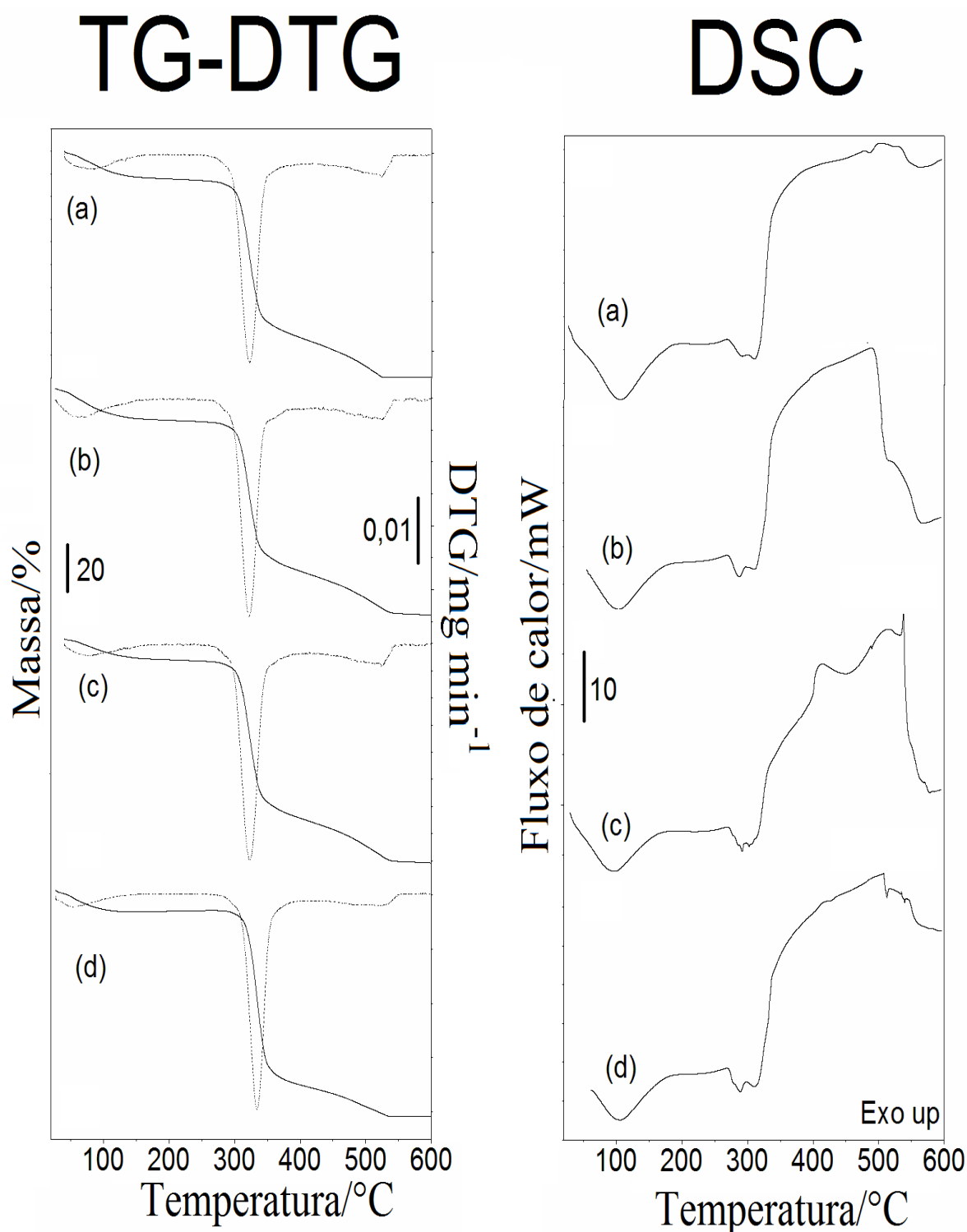


Figura 1: Curvas TG/DTG (a esquerda) e DSC (a direita) : (a) amido de mandioca ácido-modificado , (b) amido de mandioca ácido-modificado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca ácido-modificado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca ácido-modificado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.

Os resultados das temperaturas e perdas de massa são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Resultados das curvas TG/DTG: (a) amido de mandioca ácido-modificado, (b) amido de mandioca ácido-modificado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca ácido-modificado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca ácido-modificado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.

Amostras	TG		DTG	
	Etapas	$\Delta m/\%$	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$
(a)	1 st	11,81	30-159	85,19
	Estabilidade	-	159-257	-
	2 nd	68,44	257-398	322,62
	3 rd	19,54	398-542	523,66
(b)	1 st	13,85	30-152	65,57
	Estabilidade	-	152-266	-
	2 nd	65,94	266-387	322,51
	3 rd	19,60	387-545	524,89
(c)	1 st	10,61	30-159	77,85
	Estabilidade	-	159-268	-
	2 nd	69,64	268-395	323,93
	3 rd	19,53	395-544	524,46
(d)	1 st	10,05	30-145	52,51
	Estabilidade	-	145-266	-
	2 nd	74,64	266-395	334,35
	3 rd	15,22	395-554	520,75

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

As curvas DSC de decomposição podem ser observadas nas Figuras 1a-1d (direita), observa-se um evento endotérmico entre 30 e 160 °C correspondente a desidratação. Nota-se em todas as amostras próximo a 290 °C um segundo evento endotérmico. Em pesquisas anteriores este evento já foi observado e atribuído a despolimerização das cadeias que ocorre em atmosfera oxidante (13-14).

Próximo a temperatura de 300°C ocorre formação de pirodextrinas, o aumento da temperatura leva a formação de levoglucosana, furfural e de compostos voláteis de menor peso molecular (15).

Podem ser observadas na amostra (b) (Figura 1b direita), nas amostras (a), (c) e (d) as duas etapas de decomposição se sobrepõe devido à alta intensidade dos eventos. Os resultados das curvas DSC de decomposição estão demonstradas na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados de DSC de decomposição: (a) amido de mandioca ácido-modificado, (b) amido de mandioca ácido-modificado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca ácido-modificado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca ácido-modificado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.

		Amostras			
		(a)	(b)	(c)	(d)
1º Pico	T _o /°C	27,7±0,57 ^d	40,18±0,25 ^c	63,11±0,15 ^b	68,17±0,24 ^a
	T _p /°C	103,11±0,11 ^c	98,27±0,38 ^d	105,19±0,26 ^b	107,27±0,38 ^a
	T _c /°C	167,19±0,26 ^a	154,30±0,42 ^c	165,38±0,54 ^b	164,35±0,49 ^b
	ΔH/J g ⁻¹	687,20±0,28 ^a	182,35±0,49 ^c	214,30±0,42 ^b	176,40±0,57 ^d
2º Pico	T _o /°C	322,06±0,08 ^b	318,30±0,42 ^d	347,39±0,55 ^a	321,04±0,06 ^c
	T _p /°C	365,05±0,06 ^d	407,06±0,08 ^c	491,47±0,66 ^a	411,21±0,29 ^b
	T _c /°C	566,22±0,30 ^a	403,16±0,22 ^c	392,46±0,64 ^d	520,04±0,06 ^b
	ΔH/J g ⁻¹	2816,5±2,12 ^b	551,65±0,49 ^d	3371±1,41 ^a	2072±2,83 ^c
3º Pico	T _o /°C	-	527,47±0,66	-	-
	T _p /°C	-	537,50±0,70	-	-
	T _c /°C	-	538,41±0,58	-	-
	ΔH/J g ⁻¹	-	697,20±0,28	-	-

--(*) To “onset” temperatura inicial, Tp temperatura de pico, Tc “endset” temperatura de conclusão, (Hgel entalpia de gelatinização, (**) Médias seguidas de uma mesma letra na linha não diferem significativamente pelo teste de Tukey (p<0,05).

Na Figura 2 são mostradas as curvas DSC de 50 °C a 90 °C visando observar o processo de gelatinização, que somente ocorreu na amostra que foi tratada com HCl e não foi exposta a radiação de micro-ondas.

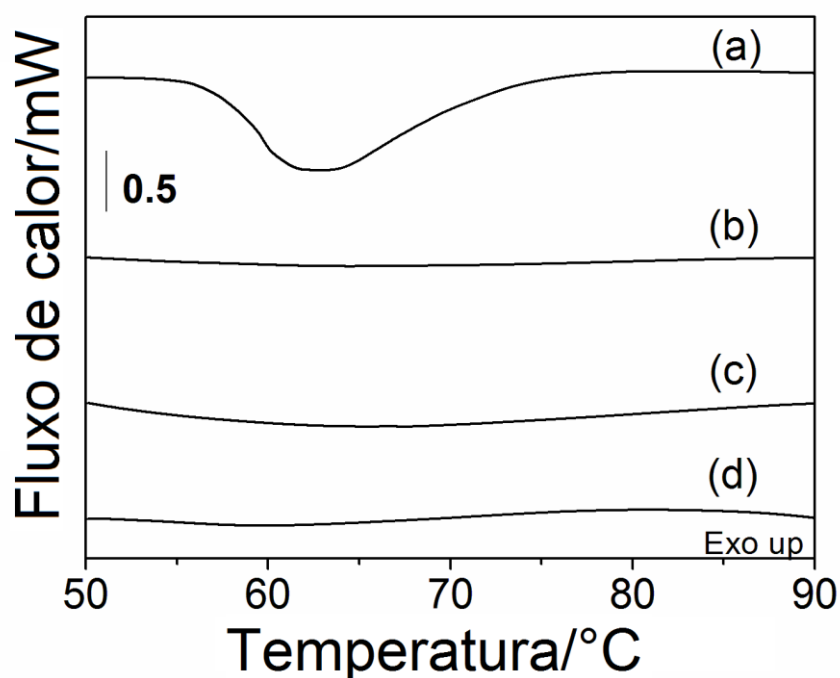


Figura 2: Curvas DSC de gelatinização: (a) amido de mandioca ácido-modificado, (b) amido de mandioca ácido-modificado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca ácido-modificado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca ácido-modificado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.

Para a amostra (a) obteve-se T_o de 57,77 °C, T_p 62,88 °C, T_c 70,49 °C e ΔH_{gel} $10,58 \pm 0,55 \text{ J g}^{-1}$ estes valores corresponde a literatura (4; 16-18) para amostras de amido de mandioca modificados por ácido clorídrico.

Para as amostras (b), (c) e (d) não foi possível observar nenhum pico característico de gelatinização, fato este que foi confirmado pela análise de viscosidade aparente (RVA) como demonstrado na Figura 3.

A exposição à radiação micro-ondas fez com que o amido ácido-modificado deixasse de apresentar as características de gelatinização. Sugere-se que este fato se deve a hidrólise das ligações glicídicas diminuindo o peso molecular do polímero. Estes rompimentos na cadeia polimérica diminuem a capacidade de absorção de água diminuindo assim a capacidade de formação do gel.

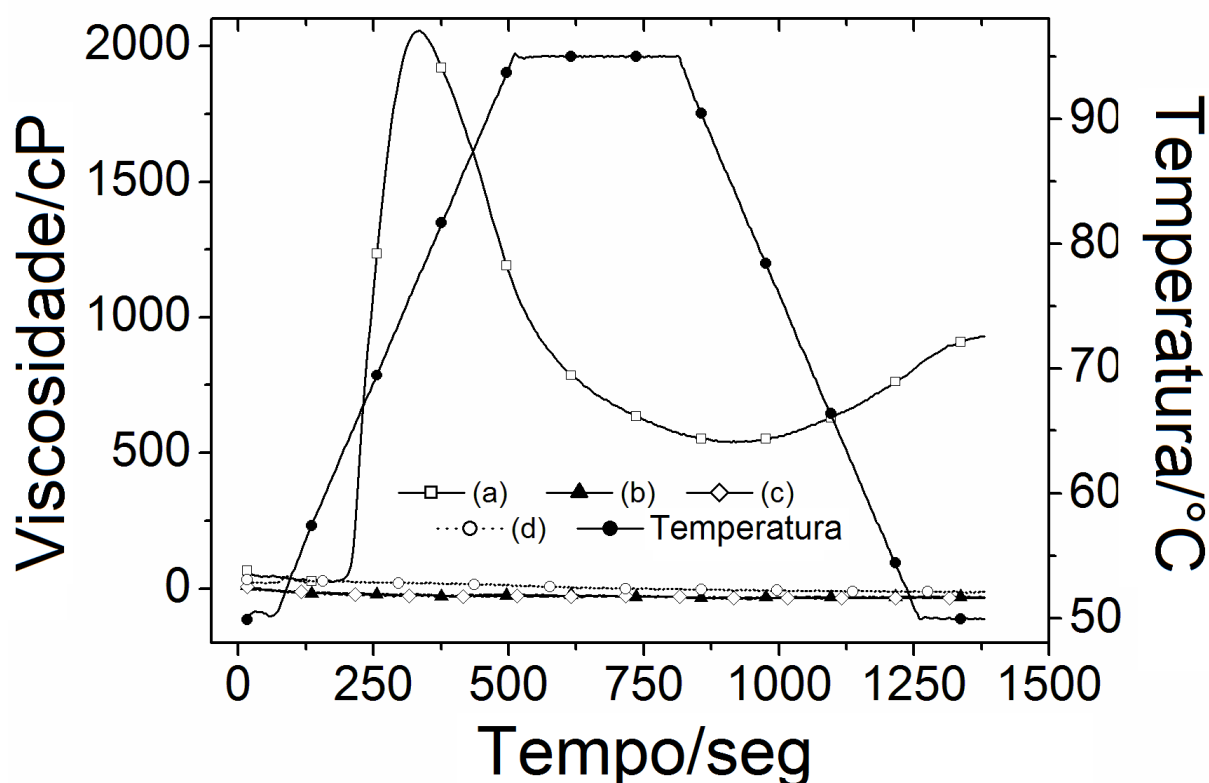


Figura 3: Curvas RVA: (a) amido de mandioca ácido-modificado, (b) amido de mandioca ácido-modificado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca ácido-modificado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca ácido-modificado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.

Para amostra (a) os seguintes resultados foram observados: temperatura de pasta 58,1 °C, pico de viscosidade 2056 cP, tempo de pasta 336 segundos, quebra 1516 cP, *setback* 391 e viscosidade final 931 cP. Pode-se observar uma relação entre a temperatura de pasta obtidas no RVA e a temperatura *onset* de gelatinização observado nas curvas DSC de gelatinização. Os valores observados para amostra (a) mostram-se bastante próximos daqueles observados em pesquisas anteriores (3-4, 11-12, 19-20).

Na Figuras 4 podemos observar os difratogramas das amostras onde é possível perceber a existência de quatro picos mais intensos entre 15° e 23° correspondentes a cristalinidade seguidos de uma região mais amorfa de 28°-50°.

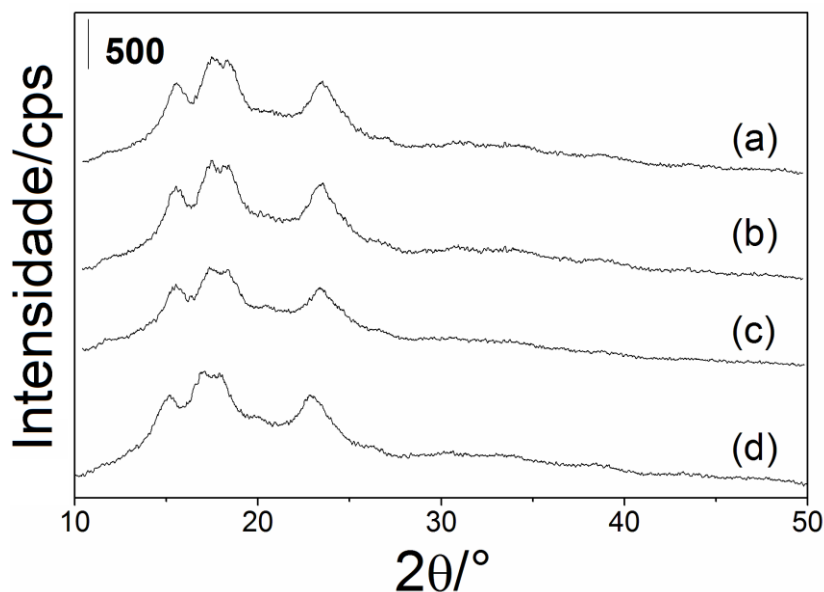


Figura 4: Difratoqramas: (a) amido de mandioca ácido-modificado, (b) amido de mandioca ácido-modificado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca ácido-modificado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca ácido-modificado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.

Os principais picos de cristalinidade praticamente não mostram deslocamentos muito acentuados, na Tabela 3 são mostrados os resultados dos principais picos observados bem como o grau de cristalinidade que foi calculado conforme a literatura (3-4, 21).

Verifica-se que o grau de cristalinidade relativa foi decaindo significativamente com o aumento do tempo de exposição à radiação micro-ondas isto sugere que um maior aumento no nível de modificação das amostras proporcional ao tempo de exposição à radiação micro-ondas.

Tabela 3: Resultados dos difratogramas e do grau de cristalinidade: (a) amido de mandioca ácido-modificado, (b) amido de mandioca ácido-modificado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca ácido-modificado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca ácido-modificado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.

Amostras	Picos (2 θ)				Grau de cristalinidade relativa (%)
	1 $^{\circ}$	2 $^{\circ}$	3 $^{\circ}$	4 $^{\circ}$	
(a)	15,09 $\pm$ 0,01 ^a	17,09 $\pm$ 0,01 ^a	17,88 $\pm$ 0,03 ^a	23,06 $\pm$ 0,06 ^a	29,89 $\pm$ 0,16 ^a
(b)	15,30 $\pm$ 0,28 ^a	17,09 $\pm$ 0,01 ^a	17,98 $\pm$ 0,03 ^a	23,05 $\pm$ 0,07 ^a	26,66 $\pm$ 0,23 ^b
(c)	15,11 $\pm$ 0,01 ^a	16,84 $\pm$ 0,08 ^b	17,96 $\pm$ 0,06 ^a	22,98 $\pm$ 0,03 ^a	25,63 $\pm$ 0,18 ^b
(d)	15,13 $\pm$ 0,04 ^a	17,02 $\pm$ 0,03 ^{ab}	17,85 $\pm$ 0,07 ^a	22,88 $\pm$ 0,03 ^a	21,30 $\pm$ 0,42 ^c

(*) Grau de cristalinidade calculado e porcentagem, Picos determinados 2 θ , (**)Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Tukey (p<0,05).

No primeiro, terceiro e quarto picos não houve diferença significativa demonstrando assim que não foi observado nenhum deslocamento em suas posições fato que não foi observado no segundo pico onde percebe-se pela Tabela 3 a existência de um pequeno deslocamento na amostras (c) e (d). Estudos anteriores de difração de raios X do amido de mandioca não observaram o pico próximo a 18 $^{\circ}$ (2 θ), apenas três picos principais foram identificados situados próximos a: 15 $^{\circ}$, 17 $^{\circ}$ e 23 $^{\circ}$ (2 θ) (17, 20).

Percebe-se um aumento de 6,37% no grau de cristalinidade relativa da amostra (a) quando comparado ao grau de cristalinidade relativa calculado para amostra de amido de mandioca nativo [amostra (a) capítulo 2]. Este aumento na cristalinidade de amostras ácido modificadas já foi descrito anteriormente na literatura. Fatores como o empacotamento das cadeias na porção cristalina do amido fazem com que a hidrólise ocorra basicamente em duas etapas sendo a primeira mais rápida que ocorre na porção amorfa do amido e a segunda mais lenta que ocorre na porção cristalina do amido devido o empacotamento das cadeias que dificulta difusão dos íons H⁺, isso torna o amido ácido-modificado mais cristalino quando comparado com amidos nativos (1, 6, 22-23).

Na Figura 5 temos as micrografias das amostras. As imagens obtidas através da microscopia de força atômica no método não contato e que possibilitaram o cálculo do diâmetro médio dos grânulos e da rugosidade média, resultados estes demonstrados na Tabela 4.

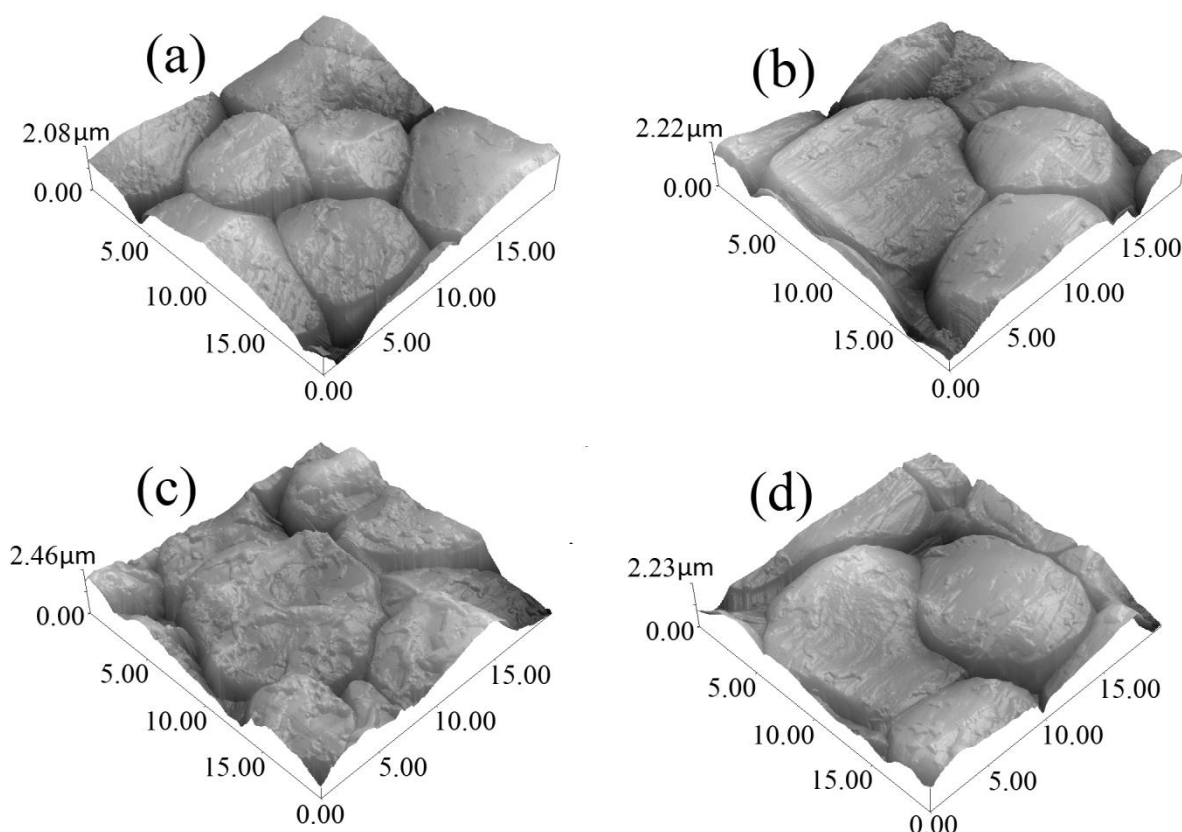


Figura 5: Micrografias obtidas por NC-AFM: (a) amido de mandioca ácido-modificado, (b) amido de mandioca ácido-modificado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca ácido-modificado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca ácido-modificado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas

Nota-se um inchamento dos grânulos após a exposição à radiação e também um aumento significativo na rugosidade média proporcional ao aumento no tempo de modificação.

Tabela 4: Resultados de NC-AFM: (a) amido de mandioca ácido-modificado, (b) amido de mandioca ácido-modificado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca ácido-modificado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca ácido-modificado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.

Amostras	$d_a/\mu\text{m}$	$r_a/\mu\text{m}$
(a)	$7,6\pm0,76^b$	$255,16\pm1,19^c$
(b)	$10,57\pm2,52^{ab}$	$276,32\pm0,97^b$
(c)	$9,59\pm2,33^{ab}$	$282,98\pm2,37^a$
(d)	$10,68\pm1,42^a$	$288,32\pm2,37^a$

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

Os valores de diâmetro médio observados para todas as amostras estão de acordo com os já observados em pesquisas anteriores (17, 23-24).

Os parâmetros de cor foram determinados e os resultados para os parâmetros L*, a* e b* são demonstrados na Tabela 5.

Tabela 5: Parâmetro de cor: (a) amido de mandioca ácido-modificado , (b) amido de mandioca ácido-modificado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca ácido-modificado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca ácido-modificado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.

Amostras	L*	a*	b*
(a)	94,69±0,05 ^a	0,70±0,01 ^a	4,06±0,05 ^c
(b)	94,89±0,17 ^a	0,66±0,01 ^a	4,09±0,02 ^c
(c)	94,32±0,82 ^a	0,62±0,07 ^a	4,90±0,03 ^b
(d)	94,45±0,21 ^a	0,53±0,02 ^b	5,45±0,06 ^a

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

Para o parâmetro (*L) não observou-se diferença significativa entre as amostras, os valores do parâmetro (*a) apresentaram diferença significativa para amostra (d) porém como os valores deste parâmetro estão muito próximos de zero visualmente não nota-se diferença de coloração, para o parâmetro (*b) observa-se uma diferença significativa entre as amostras com aumento gradual do valor medido proporcional ao aumento no tempo de modificação tornando a amostra mais amarelada.

Está tendência ao amarelamento foi observada anteriormente por Lorlowhakarn e Naivikul (25) em amostras de farinha de arroz e Balasubramanian et al. (26) com amido de milho (*Pennisetum typhoides*). Sugere-se que isto ocorra devido a dextrinização ocorrida na estrutura do polímero bem como a pirólise ocorrida nas moléculas de glicose devido ao alto grau de energia irradiado sobre as amostras.

5. CONCLUSÃO

As curvas TG/DTG mostram três perdas de massa características para análises termogravimétricas de amidos, as análises de DSC para decomposição revelaram a existência de um evento endotérmico próximo a 290°C atribuído a despolimerização, que foi observado para todas as amostras.

As análises de RVA e DSC de gelatinização demonstraram que com exposição à radiação as amostras deixaram de apresentar a formação do gel. Para amostra não exposta à radiação os valores calculados com as análises de RVA e DSC foram coerentes com a literatura.

A análise de NC-AFM demonstraram um inchamento nos grânulos dos amidos expostos a radiação e um aumento gradual na rugosidade média que foi inversamente proporcional ao grau de cristalinidade calculado a partir dos difratogramas.

As análises por Difração de Raios X pelo método do pó mostraram que não houve um deslocamento significativo nos principais picos. O grau de cristalinidade decaiu proporcionalmente ao aumento do tempo de exposição das amostras a radiação de micro-ondas.

As análises de cor revelaram pouca variação nos parâmetro de cor com exceção da amostra exposta por quinze minutos às micro-ondas que demonstrou uma leve tendência da amostra (d) para a cor amarela.

REFERÊNCIA

- 1 ATICHOKUDOMCHAI, N.; VARAVINIT, S. Characterization and utilization of acid-modified cross-linked Tapioca starch in pharmaceutical tablets, **Carbohydrate Polymers**, V. 53, p. 263–270, 2003.

- 2 BAE, H. J.; CHA, D. S.; WHITESIDE, W. S.; PARK, H. J. Film and pharmaceutical hard capsule formation properties of mung bean, water chestnut, and sweet potato starches **Food Chemistry**, V. 106, p. 96–105, 2008.

- 3 BENINCA, C.; COLMAN, T. A. D.; LACERDA, L. G.; FILHO, M. A. S. C.; DEMIATE, I. M.; BANNACH G.; SCHNITZLER E. Thermal, reological and structural behavior of cassava starch granules, natural and modified with sodium hypochlorite solutions, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, V. 111, p 2217-2222, 2012.

- 4 BENINCA C., COLMAN T. A. D., LACERDA L. G., FILHO M. A. S. C., BANNACH G., SCHNITZLER E., The thermal, rheological and structural properties of cassava starch granules modified with hydrochloric acid at different temperatures, **Thermochimica Acta**, V. 552, p. 65-69, 2012.

- 5 BROUILLET, F.; BATAILLE, B.; CARTILIER, L. High-amylose sodium carboxymethyl starch matrices for oral, sustained drug-release: Formulation aspects and in vitro drug-release evaluation, **International Journal of Pharmaceutics**, V. 356, p. 52-60, 2008.

- 6 PUCHONGKAVARIN, H.; BERGTHALLER, W.; SHOBSNGOB, S.; VARAVINIT, S. Characterization and Utilization of Acid-modified Rice Starches for Use in Pharmaceutical Tablet Compression .**Starch/Stärke**, V. 55, p. 464–475, 2003.

- 7 SANDHU, K. S.; SINGH, N.; LIM, S. T. A comparison of native and thinned acid normal and waxy corn starches: phisicochemical, thermal morphologycal and pasting properties. **LWT- Food Science and Technology**, V. 40, p. 1527-1536, 2007.

8 WU, H.; HEILWEIL, E. J.; HUSSAIN, A. S.; KHAN, M. A. Process analytical technology (PAT): Effects of instrumental and compositional variables on terahertz spectral data quality to characterize pharmaceutical materials and tablets. **International Journal of Pharmaceutics**, V. 343, p. 148–158, 2007.

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

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

11 LEIVAS, C. L.; COSTA, F. J. O. G.; ALMEIDA, R. R.; FREITAS, R. J. S.; STERTZ, S. C.; SCHNITZLER E. Structural characteristics, physico-chemical, thermal and pasting properties of potato (*Solanum tuberosum*, L.) flour: study of different cultivars and granulometries. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, V. 111, p. 2211-2216, 2012.

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

13 SOLIMAN, A. A. A.; EL-SHINNAWY, N. A.; MOBARAK, F. Thermal behaviour of starch oxidized starch. **Thermochimica Acta**, V. 296, p. 149-153, 1997.

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

15 LACERDA, L. G.; FILHO, M. A. S. C.; DEMIATE, I. M.; BANNACH, G.; IONASHIRO, M.; SCHNITZLER, E. Thermal behaviour of corn starch granules under action of fungal α -amylase. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. V. 93, p. 445-449, 2008.

- 16 CRUZ, J. F.; SILVERIO, J.; ELIASSON, A. C.; LARSSON, K. A comparative study of gelatinisation of cassava and potato starch in an aqueous lipid phase (L2) compared to water. **Food Hydrocolloids**, V. 10, p. 317–322, 1996.
- 17 DEFLOOR, I.; DEHING, I.; DELCOUR, J. A. Physicochemical properties of cassava starch. **Starch/Stärke**, V. 50, p. 58–64, 1998.
- 18 PEREZ, E. E.; BREENE, W. M.; BAHNASSEY, Y.A. Variation in the gelatinization profiles of cassava, sagu and arrowroot native starches as measured with different thermal and mechanical methods. **Starch/Stärke**, V. 50, p.70–72, 1998.
- 19 GARRIDO, L. H.; SCHNITZLER, E.; ZORTÉA, M. E. B.; ROCHA, T. S.; DEMIATE, I. M. Physicochemical properties of cassava starch oxidized by sodium hypochlorite. **J Journal of Food Science and Technology**, 2012. doi: 10.1007/s13197-012-0794-9
- 20 MOORTHY S. N. Physicochemical and Functional Properties of Tropical Tuber Starches: A Review. **Starch/Stärke**, V. 54, p. 559–592, 2002.
- 21 ZHANG, L; XIE, W; ZHAO, X; LIU, Y; GAO, W. Study on the morphology, crystalline structure and thermal properties of yellow ginger starch acetates with different degrees of substitution. **Thermochimica Acta**, V. 495, p. 57–62, 2009.
- 22 SANDHU, K.S.; KAUR, M.; SINGH, N.; LIM, S. A comparison of native and oxidized normal and waxy corn starches: Physicochemical, thermal, morphological and pasting properties. **LWT- Food Science and Technology**, V. 41, p. 1000-1010, 2008.
- 23 NAKAZAWA, Y.; WANG, Y. J. Effect of annealing on starch-palmitic acid interaction. **Carbohydrate Polymers**, V. 57, V.3, p. 327-335, 2004.
- 24 MOORTHY, S. N.; WENHAM, J. E.; BLANSHARD, J. M. V. Effect of solvent extraction on the gelatinization properties of starch and flour of five cassava varieties. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, V. 72, p. 329-336, 1996.

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

26 BALASUBRAMANIAN, S.; SHARMA, R.; KAUR, J.; BHARDWAJ, N. characterization of modified pearl millet (*Pennisetum typhoides*) starch. **Journal of Food Science and Technology**, 2011, DOI: 10.1007/s13197-011-0490-1

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

CAPÍTULO 4 – CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA, REOLOGICA E ESTRUTURAL DE AMIDOS DE MANDIOCA OXIDADOS POR HIPOCLORITO DE SÓDIO E EXPOSTOS A RADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS.

Resumo

Três amostras de amido de mandioca oxidados por hipoclorito de sódio em meio alcalino em uma proporção de 2:100 (cloro:amido) foram expostas a radiação de micro-ondas com 950 Watts de potência por cinco, dez e quinze minutos respectivamente. Imediatamente após cada tempo, foi medida a temperatura de cada uma das amostras de amido, que foi de 135 °C. As amostras foram submetidas às seguintes análises instrumentais: termogravimetria (TG/DTG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) que foi utilizada para análise de decomposição térmica e de gelatinização do amido, viscosidade aparente realizada através da utilização do equipamento *Rápido Visco-Analisador* (RVA), difração de raios X método pó, microscopia de força atômica, pelo método não-contato (NC-AFM) e características de cor, por espectrofotometria de refletância. A exposição à radiação micro-ondas ocasionou um aumento no ΔH_{gel} que foi inversamente proporcional aos picos de viscosidade registrados pelo RVA, observou-se também uma diminuição na cristalinidade relativa das amostras que foi proporcional ao aumento no tempo de exposição as micro-ondas. Houve também um leve aumento no diâmetro médio dos grânulos. A análise de colorimetria constatou um branqueamento das amostras causado pelo tratamento com hipoclorito de sódio. O tratamento com as micro-ondas proporcionou uma leve tendência ao amarelamento das amostras.

Palavras-chave

Micro-ondas, análise térmica, gelatinização, amido oxidado, microscopia de força atômica.

Abstract

Three samples of cassava starch oxidised by sodium hypochlorite in alkaline medium at a ratio of 2:100 (chlorine:starch) were exposed to microwave radiation at 950 watts of power for five, ten and fifteen minutes, respectively. Immediately after each time period the temperature of each starch sample was measured, which was 135 °C. The samples were subjected to the following instrumental analysis: thermogravimetry (TG/DTG); differential scanning calorimetry (DSC) that was used to analyse thermal decomposition and starch gelatinisation; viscosity through the use of rapid viscoamylographic analysis (RVA); X-ray diffraction powder patterns, and non-contact atomic force microscopy (NC-AFM). Colour characteristics were determined by reflectance spectrophotometry. Exposure to microwave radiation caused an increase in ΔH_{gel} , which was inversely proportional to the viscosity peaks recorded by RVA; there was also a decrease in the relative crystallinity of the samples that was proportional to the increase in exposure time to microwaves. There was also a slight increase in the mean diameter of the granules. The colorimetry analysis of the samples showed whitening caused by treatment with sodium hypochlorite. Microwave treatment caused a slight tendency to yellowing of the samples.

Keywords

Microwave, thermal analysis, gelatinisation, starch oxidized, atomic force microscopy.

1. INTRODUÇÃO

Raízes e tubérculos tropicais são ricas fontes de amido, vitaminas e minerais (traços), e que servem tanto como subsidiária ou alimentos de subsistência em algumas partes do cinturão tropical. Estas raízes e culturas tubérculos contêm 70-80% de água, 16-24 % de amido, e pequenas quantidades (<4%) de proteínas e lipídios e outras substâncias (1-4).

Amido, um polímero semi-cristalino, é composto por dois polissacarídeos: amilose e amilopectina. A produção de amido modificado é uma alternativa que está em desenvolvimento contínuo para superar uma ou mais das limitações de amidos nativos e assim aumentar a utilidade deste polímero para aplicações industriais. O mercado de amido vem crescendo de forma constante ao longo dos últimos anos, levando à busca de produtos com características específicas que suportam as exigências da indústria (5-7).

Amidos podem ser oxidados por agentes químicos diferentes, tais como bromo (8) persulfatos, potássio e de amônio (9), permanganato de potássio (10-12), peróxido de hidrogênio (13-14), hidróxido de sódio (15) e em hipoclorito de sódio (16-17).

A produção de amido oxidado com hipoclorito de sódio em meio alcalino, faz com que algumas hidroxilas sejam oxidadas preferencialmente a radicais carboxilas (-COOH) e uma pequena quantidade de radicais carboxila (=C=O). 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 (CHATTOPADHYAY; SINGHAL; KULKARNI, 1997; MURPHY, 2000).

Amidos oxidados apresentam uma viscosidade significativamente reduzida devido à decomposição dos grânulos de amido, observa-se também um aumento na tendência da cor branca ou da luminosidade dos amidos (18).

2. OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi estudar as propriedades térmicas, propriedades de pasta e propriedades estruturais de amostras de amido de mandioca oxidados por hipoclorito de sódio expostas a radiação de micro-ondas nos tempos de cinco, dez e quinze minutos.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Promover a oxidação das amostras de amido de mandioca;

Determinar as propriedades térmicas de amidos nativos e modificados por micro-ondas;

Estabelecer os parâmetros de gelatinização e as propriedades de pasta das amostras antes e após a ação das micro-ondas;

Determinar o grau de cristalinidade bem como o diâmetro médio das partículas e a rugosidade média das amostras;

Estabelecer os parâmetros de cor L^* , a^* e b^* das amostras.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. OXIDAÇÃO DO AMIDO

O amido oxidado foi obtido por adaptações do método descrito por Kuakpetoon e Wang (16). Uma suspensão 40% (m/m) foi preparada por adição de 150 g de água destilada em 225 g de amido nativo (base seca, bs) sob agitação magnética. O pH foi ajustado para 9,5 com NaOH ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$). Adicionou-se hipoclorito de sódio lentamente por 30 minutos, previamente padronizado para determinação de cloro ativo segunda a metodologia descrita pela NBR-9425 – ABNT (19) na proporções 2/100 de massa de cloro/massa de amido, mantendo-se o pH em 9,5. Após adição de hipoclorito, a suspensão foi mantida em mesmo pH e temperatura ambiente por um tempo de 60 minutos sob agitação. A suspensão foi neutralizada a pH 7,0, com HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

A dispersão foi filtrada em funil de buchner o amido retido no papel filtro foi resuspenso em 600 mL de água deionizada para eliminação de possíveis íons hipoclorito (ClO^-) ainda presentes. Em seguida foi realizada nova filtração em funil de buchner para eliminar o excesso de água este processo se repetiu por três vezes. No final da filtração adicionou-se algumas gotas de nitrato de cobalto $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2]$ ao filtrado para confirmar a eliminação de todo o íon hipoclorito (ClO^-). A amostra foi seca por 48 h a 30°C e acondicionada em dessecador. Os pHs foram ajustados com soluções de NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ previamente padronizadas. O amido foi levado à estufa com circulação de ar a temperatura de 35°C por 48 horas para secagem, após a secagem o amido foi acondicionado em dessecador.

3.2. MODIFICAÇÃO POR EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS

O amido foi levado a estufa a uma temperatura de 115°C por 24 horas com intuito de diminuir a umidade ao máximo. Após a secagem do amido de mandioca modificado em meio oxidativo dividiu-se o amido em quatro partes com cerca de 30 gramas cada.

Uma das partes amostra (a) foi reservada para controle as outras três partes foram expostas a radiação micro-ondas conforme descrito na metodologia de modificação por exposição à radiação de micro-ondas do capítulo 2, as amostras

foram expostas por 5 minutos amostra (b), dez minutos amostra (c) e quinze minutos amostra (d), assim como descrito no capítulo 1 foi medida a temperatura ao final da exposição à radiação e uma das partes divida do montante inicial foi levado ao forno por duas horas a uma temperatura cerca de 10% superior a temperatura máxima registrada (135°C) nas amostras expostas ao micro-ondas esta amostra foi utilizada apenas como controle.

3.3. ANÁLISES INSTRUMENTAIS

As análises instrumentais de termogravimetria (TG), calorimetria diferencial exploratória (DSC) para decomposição e para a gelatinização, viscosidade aparente (RVA), difratometria de raios X, microscopia de força atômica método não contato (NC-AFM) e Colorimetria foram realizadas seguindo a metodologia específica de cada uma descrita no capítulo 2.

3.4. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Todas as análises descritas (exceto TG/DTG) foram feitas em replicata. Análise de variância (ANOVA) e teste de *Tukey* foi utilizado para comparar médias das amostras ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$) utilizando o *software Microsoft Excel 2007 for Windows (Microsoft, USA)*.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas TG/DTG para as amostras de amido de mandioca oxidado por hipoclorito de sódio 2% (m/m) expostas a radiação de micro-ondas por cinco minutos amostra(b), dez minutos amostra (c) e quinze minutos amostra(d) bem como a amostra não exposta as micro-ondas amostra (a) está demonstradas na Figura 1a-1d (esquerda).

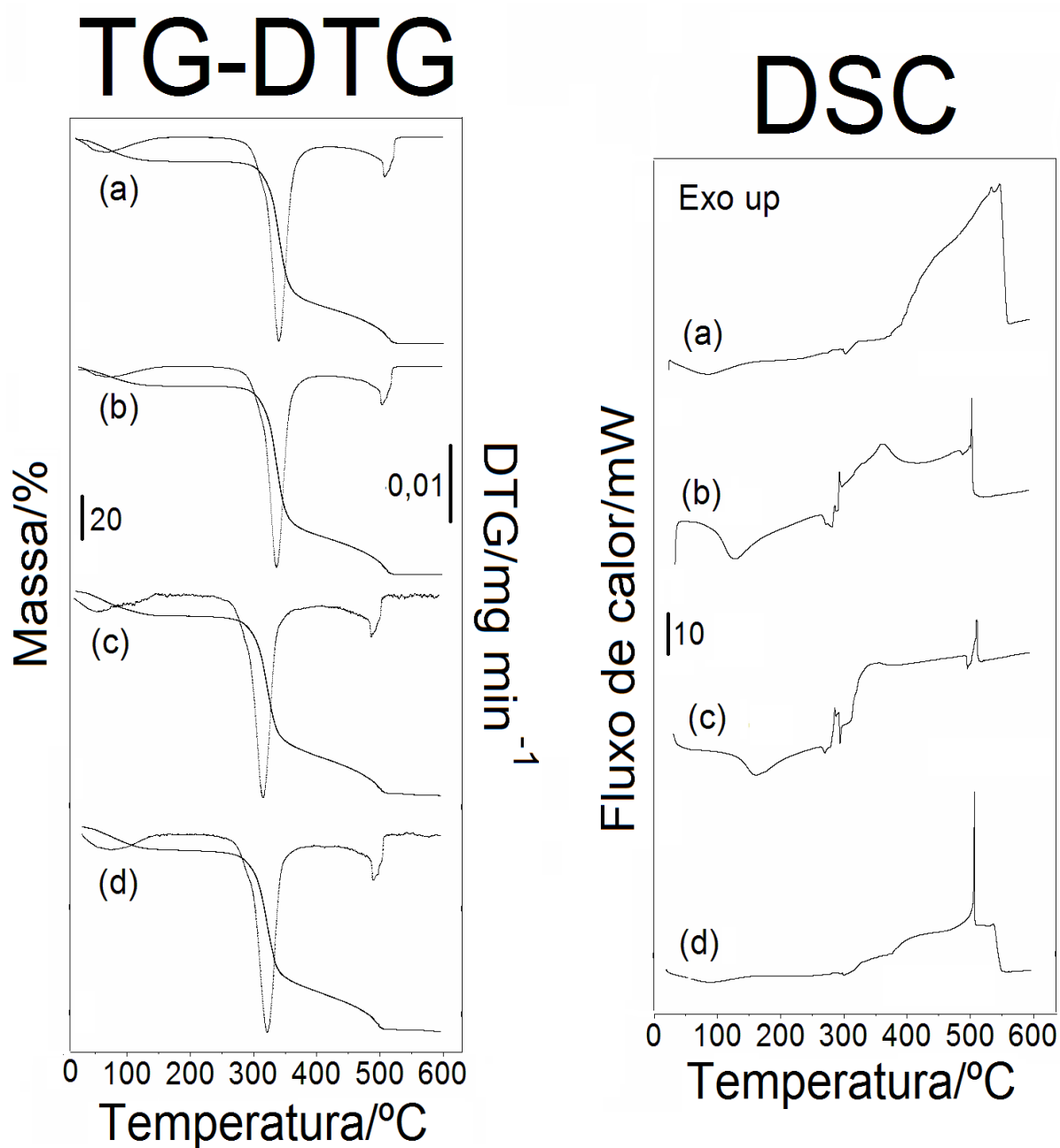


Figura 1: Curvas TG/DTG (a esquerda) e DSC (a direita) : (a) amido de mandioca oxidado , (b) amido de mandioca oxidado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca oxidado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca oxidado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.

Nota-se que todas as amostras apresentaram três perdas de massa e um patamar de estabilidade para o amido desidratado semelhante como já descrito na literatura (4, 6, 14, 17, 20-21). A primeira perda de massa é atribuída à desidratação que é seguida de um patamar de estabilidade até a temperatura de 268 °C, 268 °C, 256 °C e 257 °C para as amostras (a), (b), (c) e (d) respectivamente, assim como demonstrado na Tabela 1.

Tabela 1: Resultados TG/DTG para: (a) amido de mandioca oxidado, (b) amido de mandioca oxidado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca oxidado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca oxidado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.

Amostras	TG		DTG	
	Etapas	$\Delta m/\%$	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$
(a)	1 ^o	10,77	30 – 153	66,19
	Estabilidade	-	153 – 268	-
	2 ^o	68,76	268 – 392	340,18
	3 ^o	19,84	392 – 532	507,72
(b)	1 ^o	8,05	30 – 158	73,62
	Estabilidade	-	158 – 268	-
	2 ^o	73,68	268 – 413	338,55
	3 ^o	18,08	413 - 531	505,17
(c)	1 ^o	11,85	30 – 152	59,26
	Estabilidade	-	152 – 256	-
	2 ^o	65,90	256 – 378	321,39
	3 ^o	21,85	378 – 519	491,98
(d)	1 ^o	11,43	30 -166	72,79
	Estabilidade	-	166 – 257	-
	2 ^o	67,09	257 – 375	321,97
	3 ^o	21,30	375 - 511	489,76

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

A segunda perda de massa é a mais acentuada para todas as amostras sendo de 68.76%, 73.68%, 65.90% e 67.09% da massa inicial para as amostras (a),

(b), (c) e (d), respectivamente. A terceira perda de massa é consecutiva a segunda e ambas são atribuídas à decomposição e oxidação da matéria orgânica respectivamente. O resíduo final (cinza) calculado para as amostras foi (a), (b), (c) e (d) de 0.63%, 0.19%, 0.40% e 0.18% da massa inicial respectivamente.

Nota-se na Tabela 1 que com o aumento do tempo de exposição as micro-ondas houve um decréscimo na temperatura final de decomposição.

Na Tabela 2 temos os resultados para as curvas DSC de decomposição.

Tabela 2: Resultados de DSC de decomposição para : (a) amido de mandioca oxidado , (b) amido de mandioca oxidado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca oxidado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca oxidado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.

		Amostras			
		(a)	(b)	(c)	(d)
1° Pico	T _o /°C	27,17±0,24 ^c	132,40±0,56 ^a	98,27±0,37 ^b	18,27±0,37 ^d
	T _p /°C	87,20±0,28 ^c	162,16±0,22 ^a	130,35±0,49 ^b	84,24±0,34 ^d
	T _c /°C	148,33±0,47 ^b	175,16±0,23 ^a	138,15±0,21 ^c	148,34±0,47 ^b
	ΔH/J g ⁻¹	426,15±0,21 ^b	182,10±0,14 ^d	206,05±0,07 ^c	541,25±0,35 ^a
2° Pico	T _o /°C	384,00±2,83 ^a	311,62±0,87 ^c	290,53±0,74 ^d	372,79±1,12 ^b
	T _p /°C	546,74±2,46 ^a	339,95±1,34 ^d	360,66±0,93 ^c	403,59±0,83 ^b
	T _c /°C	550,27±0,38 ^a	490,86±1,21 ^b	368,45±0,64 ^d	414,29±0,41 ^c
	ΔH/J g ⁻¹	5989,5±0,71 ^a	784,10±0,14 ^b	436,68±0,46 ^c	416,25±0,35 ^d
3° Pico	T _o /°C	-	510,28±0,40 ^a	500,87±1,23 ^b	500,50±0,71 ^b
	T _p /°C	534,57±0,81 ^a	510,55±0,78 ^b	502,74±1,05 ^c	503,54±0,76 ^c
	T _c /°C	-	515,64±0,91 ^a	509,58±0,59 ^b	511,42±2,00 ^b
	ΔH/J g ⁻¹	-	30,49±0,69 ^c	210,50±0,71 ^b	1054,5±0,71 ^a

--(*) To “onset” temperatura inicial, Tp temperatura de pico, Tc “endset” temperatura de conclusão, (Hgel entalpia de gelatinização, (**) Médias seguidas de uma mesma letra na linha não diferem significativamente pelo teste de Tukey (p<0,05).

Pela Tabela 2 podemos observar a existência de três picos principais para as amostras (b), (c), e (d) sendo o primeiro pico endotérmico e atribuído a desidratação das amostras que é seguido por dois picos exotérmicos correspondentes a decomposição da matéria orgânica.

Nota-se na Figura 1a (direita) a existência de um alto grau de sobreposição entre os dois picos de decomposição da matéria orgânica estes picos se sobrepõem devido ao alto grau de energia liberado na decomposição (17).

Observa-se que nas Figuras 1b, 1c e 1d há uma maior distinção entre os picos de decomposição referentes a segunda e terceira perda de massa.

A Figura 2 mostra as curvas DSC obtidas para a gelatinização dos amidos.

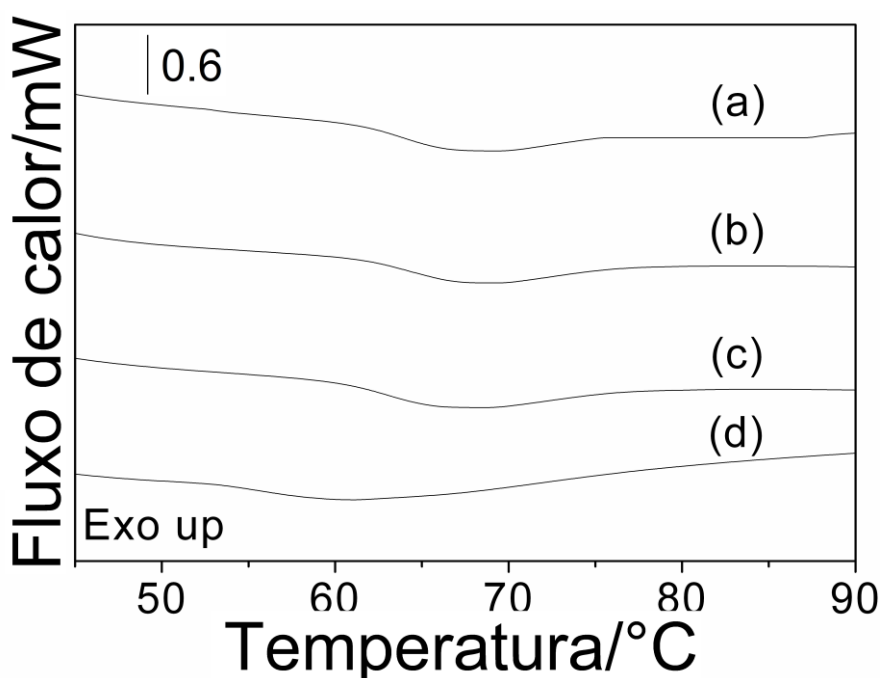


Figura 2: Curvas DSC de gelatinização: (a) amido de mandioca oxidado, (b) amido de mandioca oxidado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca oxidado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca oxidado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.

Nota-se pela Figura 2 que a amostra exposta as micro-ondas (a) e as amostras expostas por cinco (b) e dez minutos (c) mantêm o mesmo perfil de curva no pico de gelatinização do amido, porém a amostra exposta a radiação por quinze minutos (d) apresenta certo deslocamento bem como uma menor exatidão no perfil do pico de gelatinização. Os resultados obtidos pelo DSC de gelatinização são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Resultados do DSC de gelatinização: (a) amido de mandioca oxidado , (b) amido de mandioca oxidado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca oxidado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca oxidado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.

Amostras	T_o/°C	T_p/°C	T_c/°C	ΔH_{gel}/J g⁻¹
(a)	61,09±0,13 ^a	67,26±0,35 ^a	69,40±0,57 ^c	8,69±0,45 ^d
(b)	60,44±0,62 ^b	67,38±0,54 ^a	69,50±0,70 ^c	12,15±0,21 ^c
(c)	58,41±0,57 ^c	66,32±0,45 ^b	76,16±0,23 ^a	13,99±0,02 ^b
(d)	55,25±0,35 ^d	60,30±0,28 ^c	70,10±0,14 ^b	15,16±0,23 ^a

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

Pode-se observar pela Tabela 3 que a temperatura de pico (T_p) diminuída amostra (a) para a amostra (d) proporcionalmente ao aumento do ΔH_{gel} que ocorre da amostra (a) para a amostra (d).

Na Figura 2 nota-se que o aumento no tempo de exposição à radiação ocasiona certa abertura no pico de gelatinização, que por sua vez faz com que a área destes picos aumente, havendo conseqüentemente um aumento no valor do ΔH_{gel} diretamente proporcional ao aumento no tempo de exposição. Estudos anteriores observaram valores de ΔH_{gel} para amido de mandioca variando de 4.8 a 22 J.g⁻¹ (17, 20-24)

A Figura 3 demonstra as curvas de RVA das amostras estudadas

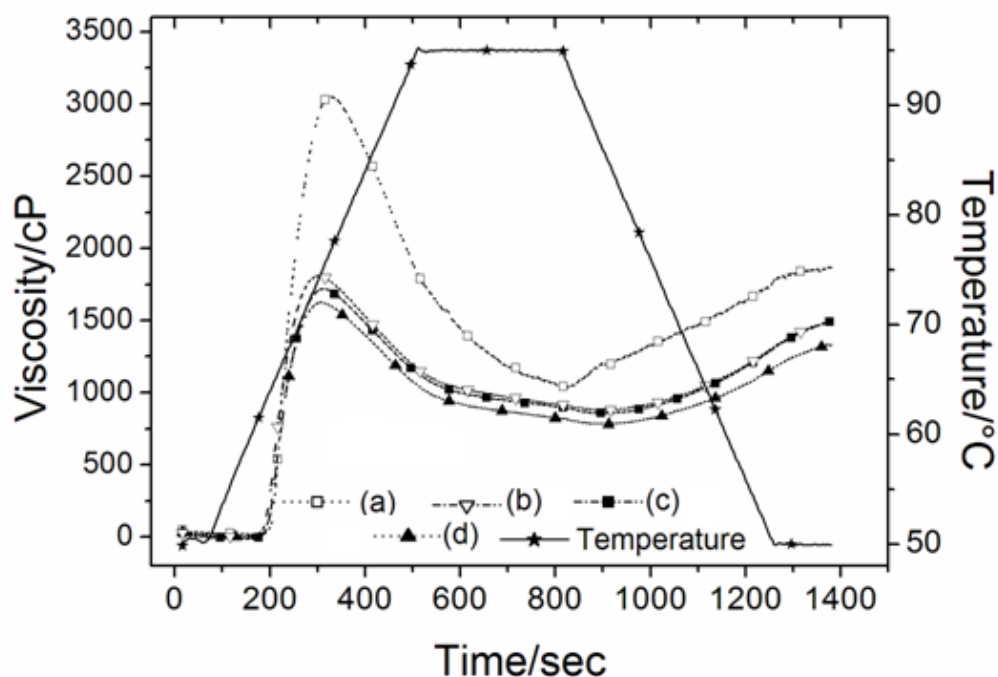


Figura 3: Curvas RVA: (a) amido de mandioca oxidado , (b) amido de mandioca oxidado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca oxidado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca oxidado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.

Pode-se observar uma diminuição acentuada entre o pico de viscosidade da amostra não exposta às micro-ondas e as amostras expostas a radiação, porém visualmente não percebe-se diferença entre as amostras expostas as micro-ondas.

Os resultados das curvas RVA são demonstrados na Tabela 4.

Tabela 4: Resultados de RVA : (a) amido de mandioca oxidado , (b) amido de mandioca oxidado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca oxidado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca oxidado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.

Amostras	Temperatura de pasta/°C	Viscosidade de pico/cP	Tempo de pico/seg	Setback/cP	Quebra/cP	Viscosidade final/cP
(a)	65,45±0,64 ^a	3051,50±2,12 ^a	326,50±2,12 ^a	833,50±4,95 ^a	2021,00±1,41 ^a	1864,00±5,66 ^a
(b)	65,48±0,67 ^a	1804,50±6,36 ^b	302,00±2,83 ^c	606,50±9,19 ^c	924,50±6,36 ^b	1491,50±2,12 ^b
(c)	63,05±4,31 ^a	1720,50±0,71 ^c	311,00±1,41 ^b	632,50±3,54 ^b	862,50±3,54 ^c	1490,50±0,71 ^b
(d)	63,03±4,28 ^a	1624,00±5,66 ^d	304,00±5,66 ^c	544,00±5,66 ^d	843,00±4,24 ^d	1335,00±7,07 ^c

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

Observa-se uma diminuição na quebra e na viscosidade final proporcional ao aumento no tempo de exposição às micro-ondas. A temperatura de empastamento foi bastante próxima para todas as amostras estudadas estes valores de temperatura de empastamento são bastante semelhantes a valores já descritos na literatura: 66,9 °C a 70,2 °C (4), 67 °C a 73,2 °C (25), 56,7 °C a 73,3 °C (20), 67,7 °C A 69 °C (17)

A Figura 4 demonstra os difratogramas das amostras estudadas, para as amostras (a), (b) e (c) sendo possível observar quatro picos principais, fato que não se repetiu com a amostra (d) que apresentou apenas três picos principais deixando de apresentar o pico localizado próximo 18°(2θ) em estudos anteriores também apresentam apenas três picos para difratogramas de amido de mandioca (1, 23).

Nota-se pela Figura 4 a existência de uma região semicristalina localizada entre 5° e 25° (2θ).

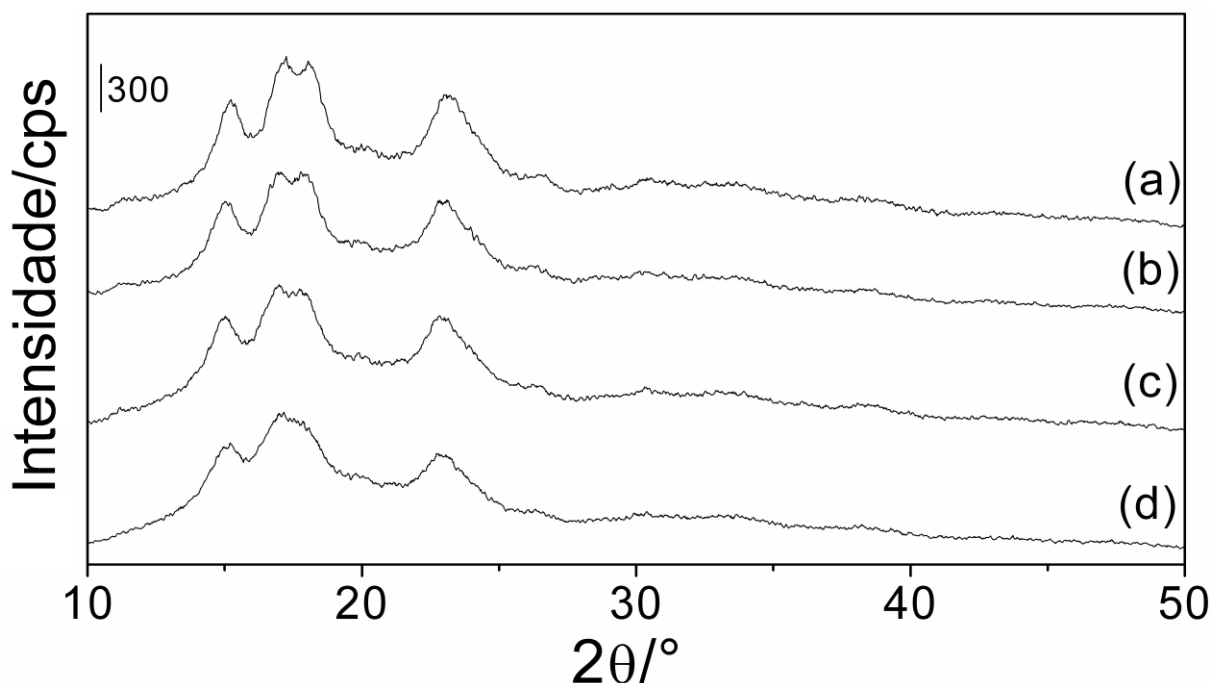


Figura 4: Difratogramas: (a) amido de mandioca oxidado, (b) amido de mandioca oxidado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca oxidado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca oxidado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.

A partir dos difratogramas foi possível determinar a posição dos quatro principais picos a cristalinidade relativa foi calculada segundo a literatura (17, 20-21, 26) estes resultados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Resultados dos difratogramas e do grau de cristalinidade: (a) amido de mandioca oxidado, (b) amido de mandioca oxidado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca oxidado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca oxidado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.

Amostras	Picos (2θ)				Grau de cristalinidade relativa (%)
	1°	2°	3°	4°	
(a)	15,06±0,19 ^a	17,14±0,23 ^a	18,02±0,56 ^a	23,02±0,23 ^a	26,84±0,07 ^a
(b)	15,04±0,12 ^a	17,14±0,25 ^a	18,06±0,47 ^a	23,05±0,31 ^a	24,63±0,12 ^b
(c)	15,02±0,15 ^a	17,18±0,37 ^a	18,04±0,59 ^a	23,04±0,45 ^a	23,51±0,15 ^c
(d)	15,00±0,14 ^a	17,11±0,26 ^a	-	23,08±0,76 ^a	21,30±0,23 ^d

(*) Grau de cristalinidade calculado e porcentagem, Picos determinados 2θ, (**) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Tukey (p<0,05).

Observa-se uma diminuição na cristalinidade relativa gradativa e diretamente proporcional ao aumento no tempo de exposição das amostras a radiação de micro-ondas.

A Figura 5 demonstra as micrografias obtidas através da microscopia de força atômica no método não contato.

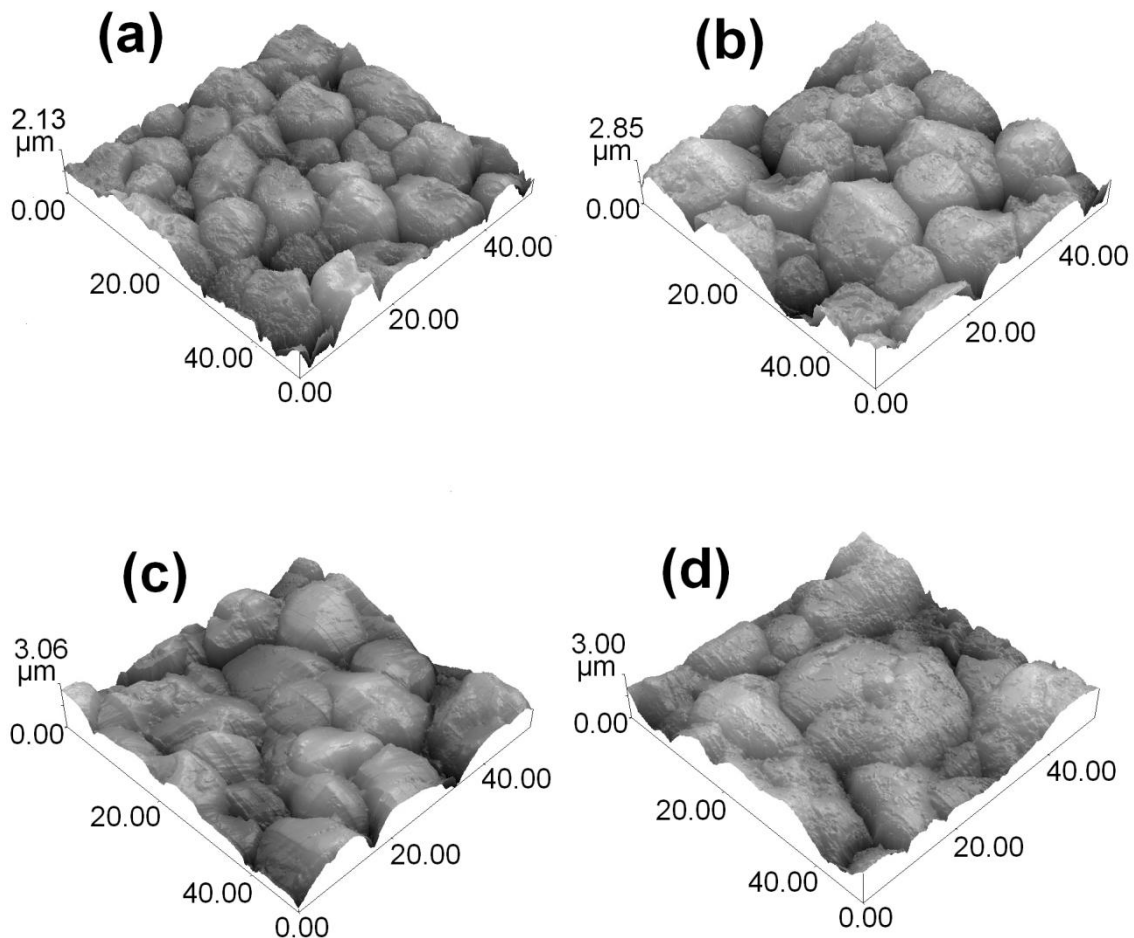


Figura 5: Micrografias obtidas pela NC-AFM: (a) amido de mandioca oxidado, (b) amido de mandioca oxidado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca oxidado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca oxidado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.

Foram realizados os cálculos de diâmetro médio dos grânulos bem como foi calculada a rugosidade média e ambos os resultados são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6: Resultados de NC-AFM: (a) amido de mandioca oxidado, (b) amido de mandioca oxidado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca oxidado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca oxidado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.

Amostras	$d_a/\mu\text{m}$	$r_a/\mu\text{m}$
(a)	$9,11\pm0,15^d$	$402,47\pm0,57^c$
(b)	$9,16\pm0,23^c$	$415,96\pm0,95^b$
(c)	$12,30\pm0,13^b$	$397,09\pm1,24^d$
(d)	$13,02\pm0,08^a$	$453,13\pm0,87^a$

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

O aumento no tempo de exposição as micro-ondas ocasiona um aumento no diâmetro dos grânulos de amido, com este inchamento dos grânulos a rugosidade diminui como observado nas amostras (b) e (c) até o ponto onde há o cisalhamento do grânulos fazendo com que a rugosidade também passe a aumentar como observado na amostra (d), os valores observados para o diâmetro médio das amostra se encontra de acordo com a literatura (23, 27-28).

Tabela 7: Parâmetros de cor: (a) amido de mandioca oxidado, (b) amido de mandioca oxidado exposto a cinco minutos da radiação micro-ondas, (c) amido de mandioca oxidado exposto a dez minutos da radiação micro-ondas, (d) amido de mandioca oxidado exposto a quinze minutos da radiação micro-ondas.

Amostras	L^*	a^*	b^*
(a)	$96,86\pm0,41^a$	$0,12\pm0,01^b$	$3,83\pm0,04^d$
(b)	$96,67\pm0,10^a$	$0,12\pm0,01^b$	$3,97\pm0,03^c$
(c)	$95,94\pm0,38^b$	$0,12\pm0,03^b$	$4,91\pm0,08^b$
(d)	$94,59\pm0,08^c$	$0,49\pm0,02^a$	$7,94\pm0,04^a$

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

Observam-se os altos valores de L^* para as amostras (a) e (b) onde o hipoclorito agiu como agente branqueador (17).

O aumento no valor de b^* positivo é diretamente proporcional ao aumento no tempo de exposição às micro-ondas este aumento revela uma tendência ao amarelamento da amostra com o aumento do tempo de exposição a radiação.

Esta tendência ao amarelamento foi observada anteriormente por Lorlowhakarn e Naivikul (28) em amostras de farinha de arroz e Balasubramanian et al. (29) com amido de milheto (*Pennisetum typhoides*). Atribui-se este fenômeno a

dextrinização do polímero bem como a pirólise das moléculas de glicose ocorridas devido à exposição das amostras a altos níveis de energia.

5 CONCLUSÃO

Observou-se uma semelhança nos resultados das termogravimetrias entre todas as amostras com três perdas de massa como descrito na literatura, as curvas DSC de decomposição pode-se observar três picos correspondentes as três perdas de massa observada nas curvas TG.

O aumento no tempo de exposição à radiação ocasiona certa abertura no pico de gelatinização, que por sua vez faz com que a área destes picos aumente consequentemente há um aumento no valor do ΔH_{gel} diretamente proporcional ao aumento no tempo de exposição e inversamente proporcional aos picos de viscosidade registrados no RVA.

Não foi possível observar alterações acentuadas na localização dos principais picos observados nos difratogramas; pode-se observar também uma diminuição gradual na cristalinidade relativa diretamente proporcional ao aumento no tempo de exposição à radiação.

Nota-se um inchamento dos grânulos proporcional ao aumento no tempo de exposição às micro-ondas, com este inchamento dos grânulos a rugosidade diminui até o ponto onde há o cisalhamento dos grânulos fazendo com que a rugosidade também passe a aumentar com a exposição as micro-ondas em tempos superiores a dez minutos.

A análise dos parâmetros de cor confirmam relatos da literatura ao demonstrar que o tratamento com o hipoclorito de sódio causa um branqueamento das amostras, enquanto o aumento no tempo de exposição as micro-ondas ocasiona uma tendência gradual a cor amarela.

REFERÊNCIAS

- 1 MOORTHY, S. N. Physicochemical and functional properties of tropical tuber starches: a review. **Starch/Stärke**, V. 54, p. 559-592, 2002.
- 2 HOOVER, R. Composition, molecular structure and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. **Carbohydrate Polymers**, V. 45, p. 253-267, 2001.
- 3 SCHUTTLEWORTH, P. S.; BUDARIN, V.; CLARK, J. H. Thermal investigation of 'molten starch'. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, V. 105, p. 577-581, 2011.
- 4 LEIVAS, C. L.; COSTA, F. J. O. G.; ALMEIDA, R. R.; FREITAS, R. J. S.; STERTZ, S. C.; SCHNITZLER E. Structural characteristics, physico-chemical, thermal and pasting properties of potato (*Solanum tuberosum*, L.) flour: study of different cultivars and granulometries. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, V. 111, p. 2211-2216, 2012.
- 5 BENINCA, C.; DEMIATE, I. M.; LACERDA, L. G.; FILHO, M. A. S. C.; IONASHIRO, M.; SCHNITZLER, E. Thermal behavior of corn starch granules modified by acid treatment at 30 and 50 °C. **Eclética Química**, V. 33, p. 13-8, 2008.
- 6 LACERDA, L. G.; FILHO, M. A. S. C.; DEMIATE, I. M.; BANNACH, G.; IONASHIRO, M.; SCHNITZLER, E. Thermal behaviour of corn starch granules under action of fungal α -amylase. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. V. 93, p. 445-449, 2008.
- 7 RUDNIK, E.; MATUSCHEK, G.; MILANOV, N.; KETTRUP, A. Thermal Estabilidade and degradation of starch derivatives. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, V. 85, p. 267-270, 2006.
- 8 MUHRBECK, P.; ELIASSON, A. C.; SALOMONSSON, A.C. Physical characterization of bromine oxidized potato starch. **Starch/Stärke**, V. 42, p. 418-420, 1990.

- 9 HARMON, R. E.; GUPTA, S. K.; JOHNSON, J. Oxidation of starch catalyzed by persulfate. **Starch/Stärke**, V. 23, p. 197-199, 2006.
- 10 TAKIZAWA, F. F.; SILVA, G. O.; KONKEL, F. E.; DEMIATE, I. M. Characterization of tropical starches modified with potassium permanganate and lactic acid. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, V. 47, p. 921-931, 2004.
- 11 WURZBURG, O. B. **Modified starches: properties and uses**. Boca Raton: CRC; 1989.
- 12 SILVA, R. M.; FERREIRA, G. F.; SHIRAI, M. A.; HAAS, A.; SCHERER, M. L.; FRANCO, C. M. L.; DEMIATE, I. M. Características físico-químicas de amidos modificados com permanganato de potássio/ácido láctico e hipoclorito de sódio/ácido láctico. **Ciência Tecnologia de Alimentos**, V. 28, p. 66-77, 2008.
- 13 ZHANG, Y. R.; WANG, X. L.; ZHAO, G. M.; WANG, Y. Z. Preparation and properties of oxidized starch with high degree of oxidation. **Carbohydrate Polymers**, V. 87 p. 2554–2562, 2012.
- 14 COSTA, F. J. O. G.; ALMEIDA, R. R.; LACERDA, L.G.; FILHO, M. A. S. C.; BANNACH, G.; SCHNITZLER, E. Thermoanalytical study of native cassava starch and treated with hydrogen peroxide. **Alimentos e Nutrição**, V. 22, p. 22:7–15, 2011.
- 15 FLORESA, P. B. Z.; TORRESA, A. V.; GONZÁLEZB, J. P.; MOLINAC, E. B.; PÉREZA, L. A. B. Films Prepared with Oxidized Banana Starch: Mechanical and Barrier Properties. **Starch/Stärke**, V. 58, p. 274–282, 2006.
- 16 KUAKPETOON, D.; WANG, Y-J. Characterization of Different Starches Oxidized by Hypochlorite. **Starch/Stärke**, V. 53, p. 211-218, 2011.
- 17 BENINCA, C.; COLMAN, T. A. D.; LACERDA, L. G.; FILHO, M. A. S. C.; DEMIATE, I. M.; BANNACH G.; SCHNITZLER E. Thermal, reological and structural behavior of cassava starch granules, natural and modified with sodium hypochlorite

solutions, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, V. 111, p 2217-2222, 2012.

18 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**, V. 34, p. 203-212, 1997.

19 NBR-9425 - ABNT. **Hipoclorito de sódio - Determinação de cloro ativo** - Método volumétrico, 2005.

20 BENINCA C., COLMAN T. A. D., LACERDA L. G., FILHO M. A. S. C., BANNACH G., SCHNITZLER E., The thermal, rheological and structural properties of cassava starch granules modified with hydrochloric acid at different temperatures, **Thermochimica Acta**, V. 552, p. 65-69, 2012.

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

22 CRUZ, J. F.; SILVERIO, J.; ELIASSON, A. C.; LARSSON, K. A comparative study of gelatinisation of cassava and potato starch in an aqueous lipid phase (L2) compared to water. **Food Hydrocolloids**, V. 10, p. 317–322, 1996.

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

24 PEREZ, E. E.; BREENE, W. M.; BAHNASSEY, Y.A. Variation in the gelatinization profiles of cassava, sagu and arrowroot native starches as measured with different thermal and mechanical methods. **Starch/Stärke**, V. 50, p. 70–72, 1998.

25 GARRIDO, L. H.; SCHNITZLER, E.; ZORTÉA, M. E. B.; ROCHA, T. S.; DEMIATE, I. M. Physicochemical properties of cassava starch oxidized by sodium

hypochlorite. **J Journal of Food Science and Technology**, 2012. doi: 10.1007/s13197-012-0794-9

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

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

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

28 MOORTHY, S. N.; WENHAM, J. E.; BLANSHARD, J. M. V. Effect of solvent extraction on the gelatinization properties of starch and flour of five cassava varieties. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, V. 72, p. 329-336, 1996.

29 BALASUBRAMANIAN, S.; SHARMA, R.; KAUR, J.; BHARDWAJ, N. characterization of modified pearl millet (*Pennisetum typhoides*) starch. **Journal of Food Science and Technology**, 2011, DOI: 10.1007/s13197-011-0490-1

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A radiação de micro-ondas altera as propriedades do amido devido a mudanças estruturais que puderam ser comprovadas pelas análises instrumentais realizadas.

Modificações ácidas no amido podem hidrolisar parcialmente a estrutura do polímero deixando os grânulos mais cristalinos, porém as amostras também podem deixar de apresentar a capacidade de retenção de água e consequentemente a capacidade da formação de géis.

A oxidação por hipoclorito de sódio pode tornar o amido mais “claro” podendo ser aplicada como um tratamento em amidos “escurecidos”.

A utilização das técnicas de DSC para determinar na gelatinização em conjunto com a utilização do RVA se mostrou bastante eficaz na determinação dos parâmetros de gelatinização.

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

Os principais resultados obtidos neste trabalho são mostrados na Tabela 1, pode-se observar que a estabilidade térmica de todas as amostras variou entre 256 °C e 276 °C.

A cristalinidade relativa decaiu em todas as amostras expostas a radiação de micro-ondas, sendo que as amostras ácido-modificadas foram as que apresentaram maior grau de cristalinidade.

A rugosidade média das amostras oxidadas foi a que apresentou maiores valores que podem estar relacionados a uma maior fragmentação das cadeias poliméricas tornando assim estas amostras mais hidrossolúveis.

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

Amostras	Estabilidade térmica	$\Delta H/J\ g^{-1}$ hidratação	$\Delta H/J\ g^{-1}$ gelatinização	Pico gelatinização	Cristalinidade relativa	Diâmetro médio	Rugosidade média
Capítulo 2	(a)	274	302,3±2,52	10,88±1,87	3283,7±3,21	28,10±0,10	11,22±3,04 327,15±1,55
	(b)	276	312,2±2,99	11,45±1,57	3460,3±2,08	28,17±0,15	12,36±3,97 349,15±3,79
	(c)	270	444,3±4,51	13,25±3,40	2234,7±4,51	20,33±0,08	11,49±1,68 382,03±2,04
	(d)	262	414,7±4,51	9,14±2,85	784,7±4,51	18,47±0,06	10,33±2,97 404,96±1,93
Capítulo 3	(a)	257	687,20±0,28	10,58±0,55	2056	29,89±0,16	7,6±0,76 255,16±1,19
	(b)	266	182,35±0,49	-	-	26,66±0,23	10,57±2,52 276,32±0,97
	(c)	268	214,30±0,42	-	-	25,63±0,18	9,59±2,33 282,98±2,37
	(d)	266	176,40±0,57	-	-	21,30±0,42	10,68±1,42 288,32±2,37
Capítulo 4	(a)	268	426,15±0,21	8,69±0,45	3051,50±2,12	26,84±0,07	9,11±0,15 402,47±0,57
	(b)	268	182,10±0,14	12,15±0,21	1804,50±6,36	24,63±0,12	9,16±0,23 415,96±0,95
	(c)	256	206,05±0,07	13,99±0,02	1720,50±0,71	23,51±0,15	12,30±0,13 397,09±1,24
	(d)	257	541,25±0,35	15,16±0,23	1624,00±5,66	21,30±0,23	13,02±0,08 453,13±0,87

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