

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

ANDRESSA GABARDO GRANZA

**DESENVOLVIMENTO DE PRÉ-MISTURA COM PROPRIEDADE DE EXPANSÃO
E BAIXA RETROGRADAÇÃO PARA APLICAÇÃO EM PRODUTOS
PANIFICADOS LIVRES DE GLÚTEN**

PONTA GROSSA

2015

ANDRESSA GABARDO GRANZA

**DESENVOLVIMENTO DE PRÉ-MISTURA COM PROPRIEDADE DE EXPANSÃO
E BAIXA RETROGRADAÇÃO PARA APLICAÇÃO EM PRODUTOS
PANIFICADOS LIVRES DE GLÚTEN**

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate.

Co-orientador: Prof. Dr. Daniel Granato.

PONTA GROSSA

2015

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

Granza, Andressa Gabardo
G765 Desenvolvimento de pré-mistura com
propriedade de expansão e baixa
retrogradação para aplicação em produtos
panificados livres de glúten/ Andressa
Gabardo Granza. Ponta Grossa, 2015.
130f.

Dissertação (Mestrado em Ciência e
Tecnologia de Alimentos - Área de
Concentração: Ciências e Tecnologia de
Alimentos), Universidade Estadual de Ponta
Grossa.
Orientador: Prof. Dr. Ivo Mottin
Demiate.
Coorientador: Prof. Dr. Daniel Granato.

1.Pão de queijo. 2.Biscoito de
polvilho. 3.Amido de mandioca.
4.Hidrocolóides. 5.Retrogradação.
I.Demiate, Ivo Mottin. II. Granato,
Daniel. III. Universidade Estadual de
Ponta Grossa. Mestrado em Ciência e
Tecnologia de Alimentos. IV. T.

CDD: 664.752

TERMO DE APROVAÇÃO

ANDRESSA GABARDO GRANZA

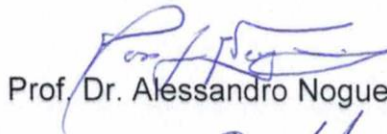
DESENVOLVIMENTO DE PRÉ-MISTURA COM PROPRIEDADE DE EXPANSÃO E BAIXA RETROGRADAÇÃO PARA APLICAÇÃO EM PRODUTOS PANIFICADOS LIVRES DE GLÚTEN

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

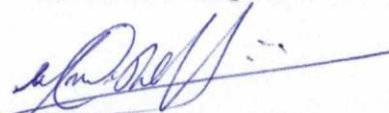
Orientador:



Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate – UEPG



Prof. Dr. Alessandro Nogueira – UEPG



Prof. Dr. Marco Aurélio da Silva Carvalho Filho - UP

Ponta Grossa, 05 de fevereiro de 2015.

Dedico aos meus pais Mario Gabardo e Ângela Maria Gabardo
e ao meu marido Marcelo Henrique Granza,

Pelo amor, pelo apoio, por quem eu sou, por tudo que alcancei
e alcançarei.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por ter me dado forças e iluminado meu caminho para que eu pudesse concluir mais uma etapa da minha vida.

Agradeço aos meus queridos e amados pais, Mario Gabardo e Ângela Maria Gabardo, por tudo que sou, pois sem vocês eu seria nada. Obrigada por todo amor e educação que me deram desde o dia em que eu nasci e por estarem sempre ao meu lado, me apoiando, me fazendo acreditar que nada é impossível. Se eu cheguei até aqui, com certeza foi por causa de vocês, então cada vitória alcançada é NOSSA. Vocês são os melhores pais do mundo. Amo muito vocês!

Ao amor da minha vida, meu marido Marcelo Henrique Granza, por ter acompanhado todos os meus passos desde a graduação e por estar ao meu lado em todos os momentos compartilhando desde sorrisos até lágrimas. Por todas as vitórias que já conquistamos juntos, e por todas que ainda estão por vir! Meu orgulhinho... Amo muito você!

Às minhas eternas amigas Alessandra Cristina Pedro e Ana Paula Liebel, pela amizade que vai muito além da graduação, por serem as irmãs que eu não tive. Vocês são para sempre!

Ao meu orientador Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate, pelos conhecimentos e desafios concedidos, pela paciência, dedicação e auxílio que foram fundamentais para a concretização deste trabalho.

Às amigas feitas nestes dois anos de mestrado, Priscila Judacewski, Mayara Schroder, Polyanna Silveira Hornung, Fabiane Oliveira Farias, Ana Paula Travalini e Renata Mayer, vocês fizeram meus dias mais alegres e nos dias difíceis me deram apoio para continuar.

Ao Vitor Feliciano da Silva, pela ajuda na elaboração dos pães de queijo, pelos momentos de descontração e pelos lanchinhos da tarde.

Ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Ponta Grossa pela oportunidade da realização deste trabalho.

À CAPES pelo suporte financeiro.

Às empresas Amidos Pasquini, Doremus e Nutract pela doação dos ingredientes utilizados.

À todos que fizeram parte desta caminhada e que de alguma forma contribuíram para que este dia chegasse.

“Não existe triunfo sem perda, não há vitória sem sofrimento e nem liberdade sem sacrifício. A vitória pertence aquele que acredita nela por mais tempo. Cada minuto que passa é uma nova chance para mudar tudo para sempre. Lembre-se que o mundo está nas mãos daqueles que têm coragem de viver seus sonhos. Cada vez que vencemos um obstáculo, descobrimos que valeu a pena. Não há nada impossível, porque os sonhos de ontem são as esperanças de hoje e podem converter-se em realidade amanhã. Alcançar o sucesso na vida é a capacidade de enfrentar o fracasso sem perder o entusiasmo. Existe tempo para tudo, só basta acreditar que podemos ser capazes.”

Autor Desconhecido

RESUMO

O desenvolvimento de produtos livres de glúten está se tornando cada vez mais importante uma vez que o número de pessoas celíacas tem aumentado. Pães de queijo e biscoitos de polvilho são exemplos de produtos panificados livres de glúten consumidos em território brasileiro, porém, estes produtos possuem problemas relacionados com a retrogradação do amido, ou seja, um envelhecimento muito rápido no caso de produtos assados e os pães de queijo comercializados na forma de massa congelada estão susceptíveis à liberação de água (sinérese). Dessa forma, o objetivo do presente trabalho foi desenvolver uma pré-mistura capaz de retardar o envelhecimento e aumentar a estabilidade ao congelamento-descongelamento de produtos panificados livres de glúten (pães de queijo e biscoitos de polvilho), além de não interferir negativamente na propriedade de expansão dos mesmos. Misturas binárias e ternárias foram elaboradas utilizando-se o amido de mandioca nativo e o amido de mandioca oxidado variando-se o tipo de goma (guar, locusta, xantana e carragena) e a concentração utilizada (2, 4 e 6 %). Misturas utilizando o amido de mandioca ácido modificado ao invés do amido de mandioca oxidado também foram testadas, mas neste caso utilizando somente a goma guar nas concentrações de 2, 4 e 6 %. As misturas foram avaliadas quanto à estabilidade a ciclos de congelamento-descongelamento e propriedade de expansão e os resultados foram comparados com os obtidos para o polvilho azedo (PA), amido de mandioca nativo (N), amido de mandioca oxidado (O) e amido de mandioca ácido modificado (A). As misturas binárias e ternárias com melhores resultados e as amostras PA, N e O foram avaliadas quanto às propriedades tecnológicas (propriedade de pasta, poder de intumescimento e solubilidade, e claridade de pasta), térmicas (calorimetria exploratória diferencial - DSC), estruturais (Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier - FTIR) e cristalinas (difração de raios X); além disso, foram elaborados pães de queijo com essas amostras e o envelhecimento dos mesmos foi avaliado (parâmetro dureza em texturômetro e teor de umidade dos miolos). A mistura feita com o amido de mandioca nativo, amido de mandioca oxidado e goma guar na concentração de 4 % (MNO+GG 4 %) apresentou os melhores resultados de sinérese (perdas de 4,87; 7,79 e 11 % no 1º, 2º e 3º ciclo de congelamento-descongelamento, respectivamente) em comparação com as demais amostras e a baixa retrogradação desta amostra foi confirmada pela análise de DSC (entalpia de retrogradação foi inexistente) e FTIR (amostra separada das demais pela análise de componentes principais – PCA). A propriedade de expansão da amostra MNO+GG 4 % foi considerada elevada ($>10 \text{ mL.g}^{-1}$) e os pães de queijo desenvolvidos com esta amostra tiveram um envelhecimento mais tardio em relação as demais amostras, apresentando menor dureza após 24 e 30 h de armazenamento (23,71 e 29,59 N, respectivamente) e um miolo mais úmido (38,8 e 37,07 %, respectivamente). Esses resultados indicam a possibilidade de utilização da pré-mistura MNO+GG 4 % em produtos panificados livres de glúten, em substituição do polvilho azedo e/ou amido de mandioca nativo.

Palavras chave: Pão de queijo, biscoito de polvilho, amido de mandioca, hidrocolóides, retrogradação, sinérese, propriedade de expansão, envelhecimento de produtos panificados.

ABSTRACT

The development of gluten free products is becoming increasingly important as the number of celiac people have increased. Cheese breads and sour cassava starch biscuits are examples of gluten free baked products widely consumed in Brazil, however, these products have problems related to starch retrogradation, in other words, a very rapid staling in the case of baked products and the cheese breads marketed as frozen dough are susceptible to release of water (syneresis). Thus, the objective of this study was to develop a *anti-staling* premix able to increase freeze-thaw stability of gluten free baked products (cheese bread and sour cassava starch biscuits) without interfere negatively on the expansion property of these products. Binary and ternary mixtures were prepared using native cassava starch and oxidized cassava starch ranging the type of gum (guar, locust, xanthan and carrageenan) and the concentration used (2, 4 and 6 %). Mixtures using the acid modified cassava starch instead of oxidized cassava starch were also tested, but in this case using only guar gum at concentrations of 2, 4 and 6 %. The mixtures were evaluated for freeze-thaw stability and expansion property and the results were compared with those obtained for sour cassava starch (PA) native cassava starch (N), oxidized cassava starch (O) and acid modified cassava starch (A). The binary and ternary mixtures with better results and samples PA, N and O were evaluated for technological properties (pasting properties, swelling power and solubility and paste clarity), thermal properties (Differential Scanning Calorimetry - DSC), structural properties (Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FTIR) and crystalline properties (X-ray diffraction); moreover, cheese breads were prepared with these samples and the staling of these products was evaluated (hardness parameter in texturometer and crumb moisture content). The mixture made with the native cassava starch, oxidized cassava starch and guar gum at a concentration of 4 % (MNO+GG 4 %) showed the best results of syneresis (loss of 4,87; 7,79 and 11 % in the 1st, 2nd and 3rd freeze-thaw cycle, respectively) compared with the other samples and the low retrogradation of this sample was confirmed by DSC analysis (enthalpy of retrogradation was non-existent) and FTIR (sample separated from others by principal component analysis - PCA). The expansion property of MNO GG+4 % sample was high ($> 10 \text{ mL.g}^{-1}$) and the cheese breads developed with this sample had a later staling compared with other samples, with lower hardness after 24 and 30 h of storage (23.71 and 29.59 N, respectively) and a wetter crumb (38.8 and 37.07%, respectively). These results indicate the possibility of using the premix MNO+GG 4% in gluten free baked products in place of sour cassava starch and/or native cassava starch.

Keywords: Cheese bread, sour cassava starch biscuit, cassava starch, hydrocolloids, retrogradation, syneresis, expansion property, staling of baked products.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular da amilose.....	22
Figura 2 - Estrutura molecular da amilopectina.	23
Figura 3 - Representação de um fragmento de amido oxidado.	28
Figura 4 - Fragmento de amido ácido modificado.	30
Figura 5 - Estrutura química da goma guar.	35
Figura 6 - Estrutura química da goma xantana.....	38
Figura 7 - Estrutura química da Kappa (κ), Iota (ι) e Lambda (λ) carragena.	39
Figura 8 - Fluxograma do processo de produção de pão de queijo.	43
Figura 9 - Viscosidade aparente das gomas guar, locusta, xantana e carragena medida em diferentes temperaturas: (a) 25 °C, (b) 45 °C (c) 65 °C.....	58
Figura 10 - Propriedade de expansão das amostras (a) PA (b) N (c) O (d) MNO.	70
Figura 11 - Propriedade de expansão das misturas (a) O+GG 2 % (b) O+GL 2 % (c) O+GX 2 % (d) O+GC 2 % (e) MNO+GG 2 % (f) MNO+GL 2 % (g) MNO+GX 2 % (h) MNO+GC 2 %.	71
Figura 12 - Propriedade de expansão das misturas (a) O+GG 4 % (b) O+GL 4 % (c) O+GX 4 % (d) O+GC 4 % (e) MNO+GG 4 % (f) MNO+GL 4 % (g) MNO+GX 4 % (h) MNO+GC 4 %.	71
Figura 13 - Propriedade de expansão das misturas (a) O+GG 6 % (b) O+GL 6 % (c) O+GX 6 % (d) O+GC 6 % (e) MNO+GG 6 % (f) MNO+GL 6 % (g) MNO+GX 6 % (h) MNO+GC 6 %.	72
Figura 14 - Propriedade de expansão dos amidos e misturas (a) A (b) MNA (c) MNA+GG 2 % (d) MNA+GG 4 % (e) MNA+GG 6 %.	75
Figura 15 - Curvas RVA para o polvilho azedo (PA), amido de mandioca nativo (N), amido de mandioca oxidado (O), mistura de amido de mandioca nativo e amido de mandioca oxidado (MNO), mistura de amido de mandioca oxidado e goma guar 4 % (O+GG 4 %) e mistura de amido de mandioca nativo, amido de mandioca oxidado e goma guar 4 % (MNO+GG 4 %).	79

Figura 16 - Curvas DSC para as propriedades de gelatinização do polvilho azedo (PA), amido de mandioca nativo (N), amido de mandioca oxidado (O), mistura de amido de mandioca nativo e amido de mandioca oxidado (MNO), mistura de amido de mandioca oxidado e goma guar 4 % (O+GG 4 %) e mistura de amido de mandioca nativo, amido de mandioca oxidado e goma guar 4 % (MNO+GG 4 %).	83
Figura 17 - Curvas DSC para as propriedades de retrogradação do polvilho azedo (PA), amido de mandioca nativo (N), amido de mandioca oxidado (O), mistura de amido de mandioca nativo e amido de mandioca oxidado (MNO), mistura de amido de mandioca oxidado e goma guar 4 % (O+GG 4 %) e mistura de amido de mandioca nativo, amido de mandioca oxidado e goma guar 4 % (MNO+GG 4 %).	87
Figura 18 - Solubilidade (a) e Poder de intumescimento (b) do polvilho azedo (PA), amido de mandioca nativo (N), amido de mandioca oxidado (O), mistura de amido de mandioca nativo e amido de mandioca oxidado (MNO), mistura de amido de mandioca oxidado e goma guar 4 % (O+GG 4 %) e mistura de amido de mandioca nativo, amido de mandioca oxidado e goma guar 4 % (MNO+GG 4 %).	90
Figura 19 - Espectros FTIR para polvilho azedo (PA), amido de mandioca nativo (N), amido de mandioca oxidado (O), mistura de amido de mandioca nativo e amido de mandioca oxidado (MNO), mistura de amido de mandioca oxidado e goma guar 4 % (O+GG 4 %) e mistura de amido de mandioca nativo, amido de mandioca oxidado e goma guar 4 % (MNO+GG 4 %).	96
Figura 20 - Análise de componentes principais para os espectros das amostras de polvilho azedo (PA), amido de mandioca nativo (N), amido de mandioca oxidado (O), mistura de amido de mandioca nativo e amido de mandioca oxidado (MNO), mistura de amido de mandioca oxidado e goma guar 4 % (O+GG 4 %) e mistura de amido de mandioca nativo, amido de mandioca oxidado e goma guar 4 % (MNO+GG 4 %) na forma de pó.	97
Figura 21 - Análise de componentes principais para os espectros das amostras de polvilho azedo (PA), amido de mandioca nativo (N), amido de mandioca oxidado (O), mistura de amido de mandioca nativo e amido de mandioca oxidado (MNO), mistura de amido de mandioca oxidado e goma guar 4 % (O+GG 4 %) e mistura de amido de mandioca nativo, amido de mandioca oxidado e goma guar 4 % (MNO+GG 4 %) na forma retrogradada.	99
Figura 22 - Difrátograma de raio-X do polvilho azedo (PA), amido de mandioca nativo (N), amido de mandioca oxidado (O), mistura de amido de mandioca nativo e amido de mandioca oxidado (MNO), mistura de amido de mandioca oxidado e goma guar 4 % (O+GG 4 %) e mistura de amido de mandioca nativo, amido de mandioca oxidado e goma guar 4 % (MNO+GG 4 %).	100
Figura 23 - Difrátograma de raios X da goma guar.	101

Figura 24 - Dureza de pães de queijo desenvolvidos com o polvilho azedo (PA), amido de mandioca nativo (N), amido de mandioca oxidado (O), mistura de amido de mandioca nativo e amido de mandioca oxidado (MNO), mistura de amido de mandioca oxidado e goma guar 4 % (O+GG 4 %) e mistura de amido de mandioca nativo, amido de mandioca oxidado e goma guar 4 % (MNO+GG 4 %).	103
Figura 25 - Pães de queijo desenvolvidos com as amostras (a) PA, (b) N, (c) O, (d) MNO, (e) O+GG 4 % (f) MNO+GG 4 %.	104
Figura 26 - Aparência dos miolos de pães de queijo desenvolvidos com as amostras (a) PA, (b) N, (c) O, (d) MNO, (e) O+GG 4 % (f) MNO+GG 4 %.	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Indicadores qualitativos da competitividade do amido, segundo as fontes de matéria-prima.....	21
Tabela 2 - Principais hidrocolóides alimentícios comercializados.....	33
Tabela 3 - Custo global aproximado dos principais hidrocolóides alimentícios.....	33
Tabela 4 - Porcentagens de amido de mandioca nativo, amido de mandioca oxidado e goma guar utilizadas para elaboração de misturas binárias e ternárias.....	49
Tabela 5 - Porcentagens de amido de mandioca nativo, amido de mandioca ácido modificado e goma guar utilizadas para elaboração de misturas e ternárias.	49
Tabela 6 - Quantidade dos ingredientes utilizados nas formulações de pão de queijo e de biscoito de polvilho.....	53
Tabela 7 - Teor de umidade e poder redutor das amostras PA, N, O e A	57
Tabela 8 - Sinérese após três ciclos de congelamento-descongelamento e propriedade de expansão das amostras PA, N, O, MNO e misturas binárias e ternárias amido-goma.....	61
Tabela 9 - Sinérese após três ciclos de congelamento-descongelamento e propriedade de expansão das amostras PA, N, A, MNA e misturas ternárias amido-goma.....	73
Tabela 10 - Sinérese após três ciclos de congelamento-descongelamento e propriedade de expansão das amostras PA, N, O, MNO, O+GG 4 % e MNO+GG 4 %	76
Tabela 11 - Propriedades da pasta das amostras PA, N, O, MNO, O+GG 4 % e MNO+GG 4 %	78
Tabela 12 - Resultados de DSC das amostras PA, N, O, MNO, O+GG 4 % e MNO+GG 4 %	84
Tabela 13 - Matriz de Correlação de Pearson para a estabilidade a três ciclos de congelamento-descongelamento e entalpia de retrogradação DSC.	89
Tabela 14 - Solubilidade e Poder de intumescimento das amostras PA, N, O, MNO, O+GG 4 % e MNO+GG 4 %.....	91
Tabela 15 - Claridade de pasta das amostras PA, N, O, MNO, O+GG 4 % e MNO+GG 4 %... ..	94
Tabela 16 - Cristalinidade relativa das amostras PA, N, O, MNO, O+GG 4 % e MNO+GG 4 %.. ..	102

Tabela 17 - Teor de umidade dos miolos de pães de queijos produzidos com as amostras PA, N, O, MNO, O+GG 4 % e MNO+GG 4 %.....	107
--	-----

Tabela 18 - Matriz de Correlação de Pearson para o teor de umidade dos miolos de pães de queijo 24 h e 30 h após o assamento e dureza dos pães de queijo 24 h e 30 h após o assamento.	108
---	-----

LISTA DE ABREVIATURAS

DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
MNA	Mistura de amido de mandioca nativo e amido de mandioca ácido modificado
MNA+GG	Mistura de amido de mandioca nativo, amido de mandioca ácido modificado e goma guar
MNO	Mistura de amido de mandioca nativo e amido de mandioca oxidado
MNO+GC	Mistura de amido de mandioca nativo, amido de mandioca oxidado e goma carragena
MNO+GG	Mistura de amido de mandioca nativo, amido de mandioca oxidado e goma guar
MNO+GL	Mistura de amido de mandioca nativo, amido de mandioca oxidado e goma locusta
MNO+GX	Mistura de amido de mandioca nativo, amido de mandioca oxidado e goma xantana
N	Amido de mandioca nativo
O	Amido de mandioca oxidado
O+GC	Mistura de amido de mandioca oxidado e goma carragena
O+GG	Mistura de amido de mandioca oxidado e goma guar
O+GL	Mistura de amido de mandioca oxidado e goma locusta
O+GX	Mistura de amido de mandioca oxidado e goma xantana
PA	Polvilho azedo
PCA	Análise de Componentes Principais

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	16
2 OBJETIVOS.....	18
2.1 OBJETIVO GERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 MANDIOCA (<i>Manihot esculenta</i> Crantz).....	19
3.2 AMIDO	19
3.2.1 Composição química	21
3.2.2 Estrutura do grânulo do amido	23
3.3 GELATINIZAÇÃO, RETROGRADAÇÃO E SINÉRESE	24
3.4 AMIDO MODIFICADO	27
3.4.1 Amido oxidado.....	28
3.4.2 Amido ácido modificado.....	29
3.5 MISTURA DE AMIDOS	31
3.6 OS HIDROCOLÓIDES E A INTERAÇÃO COM O AMIDO	32
3.6.1 Goma Guar	34
3.6.2 Goma Locusta	36
3.6.3 Goma Xantana.....	37
3.6.4 Goma Carragena.....	39
3.7 POLVILHO AZEDO	40
3.8 PRODUTOS PANIFICADOS LIVRES DE GLÚTEN.....	41
3.8.1 Pão de queijo e biscoito de polvilho.....	42
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
4.1 MATERIAIS.....	45
4.2 MÉTODOS	45
4.2.1 Modificação do amido.....	45
4.2.2 Determinação do teor de umidade dos amidos.....	47
4.2.3 Determinação do poder redutor dos amidos.....	47
4.2.4 Determinação da viscosidade aparente das gomas.....	48
4.2.5 Preparo da mistura binária amido de mandioca nativo e amido oxidado (MNO)....	48

4.2.6 Preparo da mistura binária amido de mandioca nativo e amido ácido modificado (MNA).....	48
4.2.7 Preparo das misturas binárias e ternárias amido-goma com amido oxidado	48
4.2.8 Preparo das misturas ternárias amido-goma com amido ácido modificado.....	49
4.2.9 Caracterização tecnológica dos amidos, misturas binárias e ternárias.....	50
4.2.10 Caracterização das propriedades tecnológicas, térmicas, estruturais e cristalinas do polvilho azedo (PA), amido de mandioca nativo (N), amido oxidado (O), misturas binárias (MNO e O+GG 4 %) e mistura ternária (MNO+GG 4 %).....	50
4.2.11 Elaboração de pães de queijo	53
4.2.12 Avaliação do envelhecimento dos pães de queijo	54
4.2.13 Análise estatística.....	54
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1 CONCENTRAÇÃO DE CARBOXILAS E CARBONILAS NO AMIDO OXIDADO	56
5.2 TEOR DE UMIDADE E PODER REDUTOR DOS AMIDOS.....	56
5.3 VISCOSIDADE APARENTE DAS GOMAS	58
5.4 CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DOS AMIDOS, MISTURAS BINÁRIAS E TERNÁRIAS	60
5.4.1 Estabilidade a ciclos de congelamento-descongelamento e propriedade de expansão	60
5.5 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS, TÉRMICAS, ESTRUTURAIS E CRISTALINAS DO POLVILHO AZEDO (PA), AMIDO DE MANDIOCA NATIVO (N), AMIDO DE MANDIOCA OXIDADO (O), MISTURAS BINÁRIAS (MNO, O+GG 4%) E MISTURA TERNÁRIA (MNO+GG 4%).	77
5.5.1 Propriedades de pasta	77
5.5.2 Propriedades térmicas de gelatinização e retrogradação	83
5.5.3 Solubilidade e Poder de intumescimento	89
5.5.4 Claridade de pasta	93
5.5.5 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	95
5.5.6 Difração de raios X	100
5.6 ELABORAÇÃO E AVALIAÇÃO DO ENVELHECIMENTO DOS PÃES DE QUEIJO	102
6 CONCLUSÃO.....	110
REFERÊNCIAS	112

1 INTRODUÇÃO

Cada vez mais as tendências do mercado voltam-se para o desenvolvimento de novos produtos, preocupando-se com a saúde dos consumidores. Dessa forma, o desenvolvimento de produtos panificados livres de glúten torna-se interessante uma vez que as pessoas celíacas, ou seja, aquelas que não podem ingerir glúten, estão cada vez mais presentes na sociedade. Exemplos desses produtos livres de glúten incluem o pão de queijo e o biscoito de polvilho que utilizam o amido em sua formulação. O amido possui capacidade espessante e gelificante contribuindo grandemente para as propriedades de textura em muitos alimentos.

O pão de queijo e o biscoito de polvilho são produtos consumidos no Brasil em larga escala e o primeiro está ganhando o mercado internacional graças à possibilidade de congelamento da massa. Porém, estes produtos panificados estão sujeitos à rápida perda de qualidade devido ao envelhecimento, percebido sensorialmente pelo endurecimento nas primeiras horas após o cozimento das massas (assamento) e, no caso de produtos congelados, devido à liberação de água (sinérese). Estes problemas são decorrentes da retrogradação do amido, fenômeno que ocorre quando as macromoléculas constituintes do amido gelatinizado começam a se reassociar em uma estrutura ordenada resultando em algumas características indesejáveis nos produtos.

Além disso, a ausência na legislação brasileira de uma formulação padronizada faz com que existam muitas variações nas preparações comerciais de pães de queijo e biscoitos de polvilho com diferentes ingredientes; em todas as receitas, entretanto, o principal ingrediente é a fração amilácea, geralmente o amido de mandioca nativo e/ou polvilho azedo. O polvilho azedo é obtido pela fermentação do amido de mandioca nativo por 30-60 dias, seguida de secagem ao sol, o que torna o processo totalmente dependente das condições climáticas e sujeito a uma elevada contaminação com insetos e poeira. Além disso, o polvilho azedo não possui padrões de produção e de qualidade estabelecidos e possui maior sinérese do que o amido de mandioca nativo gerando, muitas vezes, um produto com característica tecnológica não padronizada, dificultando a comercialização do produto final.

O amido de mandioca (conhecido comercialmente como polvilho doce) é utilizado para substituir parcial ou totalmente o polvilho azedo em formulações de produtos panificados livres de glúten. O amido de mandioca apresenta propriedades tecnológicas que o torna de grande interesse para aplicação industrial, como a ausência de odor e elevado intumescimento durante o cozimento; além disso, pastas de amido de mandioca nativo liberam pouca água nos primeiros ciclos de congelamento-descongelamento em comparação com pastas de amidos de outras fontes botânicas. Apesar de algumas vantagens, o amido de mandioca nativo apresenta

limitações para muitas aplicações na área alimentícia; um exemplo é a sua propriedade de expansão quando panificado, que apesar de mais elevada que em amidos de outras fontes botânicas (milho, arroz, trigo), ainda é considerada baixa para a obtenção de alguns produtos. Dessa forma, são desejáveis modificações ou adição de outros ingredientes ou aditivos para que suas propriedades tecnológicas sejam aprimoradas.

A oxidação é um tipo de modificação química do amido em que algumas de suas hidroxilas são oxidadas a carbonilas e carboxilas, mais volumosas, podendo resultar em redução da retrogradação. A grande vantagem da oxidação é que a mesma causa um aumento na propriedade de expansão do amido quando panificado. A adição de hidrocolóides (gomas) também pode ser útil para superar as deficiências do amido nativo protegendo os grânulos do amido do cisalhamento durante o cozimento, melhorando a textura do produto e reduzindo a sinérese. As gomas guar, locusta, carragena e xantana são as mais utilizadas na indústria alimentícia e cada uma delas possui um comportamento diferente na interação com o amido devido às diferentes estruturas químicas, cargas iônicas, massas molares e flexibilidade das cadeias.

O mercado de alimentos tem sido pressionado pelos consumidores que buscam ingredientes naturais, evitando-se, tanto quanto possível, os aditivos químicos. A mistura de amidos e outros polissacarídeos é uma solução para conseguir atingir as propriedades desejadas, reduzindo o uso de amidos modificados. Dessa forma, o objetivo do presente trabalho foi unir a boa estabilidade a ciclos de congelamento-descongelamento do amido de mandioca nativo, a propriedade de expansão do amido de mandioca oxidado e o poder que as gomas possuem em reduzir a retrogradação quando misturadas ao amido e desenvolver uma pré-mistura capaz de retardar o envelhecimento e aumentar a estabilidade ao congelamento-descongelamento dos produtos panificados livres de glúten (pães de queijo e biscoitos de polvilho), além de não interferir negativamente na propriedade de expansão dos mesmos. Misturas utilizando o amido de mandioca ácido modificado ao invés do amido de mandioca oxidado também foram avaliadas a fim de verificar se ocorreriam alterações na propriedade de expansão e estabilidade a ciclos de congelamento-descongelamento.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver uma pré-mistura com propriedade de expansão e baixa retrogradação para aplicação em produtos panificados livres de glúten.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Elaborar misturas binárias entre amidos (amido de mandioca nativo e amido de mandioca oxidado/ácido modificado) e entre amido e gomas (amido de mandioca oxidado e goma guar/locusta/xantana/carragena);
- Elaborar misturas ternárias amido-goma (amido de mandioca nativo, amido de mandioca oxidado/amido de mandioca ácido modificado e goma guar/locusta/xantana/carragena) variando as concentrações de gomas utilizadas (2, 4 e 6 %);
- Avaliar a estabilidade a ciclos de congelamento-descongelamento e a propriedade de expansão do polvilho azedo, amido de mandioca nativo, amido de mandioca oxidado, amido de mandioca ácido modificado, misturas binárias e ternárias identificando as misturas com os melhores resultados;
- Caracterizar as propriedades tecnológicas, térmicas, estruturais e cristalinas do polvilho azedo, amido de mandioca nativo, amido de mandioca oxidado e das misturas binárias e ternárias que obtiverem os melhores resultados quanto à propriedade de expansão e estabilidade a ciclos de congelamento-descongelamento;
- Elaborar pães de queijo a partir das misturas binárias e ternárias que obtiverem os melhores resultados quanto à propriedade de expansão e estabilidade a ciclos de congelamento-descongelamento e avaliar o envelhecimento dos mesmos comparando com os produtos formulados com o polvilho azedo, amido de mandioca nativo e amido de mandioca oxidado.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MANDIOCA (*Manihot esculenta* Crantz)

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) ocupa lugar de destaque na alimentação humana e animal e como matéria-prima para inúmeros produtos industrializados, sendo uma das principais fontes de carboidratos (RIBEIRO, 2011). Trata-se de uma das mais tradicionais culturas agrícolas brasileiras, de fácil adaptação, sendo cultivada em praticamente todo o território nacional (CEREDA; VILPOUX; TAKAHASHI, 2003). Durante muito tempo, o Brasil foi o maior produtor mundial de raízes de mandioca, mas passou para a terceira posição, com aproximadamente 23 milhões de toneladas, ficando atrás da Nigéria (54 milhões de toneladas) e Indonésia (23,9 milhões de toneladas) (FAO, 2012). Dados do IBGE mostram que a produção nacional de mandioca somou, em 2014, 23,4 milhões de toneladas de raízes, numa área de 1,6 milhões de hectares. Apesar de ser cultivada em todo o país, a produção concentra-se em três estados, onde estão 50% da produção brasileira: Pará, Bahia e Paraná (IBGE, 2013).

A composição básica das raízes de mandioca inclui água e carboidratos, tendo um elevado teor de amido (82,5 %) e sendo, dessa forma, uma importante fonte de energia na alimentação humana e animal. A mandioca apresenta uma série de vantagens em relação a outros cultivos: rendimentos satisfatórios mesmo em solos de baixa fertilidade, potencial resistência ou tolerância a pragas e doenças, fácil propagação e elevada tolerância a longas estiagens (CEREDA; VILPOUX; TAKAHASHI, 2003). As raízes de mandioca são utilizadas diretamente na alimentação, como também são destinadas à indústria para, por exemplo, a obtenção de amido (RIBEIRO, 2011). Na produção de amido o aspecto mais importante considerado é o teor de matéria seca, sendo que, a quantidade de amido presente em raízes de mandioca pode diferir de acordo com a cultivar, época de colheita e condições de cultivo (TAKAHASHI, 2001).

3.2 AMIDO

O amido é o principal polissacarídeo de reserva encontrado nos vegetais, sendo que suas maiores fontes comerciais são os cereais, raízes e tubérculos (FRANCO et al., 2002; RIBEIRO; SERAVALLI, 2004; CEREDA; VILPOUX; TAKAHASHI, 2003). Quando é extraído das plantas sem alteração é denominado de nativo ou natural, tendo diversas aplicações na indústria alimentícia, farmacêutica, têxtil, plástica, siderúrgica, entre outras (CEREDA; VILPOUX; TAKAHASHI, 2003). Para a alimentação humana, o amido é uma das fontes mais baratas e abundantes e seu consumo representa cerca de 70-80% das calorias

ingeridas pelo homem. A Resolução RDC nº 263 de setembro de 2005 define o amido como “o produto amiláceo extraído de partes comestíveis de cereais, tubérculos, raízes ou rizoma” (BRASIL, 2005).

Os principais constituintes do amido são os carboidratos, porém, proteínas, lipídeos, sais minerais e cinzas estão presentes em sua composição em pequenas quantidades. A qualidade do amido será melhor quanto menor o teor dessas substâncias (PERONI, 2003). O amido contribui grandemente para as propriedades de textura de muitos alimentos, dessa forma, pode ser utilizado na indústria com diferentes propósitos, como estabilizante, espessante, gelificante, adesivo e agente de retenção de água (SINGH et al., 2003).

O amido de mandioca é extraído da planta *Manihot esculenta* Crantz, sendo também conhecido por polvilho doce. Ele alcança uma eficiência incomparável em todas as suas aplicações, sendo utilizado como componente nos mais variados segmentos domésticos e industriais (CEREDA; VILPOUX; TAKAHASHI, 2003). De acordo com Demiate et al. (2005) e Demiate e Kotovicz (2011) o amido de mandioca contém quantidades muito baixas de proteínas, lipídios e outros componentes, não apresentando sabor e aroma da matéria-prima original, o que é desejável para muitos produtos alimentícios. Segundo Franco et al. (2002) a maior propriedade de expansão do amido de mandioca pode estar relacionada ao fato de seus grânulos sofrerem grande inchamento quando aquecidos em água, o que não é comum em amidos de outras fontes.

Com relação à produção nacional de amido de mandioca, em 2002 o Brasil registrou um recorde, com 667 mil toneladas, ocorrendo um decréscimo de 22 % na produção em 2012, com 520 mil toneladas. O Paraná é o maior produtor nacional deste amido, representando cerca de 70 % do total da produção, com 370 mil toneladas no ano de 2012 (ABAM, 2012). Cardoso (2003) citou algumas vantagens de amidos de diferentes fontes. O amido de mandioca destaca-se pelo seu potencial de melhorar a produtividade, pela redução de custos unitários, pela facilidade de extração e pelo seu alto potencial para ser utilizado na indústria alimentar, em razão das suas propriedades tecnológicas (Tabela 1).

Tabela 1 - Indicadores qualitativos da competitividade do amido, segundo as fontes de matéria-prima.

Indicadores	Fontes de matéria-prima			
	Milho	Trigo	Batata	Mandioca
Produtividade da matéria-prima	***	***	***	*
Potencial para aumentar a produtividade	**	*	**	***
Competitividade do preço da matéria-prima	***	**	*	**
Flexibilidade na obtenção da matéria-prima	***	***	**	*
Taxa de conversão do amido (eficiência)	***	**	*	**
Facilidade técnica de extração do amido	**	**	***	***
Valor do subproduto	**	***	*	*
Custo de tratamento de resíduos	*	*	**	***
Competitividade do preço do amido	***	**	*	**
Potencial de aplicação na indústria alimentícia	**	**	***	***
Potencial de aplicação na indústria não-alimentícia	***	***	**	**
Aplicação como substituto de açúcares	***	**	*	**
Avanços em P&D	***	***	***	*
Nível de organização da cadeia agroindustrial	***	***	***	*

Legenda: (***) alto; (**) intermediário; (*) baixo.

Fonte: Cardoso (2003).

3.2.1 Composição química

O amido é constituído por uma mistura de dois polissacarídeos: amilose e amilopectina, que representam aproximadamente 25 e 75 % da massa seca do amido, respectivamente (TESTER; KARKALAS; QI, 2004; PARKER; RING, 2001). Essa proporção varia com a origem botânica e o grau de maturação, sendo que, o amido de mandioca nativo possui normalmente em sua composição 17 a 20 % de amilose e 82 % de amilopectina (ABAM, 2012). As propriedades tecnológicas do amido, assim como sua organização física na estrutura granular são atribuídas grandemente a estes dois polímeros (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004).

A amilose é formada por uma cadeia linear de unidades de α -D-glicopiranoses unidas por ligações glicosídicas α -1,4 (Figura 1). Ela pode conter de 350 a 1000 unidades de glucose em sua estrutura (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004; BULÉON et al., 1998). A sua massa molar é de aproximadamente 1×10^5 – 1×10^6 kg.mol⁻¹, mas varia muito dependendo da espécie da planta e do grau de maturação. Moléculas de amilose de cereais são geralmente menores do que aquelas de outras origens, como os tubérculos e leguminosas (BULÉON et al., 1998; RIBEIRO, 2011).

A estrutura da molécula de amilose é relativamente longa e tem forma de α -hélice. O interior da hélice contém átomos de hidrogênio tornando a amilose hidrofóbica e permitindo que ela forme complexos com lipídios, iodo e alguns alcoóis, enquanto os grupos hidroxilas permanecem na parte externa da mesma (BULÉON et al., 1998; TESTER; KARKALAS; QI, 2004).

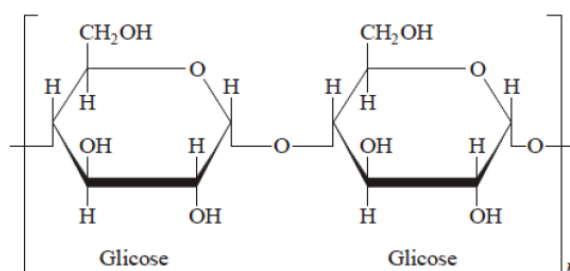


Figura 1-Estrutura molecular da amilose.
Fonte: Santos (2012).

A amilopectina é uma molécula muito maior do que a amilose, tendo uma massa molar de 1×10^7 – 1×10^9 kg.mol⁻¹ e uma estrutura bastante ramificada, constituída de 95 % de ligações α -1,4 e 5 % de ligações α -1,6 (BULÉON et al., 1998). De acordo com Ribeiro e Seravalli (2004) a amilopectina apresenta uma estrutura ramificada, constituída por cadeias lineares de 20 a 25 unidades de α -D-glucoses unidas em α -1,4, sendo que estas cadeias estão unidas entre si através de ligações glicosídicas α -1,6 (Figura 2).

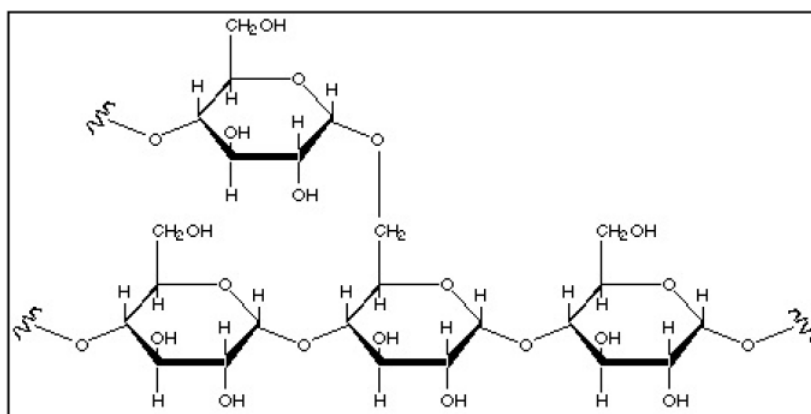


Figura 2 - Estrutura molecular da amilopectina.
Fonte: Santos (2012).

3.2.2 Estrutura do grânulo do amido

O amido está presente nos tecidos vegetais em unidades individuais pequenas denominadas de grânulos (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004). A amilose e a amilopectina estão arranjadas no grânulo formando camadas que se superpõem ao redor de um ponto denominado hilo, que é o ponto de nucleação em torno do qual o grânulo se desenvolve. Essas macromoléculas se associam por ligações de hidrogênio, resultando no aparecimento de regiões cristalinas ou micelas, porém, regiões não cristalinas (amorfais) também estão presentes entre as camadas (BULÉON et al., 1998; HOOVER, 2001; RIBEIRO, 2011). São os enlaces das ligações de hidrogênio existentes entre a amilopectina e cadeias lineares de amilose que tornam o amido praticamente insolúvel em água fria (RODRIGUEZ; SAN MARTIN; DE LA CRUZ, 2001).

A cristalinidade do amido está exclusivamente relacionada com a amilopectina, enquanto as regiões amorfas representam principalmente a amilose (RODRIGUEZ; SAN MARTIN; DE LA CRUZ, 2001). A difração de raios X tem sido utilizada para revelar a presença e as características da estrutura cristalina nos grânulos de amido (HOOVER, 2001). Esta cristalinidade pode ser caracterizada em padrões A, B ou C. A cristalinidade tipo A é atribuída a amidos com comprimento de cadeia entre curto e médio, enquanto os amidos com comprimento de cadeia médio e grande exibem um padrão de cristalinidade tipo B e C (KUAKPETTON; WANG 2006). De acordo com Buléon (1998) e Singh et al. (2003) os grânulos de amido de cereais são caracterizados pelo tipo A, amidos de tubérculos e raízes são caracterizados pelo tipo B, enquanto o tipo C é uma mistura do tipo A e tipo B atribuído aos amidos de leguminosas. Esse arranjo cristalino faz com que os grânulos de amido sejam birrefringentes quando observados sob luz polarizada (PARKER; RING, 2001; RIBEIRO; SERAVALLI, 2004).

3.3 GELATINIZAÇÃO, RETROGRADAÇÃO E SINÉRESE

A gelatinização é uma das propriedades mais importantes do amido. Os grânulos de amido podem absorver água e, dessa forma, sofrer um inchaço irreversível (PENG; ZHONGDONG; KENNEDY, 2007). O amido quando é aquecido em presença de água passa por uma fase de transição de ordem-desordem denominada de gelatinização. Esta fase de transição está associada com a difusão da água no interior dos grânulos, absorção de água pela região amorfa do grânulo, absorção de calor, perda da ordem cristalina e perda da birrefringência (ATWELL; HOOD; LINEBACK, 1998; HOOVER, 2001; JAYAKODY; HOOVER, 2008). De acordo com Tester e Debon (2000) a quantidade de água necessária para que ocorra a gelatinização é de aproximadamente 40 % do peso seco do amido. Para Butarelo et al. (2004) a completa gelatinização dos grânulos de amido de mandioca ocorre somente com 65 % de água.

A gelatinização ocorre inicialmente nas regiões amorfas dos grânulos, porque as ligações de hidrogênio estão mais enfraquecidas nestas regiões, atingindo posteriormente as regiões cristalinas e causando mudanças irreversíveis no grânulo (TESTER; DEBON, 2000; PENG; ZHONGDONG; KENNEDY, 2007). A perda total das regiões cristalinas, com consequente perda da birrefringência ocorre em uma temperatura denominada temperatura de gelatinização, sendo caracterizada pela formação de uma pasta viscosa (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004). Vários fatores como tamanho, proporção, estrutura dos grânulos de amido e organização cristalina interferem na gelatinização do amido (SINGH et al., 2003). Dessa forma, amidos de diferentes fontes botânicas apresentam diferentes temperaturas de gelatinização. Serrano e Franco (2005) relatam que a temperatura inicial de gelatinização do amido de mandioca está próxima a 60 °C, enquanto Ribeiro e Seravalli (2004) consideram que este amido possui uma faixa de temperatura de gelatinização ampla, que pode variar de 59 a 70 °C.

A retrogradação é um processo de reaproximação das moléculas de amido gelatinizado, formando uma estrutura organizada (ATWELL; HOOD; LINEBACK, 1998). Segundo Rosalina e Bhattacharya (2002) é um fenômeno que ocorre durante o resfriamento da pasta de amido gelatinizada (sendo mais rápida em temperaturas próximas a 0 °C) e refere-se à habilidade das moléculas solubilizadas de amilose e frações lineares de amilopectina, formarem reassociações por ligações de hidrogênio, retornando à estrutura cristalina existente no amido granular. A retrogradação é acompanhada pela sinérese (expulsão de água), redução de volume e aumento da firmeza do gel (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004).

A amilose, principal responsável pelo fenômeno, tem uma estrutura linear que facilita a aproximação das moléculas (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004). Dessa forma, segundo Botham et al. (1995), a retrogradação da amilose, à temperatura ambiente, é um processo rápido (poucas horas), enquanto a retrogradação da amilopectina depende da concentração da amostra e é um processo mais lento, demorando dias a semanas (retrogradação a longo prazo). O comportamento das pastas de amido é determinado principalmente pelas mudanças que ocorrem nos grânulos durante a gelatinização e retrogradação. Essas alterações têm sido medidas principalmente pelas mudanças de viscosidade das suspensões amiláceas devido ao intumescimento do grânulo de amido durante o aquecimento e posterior enrijecimento durante o resfriamento, usando equipamentos como o viscoamilógrafo Brabender e o Rápido Visco-Analisador (RVA) (FRANCO et al., 2002).

Outra maneira de avaliar a gelatinização e a retrogradação do amido é por meio de técnicas termoanalíticas, como a calorimetria exploratória diferencial (DSC) (HOOVER, 2001; SINGH et al., 2003; SINGH; KAUR; MCCARTHY, 2007). A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é a técnica na qual a diferença de entalpia entre a amostra e um material de referência é medida em função da temperatura, enquanto ambas (amostra e referência) são aquecidas de acordo com uma programação controlada de temperatura. O registro é a curva DSC, onde a área dos picos tem caráter quantitativo de entalpia, visto que as medidas são obtidas em um calorímetro, sem perda de energia para o ambiente. Isto a diferencia da curva DTA (WENDLANT, 1986).

A técnica mais usada em análise térmica de amidos é a DSC, que fornece informações valiosas sobre o fenômeno ordem-desordem dos grânulos de amido em soluções aquosas (CRUZ-OREA et al., 2002). A gelatinização é avaliada por meio da entalpia de gelatinização (ΔH_g), que está relacionada com as características do grânulo de amido, como o grau de cristalinidade (HOOVER, 2001; SINGH et al., 2003; JAYAKODI; HOOVER, 2008,). A retrogradação é detectada pela entalpia de retrogradação (ΔH_{ret}) que é geralmente 60-80 % menor do que a entalpia de gelatinização (HOOVER, 2001; SINGH et al., 2003).

Devido à retrogradação ocorrer em temperaturas de refrigeração, a sinérese é frequente em produtos refrigerados e congelados (FRANCO et al., 2002). A análise do comportamento de pastas de amido frente a ciclos de congelamento-descongelamento é importante para caracterizar a sua aplicabilidade em alimentos que devem ser refrigerados e/ou congelados, visto que a liberação de água é prejudicial à qualidade do produto final (APLEVICZ; DEMIATE, 2007). A estabilidade a ciclos de congelamento-descongelamento pode ser simplesmente avaliada por medição gravimétrica da água de sinérese que se separa da pasta

de amido. Repetidos ciclos de congelamento-descongelamento, que envolvem submeter as amostras a congelamentos e subsequentes descongelamentos à temperatura ambiente durante um período de 2-4 h, são conhecidos por acelerar drasticamente a retrogradação e sinérese (YANGSHENG; SEIB, 1990). Quando as pastas de amido são congeladas ocorre formação de cristais de gelo e, após o descongelamento, as pastas de amido são separadas em fases, uma fase aquosa rica em amido e outra deficiente em amido. O grau de separação das fases aumenta a cada ciclo de congelamento-descongelamento devido a um aumento da retrogradação da amilopectina na fase rica em amido (YUAN; THOMPSON, 1998) e após o descongelamento ocorre a sinérese. Assim, a intensidade da sinérese pode ser utilizada como um indicador da tendência de retrogradação do amido (KARIM; NORZIAH; SEOW, 2000).

Vários autores estudaram a ocorrência de sinérese devido à retrogradação e mudanças na textura de pastas de amido que foram submetidas aos processos de congelamento-descongelamento. De acordo com Aplevicz e Demiate (2007) a sinérese variou de 38 a 66 % em sete amostras de polvilho doce analisadas após três ciclos de congelamento-descongelamento. Nwokocha et al. (2009) reportaram uma sinérese máxima de 31,3 % para pasta de amido de mandioca após treze ciclos de congelamento-descongelamento. Para Takizawa et al. (2004), Shirai et al. (2007) e Demiate e Kotovicz (2011), as pastas de amido de mandioca nativo possuem liberação de água mais baixa do que pastas de amidos de outras fontes botânicas (batata, batata-doce, milho e mandioquinha), quando submetidas a sucessivos ciclos de congelamento- descongelamento.

A técnica de Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) baseia-se no estudo da interação da luz de infravermelho com a matéria. Os diferentes grupos funcionais de uma molécula absorvem o infravermelho em frequências diferentes, dessa forma, esta técnica é utilizada para avaliar a estrutura dos polímeros (SMITH, 1996). Além disso, estudos evidenciaram que a mesma pode ser útil na avaliação da retrogradação do amido (VAN SOEST; VLIEGENTHART; TOURNOIS, 1995). Mudanças de conformação da estrutura do amido devido à retrogradação durante o armazenamento podem ser monitorizadas por observações de mudanças na intensidade das bandas em torno da região de $1300\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ (WILSON et al., 1991).

Segundo Stauffer (2000) a retrogradação do amido é comumente encontrada em produtos panificados, estando vinculada com o endurecimento destes. Esteller et. al. (2004) analisaram a umidade de um pão após cinco dias de armazenamento e constataram que a mesma não se alterou, embora o pão apresentasse ao paladar a sensação de estar mais seco.

Dessa forma, concluíram que o envelhecimento do pão não estava relacionado com a perda de umidade da massa, mas sim com a retrogradação do amido.

3.4 AMIDO MODIFICADO

O amido possui muitas propriedades úteis como ingrediente alimentar, porém, em sua forma nativa, tem diversas limitações que dificultam a sua utilização industrial (PERONI, 2003; SODHI; SINGH, 2005). Essas limitações incluem baixa resistência ao cisalhamento, decomposição, baixa estabilidade térmica e alta tendência a retrogradação e sinérese (SINGH; KAUR; MCCARTHY, 2007). Esses fatores, somados ao fato de que uma grande variedade de produtos alimentares necessita de amido na sua formulação, contribuíram para que o emprego de modificações fossem utilizadas para melhorar a propriedade funcional do amido industrial (SODHI; SINGH, 2005; KAUR et al., 2011).

A modificação de amido é normalmente feita por meio de métodos físicos ou químicos. A modificação física é feita através do uso de calor e umidade (pré-gelatinização), enquanto os tratamentos químicos envolvem a introdução de grupos funcionais na molécula de amido, utilizando reações de derivatização (eterificação, esterificação e intercruzamento) ou de decomposição (hidrólise ácida e oxidação) (SINGH; KAUR; MCCARTHY, 2007). Conforme a RDC nº 259 de 20 de setembro de 2002, os amidos modificados quimicamente não são considerados aditivos alimentares, mas devem ser mencionados na lista de ingredientes como “amidos modificados”. Com relação aos amidos naturais e amidos modificados por via física ou enzimática, eles serão colocados na lista de ingredientes como “amidos” (BRASIL, 2002).

O método químico é mais comumente utilizado para a modificação do amido e faz com que o mesmo melhore suas propriedades para aplicações específicas (SINGH; KAUR; MCCARTHY, 2007). As propriedades tecnológicas conseguidas por modificação química dependem diretamente da fonte do amido, das condições reacionais (concentração do reagente, tempo da reação, pH e presença de catalisador), do tipo de substituinte, da extensão da substituição (grau de substituição) e da distribuição do substituinte na molécula de amido (LIM; SEIB, 1993; WANG; WANG, 2003). Os efeitos das modificações químicas nas propriedades reológicas e térmicas do amido podem ser quantificados utilizando-se instrumentos tais como o Rápido Visco Analisador (RVA) e o Calorímetro Exploratório Diferencial (DSC) (SINGH et al., 2003; SINGH; KAUR; MCCARTHY, 2007; KAUR et al., 2011).

3.4.1 Amido oxidado

A modificação por oxidação é produzida pela reação do amido com quantidade específica de um agente oxidante em pH e temperatura controlados (KUAKPETTON; WANG 2001; WANG; WANG, 2003; KUAKPETTON; WANG, 2006). A oxidação com hipoclorito de sódio é uma das reações mais comuns desenvolvidas para modificação do amido. Nesta modificação as hidroxilas (OH) 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 e resultando em amido 2,3 dicarboxilas (FRANCO et al., 2002). A Figura 3 mostra um fragmento do amido oxidado.

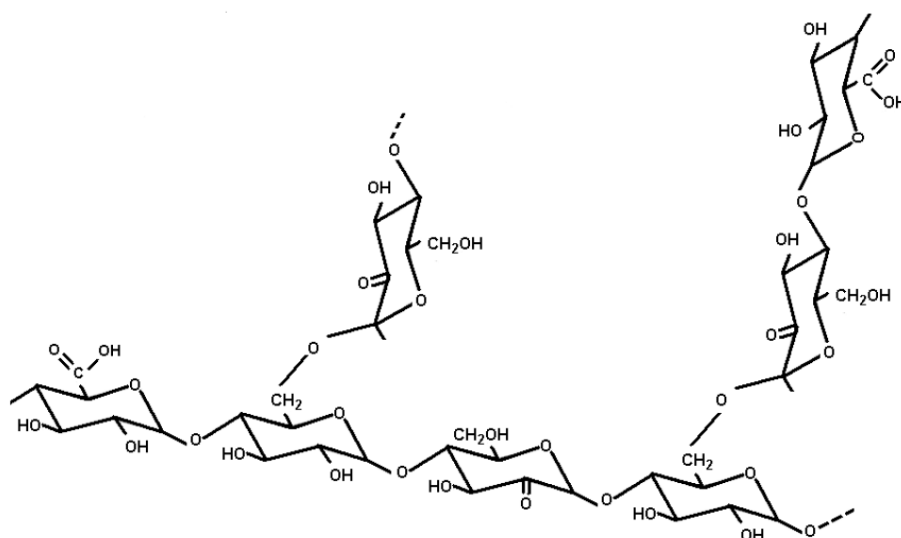


Figura 3 - Representação de um fragmento de amido oxidado.
Fonte: Franco et al. (2002).

Como os grupos carbonílicos e carboxílicos são mais volumosos do que as hidroxilas, a reaproximação das cadeias de amilose será dificultada e a tendência à retrogradação diminuída. Além disso, os grupos carboxílicos possuem a capacidade de ionização, auxiliando ainda mais esta separação devido ao efeito eletrostático (SILVA et al., 2008; SANGSEETHONG; LERTPHANICH; SRIROTH, 2009). Em contrapartida, muitos estudos evidenciaram que apesar da tendência a retrogradação (avaliada por RVA) do amido de mandioca oxidado ser menor do que a do amido nativo, a liberação de água (sinérese) de pastas submetidas a sucessivos ciclos de congelamento-descongelamento foi maior (APLEVICZ; DEMIATE, 2007; SHIRAI et al., 2007; GARRIDO et al., 2014). Outras propriedades características do amido oxidado são pastas claras e baixa viscosidade (KUAKPETTON; WANG 2001; KUAKPETTON; WANG, 2006). De acordo com Santos

(2012) o tratamento oxidativo causa a degradação parcial dos grânulos de amido, desenvolvendo a propriedade de expansão.

Alguns estudos mostraram as propriedades diferenciais do amido oxidado. Silva et al. (2008) analisaram as características viscoamilográficas de amidos de diferentes fontes botânicas oxidados com hipoclorito de sódio/ácido láctico e constaram que todas as amostras apresentaram baixos valores de viscosidade apresentando também elevada propriedade de expansão. Wang e Wang (2003) observaram que amido de milho oxidado com hipoclorito de sódio em uma concentração menor que 1 % apresentou uma boa resistência ao cisalhamento. Xiao et al. (2012) afirmaram que o amido de arroz oxidado com hipoclorito de sódio apresenta menor poder de intumescimento e maior solubilidade quando comparado com o nativo. Vanier et al. (2012) obtiveram resultados semelhantes para amido de feijão oxidado. O poder de intumescimento indica a capacidade de retenção de água dos grânulos, e tem sido geralmente utilizado para demonstrar as diferenças entre os vários tipos de amidos, enquanto a solubilidade é a porcentagem de amido dissolvida (porcentagem de moléculas lixiviadas dos grânulos de amido) após o aquecimento (SINGH et al., 2003); dessa forma, a redução do poder de intumescimento e aumento da solubilidade ocorre devido à desintegração estrutural no interior dos grânulos de amido durante a oxidação (XIAO et al., 2012).

Dias (2001) estudou o efeito dos agentes oxidantes hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio na propriedade de expansão do amido de mandioca fermentado e seco artificialmente. Concluiu que aplicação de hipoclorito de sódio e de peróxido de hidrogênio proporcionou o desenvolvimento da propriedade de expansão por ocasião do forneamento, além disso, verificou que a concentração dos oxidantes, o pH, a temperatura e tempo de reação tiveram influência no processo de fermentação e nas propriedades funcionais do amido. Em outro estudo, Dias et al. (2011) avaliaram a propriedade de expansão (volume específico) do amido de mandioca oxidado com diferentes concentrações de hipoclorito de sódio (0,5 a 1,85 g Cl/ 100 g amido) e obtiveram valores que variaram de 6,68 a 12,61 mL.g⁻¹.

3.4.2 Amido ácido modificado

Amidos que são modificados com ácidos inorgânicos fortes são geralmente denominados de “*acid-thinned*” (WANG; WANG, 2001). O amido ácido modificado é preparado acidificando-se a suspensão de amido com ácido diluído (HCl, H₂SO₄ ou H₃PO₃) à uma temperatura abaixo do ponto de gelatinização do amido (40-60 °C). Dessa forma, o íon hidroxônio do ácido ataca os átomos de oxigênio do amido e hidrolisa a ligação glicosídica (WANG; WANG, 2001; JAYAKODY; HOOVER, 2002, GUNARATNE; CORKE, 2007;

SINGH et al., 2009) como pode ser visualizado na Figura 4. A reação de hidrólise depende de muitos fatores, como tamanho dos grânulos, interação entre as cadeias de amido e distribuição e quantidade de ligações α -1,6 entre os domínios amorfos e cristalinos (JAYAKODY; HOOVER, 2002). De acordo com John et al. (2002) e Gunaratne e Corke (2007) essa modificação altera as propriedades funcionais dos amidos sem afetar significativamente a forma dos grânulos.

Embora o tratamento ácido atue preferencialmente nas regiões amorfas menos compactas, a hidrólise pode ocorrer tanto em pontos com ramificação quanto nos segmentos lineares (GUNARATNE; CORKE, 2007). De acordo com Wang e Wang (2001) e Jayakody e Hoover (2002) o tratamento ácido atua primariamente na região amorfa (velocidade rápida) e na sequência a área mais organizada do grânulo (etapa lenta), hidrolisando amilose e amilopectina.

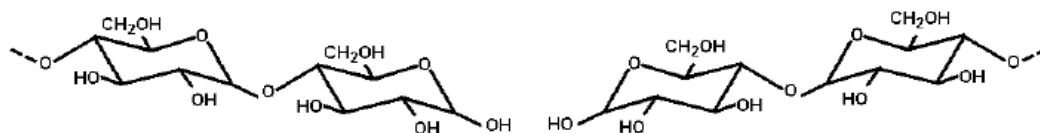


Figura 4 – Fragmento de amido ácido modificado.
Fonte: Franco et al. (2002).

A modificação ácida é utilizada para melhorar as propriedades físico-químicas do amido, em particular na indústria de alimentos (OLIVEIRA et al., 2014). O amido ácido modificado tem birrefringência similar e a mesma insolubilidade em água fria que o amido nativo devido ao fato da hidrólise ácida ocorrer nas regiões amorfas dos grânulos e não afetar as regiões cristalinas e porque este amido não apresenta mudanças significativas na sua forma granular. No entanto, apresenta menor viscosidade de pasta quente, menor viscosidade intrínseca, maior temperatura de gelatinização e forma um gel macio que se torna rígido com o resfriamento (ZAMBRANO; CAMARGO, 2001; RIBEIRO; SERAVALLI, 2004).

Lawal (2004) relatou que a modificação ácida aumenta a temperatura de gelatinização e a tendência à retrogradação do amido de feijão (analisadas por RVA). Em contrapartida, Beninca et al. (2013b) ao estudarem o efeito da modificação com ácido clorídrico (0,15 mol/L) em diferentes temperaturas (30 e 50 °C) no amido de mandioca constataram que a mesma reduz a tendência à retrogradação independentemente da temperatura utilizada. John et al. (2002) evidenciaram um aumento da temperatura de gelatinização quando o amido de

araruta foi modificado com ácido clorídrico por períodos de 8, 24 e 32 h, porém a modificação por períodos mais longos reduziu esta temperatura. Silva et al. (2006) ao analisarem amostras comerciais de amido de milho nativo e modificado de diferentes marcas observaram que, em algumas marcas, a modificação ácida reduziu a liberação de água após o 1º e 3º ciclo de congelamento-descongelamento, porém, tanto o amido de milho nativo quanto o ácido modificado não apresentaram boa propriedade de expansão.

3.5 MISTURA DE AMIDOS

Para melhorar as propriedades dos amidos nativos, ultimamente têm-se utilizado métodos mais “naturais”, como, por exemplo, misturar amidos de diferentes fontes botânicas ou fazer misturas utilizando amido nativo com amidos modificados, tentando reduzir o uso de modificações químicas. (ZHANG et al., 2011). A mistura de amidos pode ser uma vantagem econômica quando um amido mais caro pode ser substituído por uma alternativa mais barata sem afetar a qualidade do produto. Misturas de amidos já são utilizadas em diversos produtos como, por exemplo, salgadinho extrusado, e mais estudos sobre a interação entre amidos são necessários para o desenvolvimento de novos produtos (WATERSCHOOT et al., 2014).

As propriedades das misturas de amidos estão associadas com uma série de fatores como concentração de amido, a proporção de mistura dos amidos, a composição química dos amidos, poder de intumescimento e interação entre os grânulos (OBANNI, BEMILLER, 1997; CHEN; LAI; LII, 2003; ORTEGA-OJEDA,; LARSSON; ELIASSON, 2004). Pode-se dizer que as propriedades de pasta das misturas de amido podem ter um efeito aditivo ou não-aditivo dependendo da combinação dos amidos e da razão da mistura. O efeito aditivo ocorre quando cada amido tem um comportamento independente na mistura, ou seja, nenhuma interação ocorre entre os amidos, em contrapartida, no efeito não-aditivo, mudanças em um dos amidos presentes na mistura irá influenciar o comportamento dos outros amidos, resultando na interação dos amidos (YO; ZHANG; DING , 2003; PUNCHA-ARNON et al., 2008).

Misturas de amido, ao invés da forma pura, podem ser utilizadas para conferir propriedades desejadas, tais como alteração nas propriedades de pasta (OBANNI, BEMILLER, 1997; CHEN; LAI; LII, 2003 PUNCHA-ARNON et al., 2008; ZHANG et al., 2011; LIN et al., 2013; WATERSCHOOT et al., 2014), melhora da textura (KARAM et al., 2005) e redução da retrogradação (OBANNI, BEMILLER, 1997). Kasemsuwan, Bailey e Jane (1998) utilizaram uma mistura de amido de mandioca quimicamente modificado e amido de milho com alto teor de amilose para produzirem macarrão com propriedades desejadas.

Yo; Zhang e Ding (2003) investigaram a tendência à retrogradação de várias misturas contendo amido de arroz (amidos nativos de outras fontes botânicas e amidos modificados foram adicionados ao amido de arroz nativo) e afirmaram que amidos que possuem menor retrogradação podem ser utilizados como agentes de retardo da retrogradação em produtos a base de arroz.

Novelo-Cen e Betancur-Ancona (2005) verificaram que misturas de amido de mandioca e amido de feijão em diferentes razões (75:25, 50:50 e 25:75) resultaram em uma redução da sinérese da pasta após armazenamento a 4 ° C/24 h quando comparado com o amido de feijão puro. Karam et al. (2005) evidenciaram que pastas de amido de inhame possuíam 40 % de perda de água após armazenamento a 4 °C/24 h, e esse valor foi reduzido para 3,64 % quando o amido de inhame foi misturado ao amido de mandioca em uma proporção de 60:40. Isto indica que a presença do amido de mandioca contribuiu para uma menor mobilidade da amilose lixiviada do amido de inhame, que tem uma elevada tendência à retrogradação. Ortega-Ojeda e Eliasson (2001) avaliaram a retrogradação de misturas de amidos por DSC e constataram que as menores entalpias de retrogradação foram encontradas para as misturas de amidos milho ceroso-cevada e batata-cevada, nas razões 25:75 e 50:50 respectivamente.

3.6 OS HIDROCOLÓIDES E A INTERAÇÃO COM O AMIDO

Os hidrocolóides, também conhecidos por gomas, são polímeros de alta massa molar e de cadeia longa, que possuem uma grande variedade de estruturas químicas, incluindo diferenças na ramificação, flexibilidade da cadeia, massa molar e carga iônica, tendo dessa forma, uma ampla gama de aplicações tecnológicas (BEMILLER, 2011). Os hidrocolóides vegetais são considerados o grupo mais diverso, entre eles a goma guar, goma locusta, goma tara e a goma cassia. No entanto, embora em menor número, as gomas microbianas têm sido amplamente usadas industrialmente, como é o caso da goma xantana (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004). A Tabela 2 mostra os principais hidrocolóides utilizados em alimentos e suas respectivas origens.

Tabela 2 – Principais hidrocolóides alimentícios comercializados.

Hidrocolóide	Origem
Goma arábica	Exsudado de plantas
Goma tragacante	Exsudado de plantas
Agar	Algas marinhas
Alginatos	Algas marinhas
Carragena	Algas marinhas
Goma guar	Sementes
Goma locusta	Sementes
Goma tara	Sementes
Goma xantana	Microbiana

Fonte: Adaptado de Phillips e Williams (2000).

As gomas são espessantes e podem ou não ser gelificantes; além disso, podem controlar a cristalização, estabilizar emulsões, inibir a sinérese e formar filmes (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004). Em geral, a escolha de um hidrocolóide é feita em função das características desejadas no produto final, mas é também influenciada pelo fator custo e regularidade no fornecimento (PHILLIPS; WILLIAMS, 2000). A Tabela 3 reúne os principais hidrocolóides que desempenham função espessante e/ou gelificante, bem como um valor indicativo do seu custo.

Tabela 3 - Custo global aproximado dos principais hidrocolóides alimentícios.

Hidrocolóides	Custo Euro/Kg*
Carragena	44,61€
Goma guar	16,14€
Goma locusta	182,75€
Goma xantana	39,50-40,42€

Fonte: Botelho (2012).

*Dados referentes a 2012.

Por possuírem uma boa acessibilidade, um baixo custo e serem seguras para o uso alimentício, as gomas têm sido empregadas em conjunto com o amido nativo para alterar suas propriedades tecnológicas. São utilizadas em produtos à base de amido para aumentar a estabilidade, modificar a textura, facilitar o processamento, reduzir custos, controlar a umidade, reduzir a retrogradação do amido e mostram uma variedade de propriedades reológicas e de gelatinização (KRÜGER; FERRERO; ZARITZKY, 2003; ROJAS et al., 1999; SHI; BEMILLER, 2002).

De acordo com Yoo e Kim (2011), apesar dos amidos modificados já possuírem propriedades reológicas desejáveis para aplicações industriais, muitas vezes é necessário adicionar gomas para ampliar as possibilidades de usos. A adição do hidrocolóide adequado pode superar as deficiências do amido nativo, protegendo os grânulos contra o cisalhamento durante o cozimento, melhorando a textura do produto, mantendo a umidade e protegendo contra sinérese (KULICKE et al., 1996; BEMILLER, 2011). O sinergismo entre os hidrocolóides e o amido pode ser devido à formação de complexos entre o amido e a amilose e/ou amilopectina (BAHNASSEY; BREENE, 1994). Budiana e Fennema (1987) relataram que a sinérese e outras mudanças das propriedades físicas de pastas de amido induzidas pelo congelamento-descongelamento podem ser reduzidas pela adição de pequena quantidade desses componentes. De acordo com Sudhakar, Singhal e Kulkarni (1996) o principal efeito produzido pelos hidrocolóides é o retardo da retrogradação da amilose pela formação de complexos entre estes e as cadeias lineares dessa fração amilácea.

Estudos anteriores realizados com diferentes amidos e hidrocolóides indicam que as misturas de amido-hidrocolóide exibem uma microestrutura de fases separadas, em que a fase rica em amilose e amilopectina fica dispersa em uma fase contínua rica em hidrocolóide (ALLONCLE; DOUBLIER, 1991; SHI; BEMILLER, 2002). A adição de hidrocolóides em suspensões de amido geralmente provoca um aumento na viscosidade, porém também pode ocorrer uma redução da mesma dependendo da carga iônica da goma e do amido (SHI; BEMILLER, 2002; LIU; ESKIN; CUI, 2003; CHAISAWANG; SUPHANTHARIKA, 2005; CHAISAWANG; SUPHANTHARIKA, 2006; SASAKI; KOHYAMA, 2012). Guarda et al. (2004) e Botelho (2012) relataram que os hidrocolóides são muitas vezes utilizados nas formulações de pães como uma estratégia para melhorar as propriedades tecnológicas das massas e a qualidade final do pão. O comportamento reológico da massa e o envelhecimento do pão são afetados pela adição de gomas. Christianson et al. (1981) e Davidou et al. (1996) também evidenciaram que os hidrocolóides são capazes de modificar a gelatinização do amido e estender a vida de prateleira de um produto, sendo considerados agentes anti-envelhecimento ou “*anti-staling*”.

3.6.1 Goma Guar

A goma guar é extraída das sementes de *Cyamopsis tetragonolobus*, que é composta de várias camadas: a casca exterior (16-18 %), o gérmen (43-46 %) e o endosperma (34-40 %). A porção de gérmen de sua semente é predominantemente proteína e o endosperma predominantemente galactomanana (MUDGIL; BARAK; KHATKAR, 2011). A goma guar é

uma galactomanana linear e neutra que contém em sua estrutura moléculas de β -D-manopiranosil unidas entre si por ligações glicosídicas α -1,4, às quais estão ligadas unidades de α -D-galactopiranosil por ligações glicosídicas α -1,6. A relação manose:galactose estimada é de 1,8:2,1(Figura 5) (GARTI; LESER, 2001; RIBEIRO; SERAVALLI, 2004).

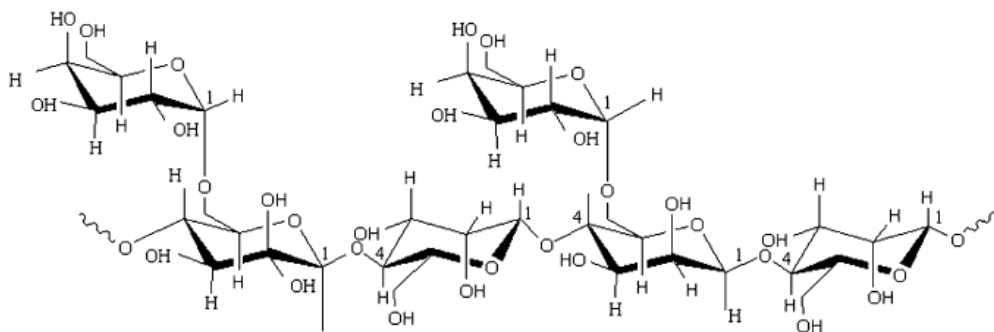


Figura 5 – Estrutura química da goma guar.
Fonte: Mudgil, Barak, Khatkar (2011).

A goma guar é um dos polissacarídeos com maior massa molar que se conhece, variando de 0,25 a 5 milhões Da (MUDGIL; BARAK; KHATKAR, 2011). Sua estrutura (polímero rígido e cadeia linear) evita associações de cadeias, facilitando a penetração de água entre as unidades dos monômeros (galactose e manose) (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004), dessa forma, a goma guar tem elevada afinidade com a água sendo rapidamente hidratada em água fria e proporcionando uma altíssima viscosidade em sistemas aquosos ou lácteos, inclusive em doses baixas, apresentando um comportamento pseudoplástico (CASAS; MOHEDANI; OCHOA, 2000; SRICHAMROEN, 2007). Botelho (2012) relatou que a goma guar é usada principalmente como agente espessante, tendo um poder de cinco a oito vezes maior que o do amido.

A goma guar pode também ser utilizada em alimentos contendo amido, sendo que esses dois polissacarídeos atuarão de forma sinérgica (CHSAIWANG; SUPHANTHARIKA, 2005). Funami et al. (2005a) evidenciaram que a viscosidade de pico, analisada em RVA, de uma mistura de amido de trigo e goma guar foi significativamente maior quando comparada com o amido de trigo nativo puro. O mesmo foi observado por Chaisawang e Supphantharika (2006) e Weber et al. (2009) para misturas amido de mandioca/goma guar e amido de milho/goma guar, respectivamente. O aumento da viscosidade pode ser explicado pela interação do hidrocolóide com os grânulos de amido intumescidos após a gelatinização ou com a amilose lixiviada (SHI; BEMILLER, 2002; FUNAMI et al., 2005a; WEBER et al., 2009).

De acordo com Lee et al. (2002) devido à sua elevada capacidade de retenção de água, a goma guar pode conferir estabilidade aos produtos que são submetidos à sucessivos ciclos de congelamento-descongelamento. Weber, Queiroz, Chang (2008) verificaram que a pasta de amido de milho liberava uma quantidade considerável de água (74,45 %) após cinco ciclos de congelamento- descongelamento, sendo que a adição de 0,50 e 0,85 % de goma guar diminuiu significativamente a sinérese destas pastas no 1º ciclo de congelamento-descongelamento. Sudhakar, Singhal e Kulkarni (1996) afirmaram que a goma guar (0,2 %) é capaz de reduzir a liberação de água da pasta de amido de milho em 37 % após seis ciclos de congelamento-descongelamento. Funami et al. (2005a) relataram que o aumento da viscosidade de pico, observada em RVA, da pasta de amido de trigo com adição de goma guar provocou uma consequente redução da sinérese após armazenamento a 4 °C durante 7 e 14 dias.

Estudos foram realizados para exibir o potencial de uso da goma guar na indústria de panificação. Shaikh, Ghodke e Ananthanarayan (2008) afirmaram que a goma guar retarda o endurecimento em chapati, tanto na temperatura ambiente quanto em temperaturas de refrigeração, através do controle da retrogradação do amido. Ribotta et al. (2004) avaliaram o efeito da goma guar na massa de pão congelada e verificaram que os miolos (avaliados por meio de texturômetro) dos pães que continham a goma (0,5% em relação à farinha) eram menos firmes do que aqueles sem o polissacarídeo (para massas congeladas e não congeladas). Botelho (2012) também evidenciou que a adição de goma guar (1 % em relação à massa total) diminui a firmeza e o envelhecimento de pães, além disso, os pães com o aditivo possuem uma estrutura interna mais homogênea e com uma distribuição de alvéolos mais uniforme, em comparação ao pão controle (sem adição de gomas).

3.6.2 Goma Locusta

A goma locusta (LBG), também denominada de alfarroba, é uma galactomanana obtida a partir da semente de *Ceratonia siliqua*, e consiste em uma cadeia principal de manana (β -1,4-D-manose), irregularmente substituída em C6 com α -D-galactose. A mesma difere-se da guar em relação ao conteúdo de galactose. Enquanto a guar possui aproximadamente 39 % de galactose, a goma locusta tem 23 %. Como consequência deste teor baixo de galactose, a goma locusta é menos solúvel em água do que a goma guar, sendo que um aquecimento até 85 °C da suspensão contendo a goma é necessário para sua dissolução (GAISFORD et al., 1986; RIBEIRO; SERAVALLI, 2004).

As gomas guar e LBG são muito utilizadas na indústria alimentícia devido à capacidade de formarem soluções de elevada viscosidade, no entanto não formam géis quando

utilizadas sozinhas e diferem uma da outra em algumas propriedades devido à diferença na relação manose/galactose (FERNANDES; GONÇALVES; DOUBLIER, 1991; SUDHAKAR; SINGHAL; KULKARNI, 1996; SITTIKIYOTHIN; TORRES; GONÇALVES, 2005). A goma LBG foi a primeira galactomanana usada tanto industrialmente (papel, têxteis, produtos farmacêuticos, cosméticos e outras indústrias) quanto em produtos alimentícios (sorvete e outras preparações). Atualmente na indústria alimentícia é muito utilizada para estabilizar dispersões e emulsões e para substituir a gordura em muitos produtos lácteos. Uma grande vantagem desta goma é que suas propriedades geralmente não são afetadas pelo pH, sais ou processamento térmico, pelo fato de ser não-iônica (GOYCOOLEA; MORRIS; GIDLEY, 1995).

Em interação com amido, a goma LBG é conhecida por reduzir a retrogradação do mesmo. Correa et al. (2013) verificaram que a adição de diferentes concentrações de goma LBG (0,5, 1 e 2 %) em amido de arroz promoveu uma redução da sinérese das pastas em 21 e 41 % dependendo da variedade do arroz utilizado, sendo que a concentração de 1 % foi mais eficaz do que a de 2 %. Lo e Ramsden (2000) também evidenciaram um aumento da estabilidade a ciclos de congelamento-descongelamento em pastas de amido de arroz e milho adicionadas de goma LBG (0,5%). Para uma prevenção adequada da sinérese, alguns fatores como variedade da matéria-prima utilizada para a extração do amido e a concentração de hidrocolóide devem ser levadas em consideração (CORREA et al., 2013).

3.6.3 Goma Xantana

A goma xantana é um polissacarídeo produzido por espécies de bactérias do gênero *Xanthomonas campestris*. Na natureza estas bactérias encontram-se nas folhas de vegetais da família *Brassicaceae*, como o repolho. A goma xantana, comercialmente, é produzida via fermentação aeróbica, num meio contendo uma fonte de nitrogênio, glucose e vários elementos em quantidades muito pequenas. No final da fermentação o caldo é pasteurizado para eliminar a bactéria e a goma xantana é recuperada pela precipitação com álcool isopropílico (ROCHEFORT; MIDDLEMAN, 1987).

Com relação à estrutura química, a goma xantana é um heteropolissacarídeo, constituída por uma cadeia principal linear de β -1,4-D-glucopirranose com resíduos alternados de α -3,1-D-manopirranose, β -4,1-D-manopirranose e β -2,1-D-ácido glucurônico, possuindo, ainda, grupos acetil e pirúvico. Por causa dessa estrutura a goma xantana possui uma cadeia rígida, tem um comportamento reológico pseudoplástico e é solúvel em água fria (MORRIS,

1990; WILLIAMS, 2008). A estrutura química da goma xantana está representada na Figura 6.

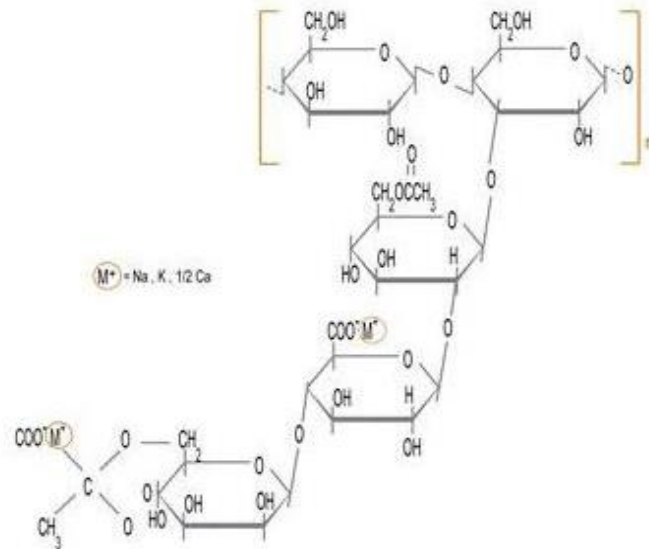


Figura 6– Estrutura química da goma xantana.
Fonte: Williams (2008).

A goma xantana tem um elevado interesse industrial, principalmente para a indústria alimentícia, farmacêutica e de petróleo. O interesse deve-se às suas propriedades físico-químicas como elevada viscosidade em baixas concentrações (devido a sua estrutura e elevada massa molar) e elevada estabilidade em ampla faixa de temperatura e de pH, mesmo na presença de sais (GARCÍA-OCHOA et al., 2000). Em alimentos, têm sido utilizada como espessante de soluções aquosas, agente dispersante, substituta parcial do amido, estabilizadora de emulsões e suspensões e estabilizadora da temperatura do meio (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004). Ribeiro e Seravalli (2004) ainda relataram que em alimentos que utilizam o amido como espessante, a goma xantana aumenta a estabilidade a ciclos de congelamento-descongelamento e diminui sua sinérese.

Quando se trata da interação amido e goma, os efeitos da goma guar e xantana têm sido frequentemente comparados porque ambos são polissacarídeos de alta massa molar e produzem soluções altamente viscosas. No entanto, a diferença é que as moléculas de goma guar são neutras e flexíveis enquanto as de xantana são aniônicas e bastante rígidas (BEMILLER, 2011). De um ponto de vista reológico, pode-se dizer que tanto a adição da goma guar quanto da goma xantana influenciam fortemente a gelatinização e retrogradação do amido (BRENNAN et al. 2004). De acordo com Sae-kang e Suphantharika (2006) a goma xantana (concentração 0,3 e 0,6 %) foi capaz de reduzir a liberação de água de pastas de

amido de mandioca após cinco ciclos de congelamento-descongelamento. Lo e Ramsden (2000) evidenciaram que a adição de goma xantana reduziu a sinérese de pastas de amido de arroz e milho após 10 ciclos de congelamento-descongelamento, congelamento as pastas a -20 °C/24 h, com posterior descongelamento em temperatura ambiente por 3 h.

3.6.4 Goma Carragena

Carragena é um nome genérico para uma família de polissacarídeos aniônicos, obtidos por extração de certas espécies de algas vermelhas (*Rhodophyta*). Esses polissacarídeos são tradicionalmente divididos em seis tipos básicos: Iota (ι), Kappa (κ), Lambda (λ), Mu (μ), Nu (ν) e Theta (θ) carragena. Esta nomenclatura é relevante tanto para a sua classificação química quanto para a produção comercial, uma vez que os diferentes subtipos são extraídos a partir de fontes distintas de algas. Os tipos Iota (ι), Kappa (κ), Lambda (λ), são os mais importantes comercialmente, sendo que a massa molar e a estrutura das frações determinam suas propriedades funcionais (CAMPOS et al., 2009).

A carragena é uma galactana e contém D- e L-galactose e anidro galactose unidas por ligações alternadas α -1,3 e β -1,4 e grupos carboxílicos esterificados com sulfato (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004). A Kappa (κ), Iota (ι) e Lambda (λ) carragena diferem entre si com relação à quantidade de radicais sulfatos presentes em sua estrutura, possuindo um, dois e três desses radicais, respectivamente, para cada dois resíduos de galactose (CAMPOS et al., 2009). A estrutura química dessas carragenas está representada na Figura 7.

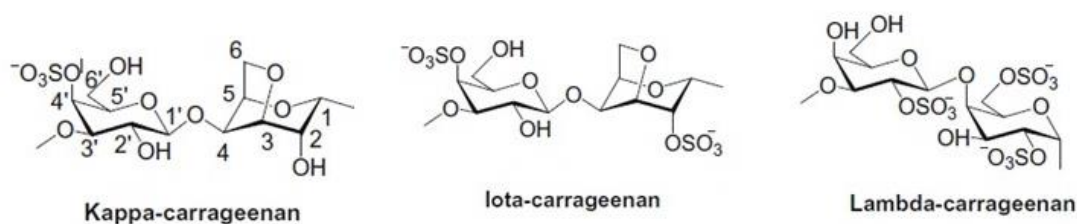


Figura 7 – Estrutura química da Kappa (κ), Iota (ι) e Lambda (λ) carragena.
Fonte: Campos (2009).

Todos os tipos de carragenas são solúveis em água sendo insolúveis em solventes orgânicos e gorduras (CAMPOS et al., 2009). Dentre as carragenas comerciais a κ e ι são formadoras de gel, enquanto que a λ -carragena é utilizada apenas como agente espessante. Esta última, por possuir três radicais sulfatos para cada dois resíduos de galactose, possui um pronunciado caráter aniônico, com fortes repulsões eletrostáticas. Dessa forma, as macromoléculas podem mover-se mais facilmente separadas uma das outras, não

apresentando tendência de associações intercadeias para formar uma rede, não tendo capacidade de gelificação, sendo somente utilizada como espessante (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004).

Com relação às carragenas formadoras de gel, κ -carragena fornece ao produto uma textura dura e quebradiça e a ι -carragena macia e elástica (ZOBEL; STEPHEN, 1995). As diferenças nas propriedades texturais da ι -carragena e κ -carragena ocorrem devido a diferenças em sua estruturas: os géis formados com a primeira são constituídos por hélices duplas com pouca ou nenhuma agregação, o que o torna flexível e macio, em contrapartida, géis da κ -carragena possuem hélices agregadas e essas moléculas não formam gel sem agregação, justifica o aspecto duro dos mesmo (TISCHER et al., 2006).

A carragena é utilizada como um aditivo alimentar para a produção de uma ampla variedade de alimentos processados, incluindo produtos lácteos, alimentos à base de água, produtos cárneos, bebidas, condimentos, alimentos infantis e para animais domésticos (PRAJAPATI et al., 2014). Zobel e Stephen (1995) relataram que dentre os polissacarídeos utilizados em alimentos, as carragenas são largamente utilizadas como aditivos, frequentemente em combinação com amidos, tais como o amido de milho regular, em sobremesas lácteas gelificadas. Como a adição de hidrocolóides é conhecida por alterar o comportamento de gelatinização e retrogradação do amido (ALLONCLE; DOUBLIER, 1991; LEE et al., 2002), Funami et al. (2008) investigaram a gelatinização e retrogradação do amido de milho após a adição de ι -carragena e verificaram uma redução na viscosidade de pico (devido à competição pela água entre o amido e a ι -carragena), e um aumento do processo de reaproximação das moléculas de amilose. Montoya, Restrepo e Suarez (2010) verificaram a influência da adição de alginato de sódio e κ -carragena na sinérese de presunto armazenado a 8 °C por 35 dias e constaram que a adição de 0,5 % de alginato de sódio reduziu consideravelmente a sinérese do produto, enquanto que a κ -carragena (0,5 %) aumento a porcentagem da mesma.

3.7 POLVILHO AZEDO

O polvilho azedo é obtido pela fermentação por 30 a 60 dias do amido de mandioca nativo, seguida de secagem ao sol. O resultado da fermentação e secagem ao sol produz massas que quando assadas resultam em produtos panificados altamente expandidos. O processo de extrusão feito para obter *snacks* com elevado volume específico não é necessário quando o polvilho azedo é utilizado (DEMIATE et al.; 2000). Ascheri e Vilela (1995) e Maeda e Cereda (2001) também afirmam que o polvilho azedo, adicionado a formulações de

pães de queijo ou biscoito de polvilho, produz uma massa com uma estrutura alveolar macia, com uma grande capacidade de expansão e crocância. Franco et al. (2002) consideram o polvilho azedo como um amido modificado por oxidação, sendo que, devido a esta modificação ele adquire a propriedade de expansão que outros amidos não têm, a qual permite seu uso na fabricação de biscoitos de polvilho e pão de queijo.

Estudos têm mostrado que o polvilho azedo tem propriedades tecnológicas, físicas e químicas que são distintas do amido de mandioca nativo (polvilho doce). Um bom exemplo disso é a diminuição do volume quando o polvilho azedo é substituído por amido de mandioca na produção de biscoito (MAEDA; CEREDA, 2001). Muitos estudos tentam entender o tipo de modificação, no nível molecular, responsável pela propriedade de expansão do polvilho azedo, mas ainda não há uma resposta conclusiva (MONTENEGRO et al., 2008). A hidrólise ácida e enzimática parcial do amido de mandioca, assim como a presença de exopolissacarídeos produzidos por bactérias durante a fermentação, têm sido consideradas como possíveis explicações para o crescimento das massas ao forno (FRANCO; CABRAL; TAVARES, 2002). Pode também ser devido à uma despolimerização parcial, mas não excessiva, da cadeia linear (amilose) na região amorfa do grânulo (VATANASUCHART et al., 2005).

De acordo com Machado e Pereira (2010), a grande desvantagem do polvilho azedo é que, por ele ser obtido a partir da fermentação natural e secagem solar e ainda produzido por grande número de pequenas indústrias rurais torna-se difícil obter um produto homogêneo quanto à qualidade. A secagem ao sol é responsável por uma série de problemas que vão desde a elevada contaminação com poeira e insetos até a falta de padrão nos lotes (CEREDA; VILPOUX; TAKAHASHI, 2003). Além disso, o polvilho azedo é mais susceptível à liberação de água quando submetido a sucessivos ciclos de congelamento-descongelamento quando comparado com o amido de mandioca nativo final (APLEVICZ; DEMIATE, 2007).

3.8 PRODUTOS PANIFICADOS LIVRES DE GLÚTEN

A crescente demanda por produtos livres de glúten é paralela ao aumento da doença celíaca e de outras reações alérgicas relacionadas ao consumo de glúten (LAZARIDOU et al., 2007). De acordo com Cabrera-Chávez e Calderón de la Barca (2010), a doença celíaca é uma das doenças genéticas humanas mais comuns, com uma prevalência de 1-2 % em todo o mundo, e a sua incidência está aparentemente aumentando. Esta doença está relacionada com a inflamação do intestino delgado, levando à má absorção de vários nutrientes importantes e lesão da mucosa intestinal. O único tratamento eficaz para a doença celíaca é a estrita adesão

a uma dieta sem glúten durante toda a vida do paciente, que, com o tempo, resulta na recuperação da mucosa (GALLAGHER; GORMLEY; ARENDT, 2004). O alto custo dos alimentos especiais livres de glúten, significativamente maior do que os alimentos que contêm glúten, e os problemas com a disponibilidade no mercado são algumas das preocupações mais comuns em pacientes com a doença celíaca (RONDA; ROOS, 2011).

O glúten é um complexo de proteínas responsável pelas características viscoelásticas da massa de pão, contribuindo para aparência e estrutura do miolo dos produtos panificados (LAZARIDOU et al., 2007). O crescente interesse em produtos livres de glúten, envolve principalmente a utilização de amidos ou a incorporação de proteínas do leite e hidrocolóides para imitar as propriedades viscoelásticas do glúten e melhorar a estrutura e aceitabilidade destes produtos panificados (SCHOBER et al. 2005; LAZARIDOU et al., 2007). Produtos livres de glúten como pizza, massas, biscoitos, pão e cerveja têm sido desenvolvidos para satisfazer as necessidades nutricionais da população celíaca (GALLAGHER; GORMLEY; ARENDT, 2004). Pães de queijo e biscoitos de polvilho são considerados produtos panificados livres de glúten, por conterem o amido de mandioca como principal ingrediente na sua formulação, sendo, dessa forma, ótimas opções para pessoas acometidas pela doença celíaca.

3.8.1 Pão de queijo e biscoito de polvilho

Pão de queijo é um produto tradicionalmente mineiro, de grande consumo em todo território brasileiro, além de ser procurado por brasileiros que moram no exterior (SANTOS, 2012). A ausência na legislação brasileira de padrões de qualidade e a inexistência de tecnologia padronizada para a elaboração de pão de queijo contribuem para o aparecimento de muitas receitas com diferentes ingredientes (MINIM et al., 2000). Em meio a uma infinidade de formulações para pão de queijo, a maioria inclui o polvilho azedo ou doce, leite, água, óleo, ovo, queijo e sal, gordura vegetal hidrogenada ou margarina. O processo envolve várias etapas como: escaldamento do polvilho, mistura, modelagem, congelamento, embalagem, estocagem e cozimento (assamento) (SANTOS, 2012). A Figura 8 representa um fluxograma que mostra as etapas básicas da fabricação do pão de queijo.

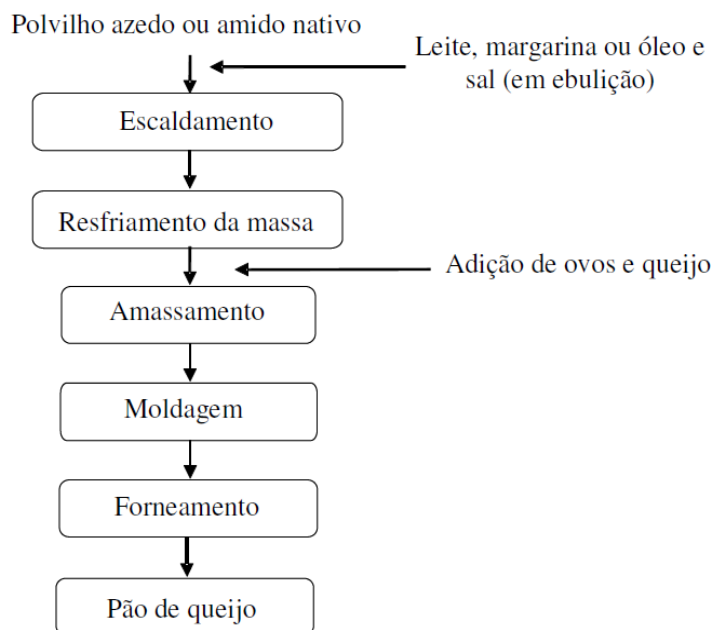


Figura 8 - Fluxograma do processo de produção de pão de queijo.
Fonte: Santos (2012).

O escaldamento é uma das principais etapas na fabricação do pão de queijo por afetar a textura, o sabor e a aparência final do produto. Esta etapa é realizada com o objetivo de iniciar o processo de gelatinização do amido, proporcionando características desejáveis ao produto final, obtendo assim massas mais fáceis de trabalhar e resultando em pães de queijo mais saborosos e macios (SILVA, 2006). O produto pode ser comercializado pronto ou como massa crua e congelada, em formatos que variam para cada fabricante, diferindo na aparência, sabor, qualidade, volume, valor comercial e vida de prateleira. O congelamento das massas de pão de queijo propiciou uma ampliação de mercado, interno e externo, que era pouco explorado por esse produto (SANTOS, 2012)

Os biscoitos que fazem uso do amido de mandioca em seu estado natural ou fermentado (polvilho azedo) são típicos do Brasil, comumente chamados de biscoitos de polvilho (MONTENEGRO et al., 2008). Existe uma infinidade de formulações de biscoito de polvilho no mercado, algumas incluindo (além de polvilho azedo), polvilho doce, farinha de milho, água, leite, ovos e sal, sendo que as etapas de fabricação deste biscoito são semelhantes às do pão de queijo (APLEVICZ; DEMIATE, 2007). O produto final obtido tem uma estrutura alveolar, crocante e de baixa densidade (ASCHERI; VILELA, 1995; MAEDA; CEREDA, 2001).

Para Miyazaki et al. (2006) na panificação, o amido desempenha um papel importante na textura e qualidade da massa, porém ele pode trazer características desagradáveis à mesma. De acordo com Cauvain (1998) os produtos panificados, pouco tempo depois de terem sido

preparados e assados, estão sujeitos à perda de frescor (endurecimento) devido a, justamente, uma série de mudanças na natureza físico-química do amido. Durante o escaldamento o amido da massa de pão de queijo e de biscoito de polvilho sofrerá gelatinização e na sequência, durante o armazenamento, ocorrerá a retrogradação. O envelhecimento (endurecimento) é um processo complexo que envolve muitas alterações físicas, químicas e sensoriais nos produtos panificados durante o armazenamento, causando grandes perdas econômicas e diminuição da aceitação do consumidor (DEMIRKESEN et al., 2014).

Como o endurecimento do miolo de pães é causado pela recristalização do amido e pela transferência de umidade do miolo do pão, a maioria dos estudos sobre o endurecimento dos pães tem sido centrada no fenômeno da retrogradação decorrente da reaproximação das macromoléculas do amido, predominantemente a amilopectina (RONDA; ROOS, 2011; PATERAS, 2007). No caso do pão de queijo, a massa é vendida muitas vezes na forma congelada, deixando o produto submetido à instabilidade do congelamento-descongelamento, podendo causar perda de qualidade devido à liberação de água (sinérese) (CAUVAIN, 1998). Dessa forma, novas formulações de produtos panificados livres de glúten devem ser elaboradas e novos ingredientes devem ser utilizados para melhorar a sua estabilidade ao armazenamento.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Os ensaios foram realizados utilizando o amido de mandioca nativo fornecido pela empresa Amidos Pasquini (Nova Esperança, PR, Brasil). O polvilho azedo marca “Pinduca” foi obtido do comércio local de Ponta Grossa, PR, Brasil, sendo utilizado como uma amostra controle para comparação com as demais amostras. Os hidrocolóides utilizados foram: goma guar (pH 6,25) fornecida pela empresa Nutract (Chapecó, SC, Brasil), goma xantana (pH 6,16), locusta (pH 5,90) e carragena comercial (contendo aproximadamente 60 % da fração κ e 40 % da fração λ e um pH 7,97) fornecidas pela empresa Doremus (Guarulhos, SP, Brasil). O hipoclorito de sódio 10-12 % foi obtido da empresa Cloroquímica (Curitiba, PR, Brasil).

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Modificação do amido

Oxidação

O amido de mandioca foi oxidado de acordo com o método descrito por Kuakpetoon e Wang (2001), com algumas modificações. Uma suspensão 40 % de amido de mandioca nativo (base seca, bs) foi preparada e mantida sob agitação em agitador RW 20 digital (IKA do Brasil, Campinas, SP, Brasil) a 450 rpm. O pH (medido em pHmetro de bancada marca Labmeter, modelo PHS-3B) foi ajustado para 7,5 e o hipoclorito de sódio 8,4 %, previamente padronizado, foi adicionado lentamente (em um intervalo de 30 minutos) para obter uma concentração final de 2 g de cloro ativo por 100 g amido, ou seja, amido oxidado 2 % mantendo-se o pH em 7,5. Após adição de hipoclorito, a suspensão foi mantida no mesmo pH por um tempo de 45 minutos sob agitação e em seguida neutralizada a pH 7,0. Para interromper a oxidação foi adicionado metabissulfito de sódio (200 ppm em relação à massa inicial de amido). O precipitado foi filtrado em funil de Büchner acoplado à bomba a vácuo modelo TE-058 (TECNAL, Piracicaba, SP, Brasil) e lavado quatro vezes com água destilada. A amostra foi seca a 30 °C/24 h em estufa com circulação forçada de ar modelo TE-394/2 (TECNAL, Piracicaba, SP, Brasil) e na sequência o amido seco foi peneirado (abertura de 60 mesh).

Determinação da concentração de carboxilas

Para determinar a concentração de carboxilas foram pesados aproximadamente 2,0 g de amido de mandioca oxidado em béquer de 50 mL e adicionados 25 mL de HCl 0,1 mol.L⁻¹. A mistura foi mantida em agitação por 30 minutos em agitador magnético modelo 752-A

(Fisatom, São Paulo, SP, Brasil). Em seguida, foi filtrada em funil de Büchner acoplado à bomba a vácuo modelo TE-058 (TECNAL, Piracicaba, SP, Brasil) e lavada com aproximadamente 400 mL de água destilada. O amido depositado foi transferido para um béquer de 500 mL e suspenso em 300 mL de água destilada. A suspensão foi gelatinizada em banho de água a 100 °C com agitação constante por 15 minutos, até completa gelatinização. O volume da suspensão de amido gelatinizado foi elevado a 450 mL com água destilada e em seguida a suspensão foi titulada até pH 8,3 com solução padrão de NaOH 0,01 mol.L⁻¹. A metodologia utilizada foi a descrita por Kuakpetoon e Wang (2001). As carboxilas foram calculados através das Equações 1 e 2 e os resultados expressos na base seca em g.100 g⁻¹. A porcentagem de carboxilas no amido de mandioca nativo também foi avaliada para comparação com o amido oxidado.

$$\text{Milieq de acidez/100g de amido} = \frac{[\text{mL gasto} \times N (\text{NaOH}) \times 100]}{\text{peso da amostra(b.s)}(\text{g})} \quad (1)$$

$$\text{Porcentagem de carboxila} = \left[\frac{\text{milieq de acidez}}{100\text{g de amido}} \right] \times 0,045 \quad (2)$$

Determinação da concentração de carbonilas

Para determinação da concentração de carbonilas foram pesados aproximadamente 4,0 g de amido de mandioca oxidado em béquer de 500 mL e suspensas em 100 mL de água destilada. Em seguida, a suspensão foi submetida à gelatinização em banho de água a 100 °C por 20 minutos. Após resfriada a 40 °C, o pH foi ajustado para 3,2 com HCl 0,1 mol.L⁻¹ e 15 mL de reagente hidroxilamina foi adicionado. O frasco foi tampado e colocado em banho-maria Dubnoff com agitação pedalar modelo TE-053 (TECNAL, Piracicaba, SP, Brasil) e mantido a 40 °C 4 h. O excesso de hidroxilamina foi determinado por titulação com solução padrão de HCl 0,1 mol.L⁻¹. O branco da análise, somente com o reagente hidroxilamina, foi realizado do mesmo modo. A metodologia utilizada foi a descrita por Kuakpetoon e Wang (2001). O conteúdo de carbonilas foi calculado de acordo com a Equação 3 e os resultados expressos na base seca em g.100 g⁻¹. A porcentagem de carbonilas no amido de mandioca nativo também foi avaliada para comparação com o amido oxidado.

$$\text{Porcentagem de carbonila} = \frac{[(\text{amostra-branco})\text{mL gasto} \times \text{N(HCl)} \times 0,028 \times 100]}{\text{peso da amostra (b.s.) (g)}} \quad (3)$$

Modificação Ácida

Empregou-se o método utilizado por Lawal e Adebawale (2005). Suspendeu-se 100 g do amido de mandioca nativo em 500 mL de ácido clorídrico $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ e agitou-se em agitador RW 20 digital (IKA do Brasil, Campinas, SP, BR) a 450 rpm/8 h, mantendo-se a temperatura em 50°C . Em seguida, o pH foi ajustado para 6,5 a suspensão foi filtrada em funil de Büchner acoplado à bomba a vácuo modelo TE-058 (TECNAL, Piracicaba, SP, Brasil) lavada quatro vezes com água destilada e levada para secar por 24 h a 30°C em estufa com circulação forçada modelo TE-394/2 (TECNAL, Piracicaba, SP, Brasil). O amido seco foi tamisado em peneira de 60 mesh.

4.2.2 Determinação do teor de umidade dos amidos

O teor de umidade do amido de mandioca nativo (N), amido de mandioca oxidado (O) amido de mandioca ácido modificado (A) e polvilho azedo (PA) foi determinado pelo analisador de umidade modelo MA35 (Sartorius, Gotinga, Alemanha), com fonte de calor infravermelho à temperatura de aquecimento de 105°C por 15 minutos. A massa de amostra utilizada foi de 1 g.

4.2.3 Determinação do poder redutor dos amidos

O poder redutor das amostras PA, N, O e A foi determinado de acordo com o *International Starch Institute* (2014). O reagente ferricianeto de potássio foi preparado pela dissolução em água deionizada de 16,5 g desse sal e 22,0 g de carbonato de sódio até o volume de 1000 mL. A solução foi armazenada em frasco âmbar, no escuro, e posteriormente filtrada para evitar a presença de qualquer precipitado. A solução de sulfato de zinco foi preparada pela dissolução 22,0 g de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 70,0 g de cloreto de potássio e 200 mL de ácido acético glacial em água deionizada até o volume de 1000 mL. Para realização da análise 250 mg da amostra foram pesadas e transferidas para um erlenmeyer de 250 mL. 25 mL de água deionizada foram adicionadas e a amostra foi gelatinizada, mantendo-se a temperatura de 70°C por 5 minutos. Em seguida, foram colocados 25 mL de ferricianeto de potássio sob agitação. A solução foi mantida por 15 minutos em temperatura de ebulição, depois resfriada e a ela adicionaram-se 60 mL da solução de zinco e 4 g de iodeto de potássio. Por fim a solução foi titulada com tiossulfato de sódio até mudança de coloração de azul escuro para

branco. Também foi preparado um branco, sem amostra. Para se calcular o poder redutor, foi empregada a Equação 4.

$$\text{Poder redutor} = (B-A) \times 1000 \times N \times 6,354/g \times D \quad (4)$$

Onde: B = mL de tiossulfato do branco;

A = mL de tiossulfato da amostra;

N = normalidade do tiossulfato;

g = gramas da amostra;

D = % de matéria seca

4.2.4 Determinação da viscosidade aparente das gomas

A viscosidade das gomas (guar, locusta, xantana e carragena) foi medida utilizando o viscosímetro Brookfield modelo DV-II + PRO (Brookfield Engineering Laboratories, Middleborough, MA, USA). As variáveis utilizadas foram temperatura de medição (25, 45 e 65 °C) e taxa de cisalhamento (10 valores entre 5 e 50 s⁻¹) e a concentração de goma permaneceu constante (0,6 %). Os parâmetros reológicos foram determinados usando-se o programa computacional Reocalc for Windows (Brookfield Engineering Laboratories, Middleborough, MA, USA).

4.2.5 Preparo da mistura binária amido de mandioca nativo e amido oxidado (MNO)

A mistura foi preparada utilizando-se o amido de mandioca nativo e o amido de mandioca oxidado em uma proporção de 50:50. Essa proporção foi escolhida por meio de testes preliminares (dados não mostrados). Os amidos em pó foram misturados com agitação manual.

4.2.6 Preparo da mistura binária amido de mandioca nativo e amido ácido modificado (MNA)

A mistura dos amidos foi realizada conforme descrito no item 4.2.5, substituindo o amido de mandioca oxidado pelo amido de mandioca ácido modificado.

4.2.7 Preparo das misturas binárias e ternárias amido-goma com amido oxidado

As misturas amido-goma foram preparadas considerando-se 100 % de sólidos, ou seja, sem adição de água. Foram preparadas misturas binárias de amido de mandioca oxidado e goma e misturas ternárias de amido de mandioca nativo, amido de mandioca oxidado e goma.

As gomas utilizadas foram guar, locusta, xantana e carragena e cada uma foi usada em três diferentes concentrações (2, 4 e 6 %). As proporções de amidos e goma guar utilizadas para cada mistura binária e ternária encontram-se na Tabela 4. As mesmas concentrações foram utilizadas para misturas binárias com goma locusta (O+GL), goma xantana (O+GX) e goma carragena (O+GC) e misturas ternárias com goma locusta (MNO+GL), goma xantana (MNO+X) e goma carragena (MNO+GC), dessa forma, a única variável entre as misturas foi o tipo de goma utilizada.

Tabela 4 – Porcentagens de amido de mandioca nativo, amido de mandioca oxidado e goma guar utilizadas para elaboração de misturas binárias e ternárias.

Misturas binárias e ternárias	Amido nativo (%)	Amido oxidado (%)	Goma guar (%)
Mistura amido oxidado e goma guar (O+GG 2 %)	-	98	2
Mistura amido oxidado e goma guar (O+GG 4 %)	-	96	4
Mistura amido oxidado e goma guar (O+GG 6 %)	-	94	6
Mistura amido nativo, amido oxidado e goma guar (MNO+GG 2 %)	49	49	2
Mistura amido nativo, amido oxidado e goma guar (MNO+GG 4 %)	48	48	4
Mistura amido nativo, amido oxidado e goma guar (MNO+GG 6 %)	47	47	6

4.2.8 Preparo das misturas ternárias amido-goma com amido ácido modificado

O procedimento foi semelhante ao realizado no item 4.2.7, porém foram elaboradas somente misturas ternárias e a única goma utilizada foi a guar (2, 4 e 6 %). As proporções de amidos e goma guar utilizadas para as misturas ternárias encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 – Porcentagens de amido de mandioca nativo, amido de mandioca ácido modificado e goma guar utilizadas para elaboração de misturas e ternárias.

Misturas ternárias	Amido nativo (%)	Amido ácido modificado (%)	Goma guar (%)
Mistura amido nativo, amido ácido modificado e goma guar (MNA+GG 2 %)	49	49	2
Mistura amido nativo, amido ácido modificado e goma guar (MNA+GG 4 %)	48	48	4
Mistura amido nativo, amido ácido modificado e goma guar (MNA+GG 6 %)	47	47	6

4.2.9 Caracterização tecnológica dos amidos, misturas binárias e ternárias

Estabilidade a ciclos de congelamento-descongelamento

A determinação da sinérese foi realizada segundo a metodologia proposta por Wosiacki e Cereda (1985) e realizada por Takizawa et al. (2004) e Aplevicz e Demiate (2007). Suspensões de amido 8 % (p/p) (para misturas amido-goma foram utilizadas concentrações de 0,16 , 0,32 e 0,48 % de goma, com 8 % de sólidos totais) foram aquecidas durante 10 minutos após a gelatinização, em constante agitação manual. Em seguida as amostras foram armazenadas em sacos plásticos e congeladas durante 72 h em freezer (Metalfrio, São Paulo, SP, Brasil) a -18 °C. Após esse período foram descongeladas em estufa com circulação forçada de ar modelo TE-394/2 (TECNAL, Piracicaba, SP, Brasil) a 40°C/3 h. A perda de água foi medida gravimetricamente, e o processo de congelamento descongelamento foi repetido por três ciclos consecutivos. A quantidade de solução liberada foi expressa como porcentagem de perda de água a partir da massa de amido gelatinizado.

Propriedade de expansão

A determinação da expansão dos amidos e misturas foi realizada segundo metodologia descrita por Maeda e Cereda (2001) e Demiate et al. (2000). Doze gramas da amostra foram parcialmente gelatinizados em 10 mL de água destilada em ebulição. Após a homogeneização manual do amido, a massa foi dividida em três esferas com pesos iguais, então foram levadas a um forno elétrico modelo PRP AUT-2008 E (Progás, Caxias do Sul, RS, Brasil) pré-aquecido a 200 °C e assadas por 25 minutos. Ao final desse período, após resfriarem, as esferas expandidas foram pesadas e os volumes de cada biscoito foram determinados pelo método de deslocamento de sementes. Foram utilizadas sementes de alpiste e então, transbordamento e leitura volumétrica. O volume específico (expansão) foi expresso em mL.g⁻¹ e calculado pela relação entre o volume (mL) e o peso (g) de cada biscoito.

4.2.10 Caracterização das propriedades tecnológicas, térmicas, estruturais e cristalinas do polvilho azedo (PA), amido de mandioca nativo (N), amido oxidado (O), misturas binárias (MNO e O+GG 4 %) e mistura ternária (MNO+GG 4 %)

Propriedades de pasta

As propriedades de pasta foram determinadas de acordo com o método 61-02 da AACCC (1995) em um Analisador Rápido de Viscosidade (RVA-4 Series, Newport Scientific Pty, Ltd, Warriewood, NSW, Austrália). Suspensões 8 % (p/p) de amido (para misturas

amido-goma foram utilizadas concentrações de 0,32 % de goma e 7,68 % de amido) com 28 g peso total foram dispersas em água destilada. O equipamento foi programado para manutenção da temperatura a 50 °C por 2 minutos, aquecimento a 95 °C numa taxa de 6 °C/min, manutenção a 95 °C por 5 minutos e resfriamento até 50 °C a 6 °C/min. Com os viscoamilogramas que foram obtidos foi possível avaliar os seguintes parâmetros: temperatura de pasta, viscosidade mínima, viscosidade máxima, viscosidade final, *setback* ou retrogradação e quebra do grânulo intumescido.

Propriedades térmicas de gelatinização e retrogradação

As propriedades de gelatinização dos amidos e misturas foram analisadas utilizando um calorímetro exploratório diferencial (DSC Q-200, TA-Instruments, New, Castle, DE, USA) calibrado com padrão de índio puro (99,99%) e um cadinho de alumínio vazio foi utilizado como referência. Cada amostra foi misturada à água (proporção amido:água de 1:4) e deixada em repouso por 1 h para intumescimento dos grânulos de amido. Na sequência, foram inseridos com uma micropipeta 10-20 µL da suspensão em um cadinho de alumínio que posteriormente foi selado. As amostras foram, em seguida, aquecidas de 20 °C a 100 °C a 10 °C/min e as temperaturas de início, pico e final (T_o , T_p e T_c) juntamente com a entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}) foram quantificadas (BENINCA et al., 2013a). Após a realização da análise térmica os cadinhos contendo as amostras gelatinizadas foram congelados em freezer (Metalfrio, São Paulo, SP, Brasil) a -18 °C por 15 dias, sendo descongelados a cada 72 horas (1 h a temperatura ambiente) e em seguida congelados novamente. Após os 15 dias as amostras foram analisadas novamente para determinação das mudanças nas temperaturas T_o , T_p e T_c e para determinação da entalpia de retrogradação. Para o estudo da retrogradação a faixa de temperatura e a taxa de aquecimento foram definidas como 20-80 °C e 5 °C/min, respectivamente.

Solubilidade e poder de intumescimento

A solubilidade e o poder de intumescimento foram determinados pela metodologia descrita por Leach; McCowen e Schoch (1959). Prepararam-se suspensões 1,4 % (p/p) pesando-se 0,25 g (bs) da amostra em 18 g de água destilada (para misturas amido-goma foram utilizadas concentrações de 0,056 % de goma e 1,34 % de amido). As suspensões foram aquecidas à temperatura de 50, 60, 70, 80 e 90 °C em banho-maria Dubnoff com agitação pedular modelo TE-053(TECNAL, Piracicaba, SP, Brasil) durante 30 minutos. Ao final do tratamento térmico os tubos contendo as amostras foram secos e o peso da suspensão

foi completado exatamente para 20 g. Os tubos foram levados a centrifuga modelo Combate (CELM, São Caetano do Sul, SP, BR) a 2.000 rpm durante 10 minutos. Na sequência o sobrenadante foi colocado em placas de petri e seco em estufa com circulação forçada de ar modelo TE-394/2 (TECNAL, Piracicaba, SP, Brasil) a 60 °C/24 h para a quantificação. O resíduo úmido no fundo do tubo de centrífuga foi pesado em balança analítica. A solubilidade (%) foi dada como a razão do peso do sobrenadante seco pelo peso inicial do amido (base seca). O poder de intumescimento (g/g) foi calculado como razão do peso do resíduo úmido pelo peso inicial do amido (base seca).

Claridade de pasta

A claridade de pasta foi determinada segundo a metodologia descrita por Lawal (2004) onde suspensões de amido 1 % (p/p) (para misturas amido-goma foram utilizadas concentrações de 0,04 % de goma e 0,96 % de amido) foram aquecidas a 95 °C durante 30 minutos, a fim de promover a gelatinização completa dos grânulos. A transmitância (%T) foi medida em espectrofotômetro modelo EEQ-9005 (Edutec, Curitiba, PR, Brasil) a 650 nm após o resfriamento da suspensão a 20 °C.

Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

A análise de espectroscopia no infravermelho foi realizada visando identificar a modificação do amido de mandioca nativo e verificar as possíveis interações químicas que ocorrem durante o processo de gelatinização e retrogradação. As análises espectroscópicas para as amostras em pó foram realizadas segundo a metodologia descrita por Demiate et al. (2000). Foi utilizado um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) Shimadzu IR Prestige-21 (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan) com a faixa espectral 4.000 a 400 cm^{-1} . Para avaliação da retrogradação, suspensões 4 % (p/p) de amido foram aquecidas a 95 °C até gelatinização completa dos grânulos e na sequência foram produzidos filmes com as mesmas. Para preparo das amostras foram produzidas pastilhas com KBr na proporção de 100 mg de KBr e 2 mg de amostra (base seca) com o auxílio de prensa hidráulica manual. Quatro repetições (pastilhas) foram realizadas para cada amostra. Depois de obter os espectros, algumas transformações foram realizadas usando Software IRsolution v.1.4 (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan). Primeiramente a normalização dos espectros foi realizada para eliminar os efeitos devido a pequenas diferenças obtidas entre as massas das amostras utilizadas para preparar as pastilhas. Na sequência, foi feita a correção da linha de base, *smoothing* dos espectros (15 pontos de *smoothing*).

Difração de raios X

As amostras foram analisadas conforme efetuado por Zhan et al. (2012); Colman, Demiate e Schnitzler (2012) e Beninca et al. (2013a). Padrões de difração raios X foram obtidos utilizando um difratômetro de Raios-X modelo Ultima IV (Rigaku, Tokyo, Japão), utilizando radiação Cu ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$) e configurações de 40 kV e 20 mA. A goma guar também foi analisada. O índice de cristalinidade relativa (IC) foi definido como a razão entre a área da região cristalina e a área total composta pela área da região cristalina e a área da região amorfa, conforme a Equação 5.

$$IC(\%) = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100 \quad (5)$$

Onde: A_c = área cristalina;

A_a = área amorfa no difratograma.

4.2.11 Elaboração de pães de queijo

Foram elaboradas seis diferentes formulações de pães de queijo, alterando-se somente o tipo de amido utilizado (Tabela 6). A quantidade dos ingredientes utilizados foi baseada em Aplevicz e Demiate (2007).

Tabela 6 - Quantidade dos ingredientes utilizados nas formulações de pão de queijo.

Ingredientes	Formulação das massas					
	PA	N	O	MNO	O+GG 4 %	MNO+GG 4 %
Polvilho azedo (g)	200	-	-	-	-	-
Amido de mandioca nativo (g)	-	200	-	100	-	96
Amido de mandioca oxidado (g)	-	-	200	100	192	96
Goma guar (g)	-	-	-	-	8	8
Leite (g)	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5
Água (g)	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5
Óleo (g)	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5
Sal (g)	3	3	3	3	3	3
Ovo (g)	68,75	68,75	68,75	68,75	68,75	68,75
Queijo (g)	100	100	100	100	100	100

Inicialmente foi feito o escaldamento do amido/mistura com água fervente. Em seguida foram adicionados o leite, o óleo, o sal, e o queijo e a massa foi homogeneizada manualmente por aproximadamente 1 minuto. O ovo foi adicionado à massa quando a mesma já estava fria e a mistura foi homogeneizada por mais um minuto. Os pães de queijo foram colocados em forminhas, sendo que, em cada forminha foram pesados 40 g da massa. Por fim, os mesmos foram assados por 15 minutos em forno elétrico modelo PRP AUT-2008 E (Progás, Caxias do Sul, RS, Brasil) a 200 °C.

4.2.12 Avaliação do envelhecimento dos pães de queijo

Avaliação da textura (dureza)

A análise de textura foi realizada em texturômetro TA.XTPlus (Stable Micro Systems, Surrey, UK) usando um probe de 36mm (P36R); velocidade pré-teste 1,0 mm.s⁻¹, velocidade teste 5,0 mm.s⁻¹ e velocidade pós-teste 5,0 mm.s⁻¹ e deformação de 40 % (STABLE MICRO SYSTEMS, 1997). O parâmetro avaliado foi o de dureza. A dureza (g) foi avaliada em miolos dos pães de queijo (2 centímetros de espessura) em diferentes tempos: 2, 8, 24 e 30 horas após o assamento a fim de identificar o envelhecimento dos mesmos. Para avaliar o envelhecimento dos pães, os mesmos foram armazenados em sacos plásticos à temperatura ambiente a fim de evitar que grandes trocas de umidade afetassem os resultados. Foram feitas seis repetições para cada ensaio.

Avaliação do teor de umidade dos miolos

A porcentagem de umidade foi determinada por secagem em estufa a 105 °C conforme metodologia da AOAC (2000). Os miolos dos pães de queijos foram avaliados em diferentes tempos: 2, 8, 24 e 30 h após o assamento.

4.2.13 Análise estatística

Todas as análises foram realizadas em triplicata e os dados foram apresentados como média ± desvio padrão. A normalidade dos dados experimentais foi verificada pelo teste de Shapiro-Wilk ($p > 0,05$ foi considerado normal) e para os dados que não seguiram uma distribuição normal a transformação Box-Cox foi utilizada (dados não mostrados). Na sequência os dados normais foram avaliados quanto à homogeneidade de variâncias por meio do teste de Brown-Forsythe ($p > 0,05$ foi considerado homogêneo). Os dados normais e homogêneos foram avaliados pela análise de variância (ANOVA) complementada com teste de comparação de médias de Fisher LSD. Um valor de $p < 0,05$ foi considerado significativo.

As correlações das variáveis liberação de água nos 3 ciclos de congelamento-descongelamento e entalpia de retrogradação (DSC) e também entre o teor de umidade dos miolos de pães de queijo 24 h e 30 h após o assamento e dureza dos miolos de pães de queijo 24 h e 30 h após o assamento foram analisadas pelo método de Pearson visto que os dados apresentaram uma distribuição normal (GRANATO, CALADO; JARVIS, 2014). A análise estatística foi realizada utilizando o software STATISTICA v. 7.0 (Statsoft, São Caetano do Sil, SP, Brasil).

Na análise de FTIR foi realizada a Análise de Componentes Principais (PCA) para encontrar a similaridade entre as amostras, baseada na presença de grupos funcionais. A análise foi implementada no software Pirouette v. 4.0 (Infometrix[®], Bothell, WA, USA). A PCA foi conduzida em dois diferentes conjuntos de dados. No primeiro, com as amostras em pó, a análise foi realizada de 700 a 2000 cm^{-1} e o segundo com as amostras retrogradadas de 800 a 1100 cm^{-1} , onde em ambos os conjuntos de dados todas as respostas dos espectros foram centrados na média e submetidas a 1ª derivada. A sugestão de localização para as amostras após a PCA foi dada através de um gráfico bidimensional.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CONCENTRAÇÃO DE CARBOXILAS E CARBONILAS NO AMIDO OXIDADO

O reagente hipoclorito de sódio (2 %) oxidou as hidroxilas livres dos monômeros de glucose do amido de mandioca nativo e resultou na formação de carbonilas e carboxilas. As porcentagens de carbonilas e carboxilas obtidas para a amostra O foram de 0,16 e 0,73 %, respectivamente, enquanto que, na amostra N não houve a presença destes grupos. O valor mais elevado de carboxilas sugere que as carbonilas formadas foram rapidamente convertidas em carboxilas, portanto, nenhuma quantidade substancial de carbonilas foi acumulada durante o período de reação (SANGSEETHONG; TERMVEJSAYANON; SRIROTH, 2010).

Garrido et al. (2014) também oxidaram o amido de mandioca nativo com hipoclorito de sódio 2 %, pH 9,5 e tempo de reação 50 minutos, mas obtiveram um teor carboxilas menor (0,44 %) do que o encontrado no presente trabalho. Sangseethong, Termvejsayanon e Sriroth (2010) utilizaram hipoclorito de sódio 3 % e diferentes tempos de reação (30, 60, 120 e 300 minutos) para oxidação do amido de mandioca nativo e obtiveram 0,1 % de carbonilas (independentemente do tempo de reação) e os teores de carboxilas variaram de 0,38 a 0,68 %, dependendo do tempo de reação utilizado.

Em outro estudo, Sangseethong, Lertphanich e Sriroth (2009) avaliaram não só a influência do tempo de reação (30, 60, 120 e 300 minutos) na oxidação do amido de mandioca, mas também do pH (8, 9, 10 e 11) e verificaram que apesar do tempo de reação não interferir no teor de carbonilas o pH teve influência, sendo que o maior teor (0,25 %) ocorreu utilizando-se um pH mais baixo (8) e a porcentagem de carbonilas foi diminuindo conforme aumentava-se o pH.

Com relação às carboxilas, os maiores teores (0,69 a 0,75 %, dependendo do tempo de reação) foram obtidos utilizando-se um pH alcalino (8 e 9), com redução da porcentagem carboxilas quando um pH de 10 ou 11 foi empregado. Dessa forma, pode-se dizer que vários fatores como concentração do reagente, tempo de reação e pH podem interferir na reação de oxidação e que menores valores de pH proporcionam maiores teores de carboxilas. Assim, como no presente trabalho o pH utilizado foi de 7,5, o conteúdo de carboxilas encontrado foi elevado.

5.2 TEOR DE UMIDADE E PODER REDUTOR DOS AMIDOS

O teor de umidade e o poder redutor das amostras PA, N, O e A estão apresentadas na Tabela 7. O método de poder redutor consiste na redução do cianeto férrico

em cianeto ferroso pelo amido. Os íons férricos em excesso reduzem o iodeto e o iodo formado é titulado com uma solução padronizada de tiosulfato (INTERNATIONAL STARCH INSTITUTE, 2014).

Tabela 7 - Teor de umidade e poder redutor das amostras PA, N, O e A.

Amostra	Umidade (%)	Poder redutor (mgCu.100g ⁻¹)
PA	12,21±0,08 ^d	7,73±0,02 ^c
N	15,04±0,02 ^c	2,91±0,14 ^d
O	14,01±0,01 ^b	44,25±0,83 ^a
A	17,29±0,12 ^a	9,31±0,88 ^b
p (Brown-Forsythe)**	0,33	0,63
p (Anova)**	<0,001	<0,001

* PA: polvilho azedo, N: amido de mandioca nativo, O: amido de mandioca oxidado, A: amido de mandioca ácido modificado.

** Valores de probabilidade obtidos segundo o teste de Brown-Forsythe para homogeneidade de variâncias e ANOVA fator único para diferença significativa.

*** Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa de acordo com o teste de Fisher LSD (p<0,05).

A porcentagem de umidade variou significativamente entre as amostras estudadas (p<0,05), porém todos os resultados ficaram em conformidade com a Resolução RDC nº 263 de 22 de setembro de 2005 da ANVISA que estabelece um valor máximo de 18% de umidade para amido de mandioca (BRASIL, 2005). Os teores de umidade podem ter variado entre as amostras devido às condições de armazenamento, visto que o amido é higroscópico e absorve ou perde umidade rapidamente. Os valores de umidade foram utilizados para posterior cálculo da massa em base seca do amido.

A amostra O apresentou o maior valor de poder redutor (44,25 mgCu.100g⁻¹) quando comparada com as amostras PA (7,73 mgCu.100g⁻¹), N (2,91 mgCu.100g⁻¹) e A (9,31 mgCu.100g⁻¹). Valores semelhantes foram obtidos por Takizawa et al. (2004) e Silva et al. (2008) para amido de mandioca modificado com permanganato de sódio (0,1 mol.L⁻¹) e ácido láctico (1 %) e por Aplevicz e Demiate (2007) para amido de mandioca oxidado com peróxido de hidrogênio (1,25 %). O poder redutor determina a quantidade de cadeias redutoras provenientes do processo de modificação (APLEVICZ; DEMIATE, 2007). De acordo com Takizawa et al. (2004) os polímeros de glucose são fragmentados com o tratamento oxidativo, diminuindo a massa molar e expondo os terminais redutores que são facilmente oxidados à ácidos carboxílicos.

Como os valores de poder redutor das amostras PA e A foram significativamente menores que a amostra O ($p < 0,05$), pode-se dizer que, apesar das cadeias das amostras PA e A serem hidrolisadas, pode-se dizer que a degradação das moléculas de glucose constituintes do amido não foi tão intensa quando comparadas à amostra O. Aplevicz e Demiate (2007) obtiveram um poder redutor de $25,37 \text{ mgCu.100g}^{-1}$ para o polvilho azedo. Silva et al. (2006) avaliaram amidos de milho ácidos modificados de diferentes marcas comerciais e obtiveram poderes redutores de $5,84 \text{ mgCu.100g}^{-1}$, $22,43 \text{ mgCu.100g}^{-1}$ e $2,80 \text{ mgCu.100g}^{-1}$ dependendo da marca analisada.

5.3 VISCOSIDADE APARENTE DAS GOMAS

As medidas de viscosidade aparente das gomas guar, locusta, xantana e carragena obtidas em diferentes temperaturas (25, 45 e 65 °C) e variando a taxa de cisalhamento, estão apresentadas na Figura 9.

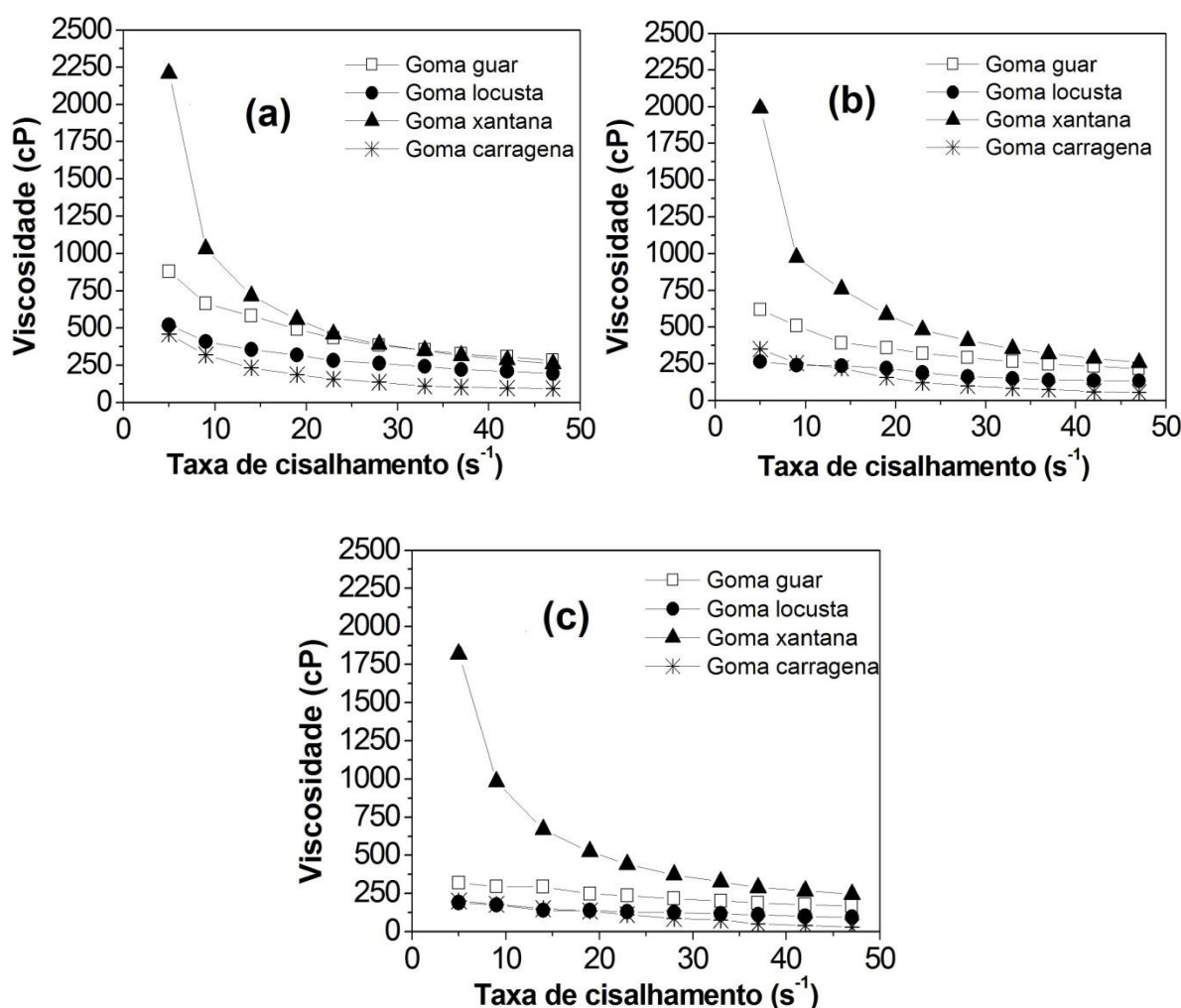


Figura 9 – Viscosidade aparente das gomas guar, locusta, xantana e carragena medida em diferentes temperaturas: (a) 25 °C, (b) 45 °C (c) 65 °C.

Pode-se observar que todas as gomas tiveram um comportamento pseudoplástico uma vez que a viscosidade aparente diminuiu com o aumento da taxa de cisalhamento. De acordo com Toneli, Murr e Park (2005) a maior parte dos fluidos classificados como não-newtonianos possuem comportamento pseudoplástico. Para Vida e Bezerra (2000) este comportamento pseudoplástico deve-se à modificação na estrutura das cadeias das gomas conforme se aumenta a taxa de cisalhamento. Essas cadeias tendem a se alinhar paralelamente às linhas de corrente, diminuindo o escoamento e consequentemente a viscosidade.

Na temperatura de 25 °C, como pode ser visto na Figura 9 (a), a goma xantana possui uma maior viscosidade do que a goma guar quando uma baixa taxa de cisalhamento é aplicada, porém, com o aumento da taxa de cisalhamento as viscosidades das duas gomas se igualaram. A goma locusta e a carragena apresentaram menores valores de viscosidade em relação às gomas guar e xantana, sendo a carragena a que apresentou os menores valores. Como observado na Figura 9 (b) e (c), com o aumento da temperatura ocorreu uma redução nas viscosidades de todas as gomas analisadas (redução de 44 %, 20 %, 6,25 % e 47 % para as gomas guar, locusta, xantana, e carragena respectivamente, em uma taxa de cisalhamento de 5 s⁻¹), sendo a goma xantana a menos dependente da temperatura, ou seja, a sua viscosidade não foi muito alterada com o aumento da mesma. Resultados semelhantes para a goma xantana foram obtidos por Marcotte, Hoshahili e Ramaswamy (2001).

Casas, Mohedano e Ochoa (2000) e Srichamroen (2007) evidenciaram que a goma guar possui um comportamento pseudoplástico e que a viscosidade aparente desta goma diminui com o aumento da temperatura. Hernández et al. (2001) constataram o mesmo comportamento para as gomas locusta e carragena. De acordo com Brandão, Esperidião e Druzian (2010) o aumento da temperatura faz com que ocorra uma perda de água ao redor da molécula do polímero, dessa forma, as cadeias das gomas sofrem uma transição de conformação e passam de uma estrutura rígida e ordenada para espirais desordenados e aleatórios, especialmente quando aquecidas acima do ponto de fusão, aumentando a flexibilidade da cadeia e consequentemente reduzindo a viscosidade das gomas.

Nas temperaturas de 45 e 65 °C as gomas apresentaram comportamentos semelhantes aos observados na temperatura de 25 °C, ou seja, a goma xantana apresentou os maiores valores de viscosidade, seguida pela goma guar que, em taxas de cisalhamentos mais elevadas (30 a 50 s⁻¹) apresentou viscosidades bem próximas às obtidas para a goma xantana, e as gomas locusta e carragena apresentaram as menores viscosidades. De acordo com BeMiller (2011) tanto a goma guar quanto a goma xantana produzem soluções de elevada viscosidade por serem gomas de elevadas massas molares.

Zhang, Zhou e Hui (2005) relataram que apesar das gomas guar e locusta serem ambas galactomananas, a diferença de viscosidade pode ter ocorrido devido à diferença na razão manose:galactose. Quando a goma guar é dispersa em água, a cadeia lateral de galactose interage com as moléculas de água, causando um agrupamento intermolecular das cadeias da goma guar, aumentando a viscosidade da solução (ZHANG; ZHOU; HUI, 2005), dessa forma, como a goma locusta possui menor quantidade de moléculas de galactose sua viscosidade é menor.

5.4 CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DOS AMIDOS, MISTURAS BINÁRIAS E TERNÁRIAS

5.4.1 Estabilidade a ciclos de congelamento-descongelamento e propriedade de expansão

Misturas binárias e ternárias utilizando diferentes gomas (guar, locusta, xantana e carragena) em diferentes concentrações (2, 4 e 6 %) foram feitas a fim de identificar a melhor mistura amido-goma com propriedade de expansão e baixa retrogradação. Os resultados obtidos para as amostras PA, N e O e para as misturas binárias e ternárias estão apresentados na Tabela 8. A porcentagem de perda de água aumentou a cada ciclo de congelamento-descongelamento para todas as amostras analisadas. Esse aumento é comum, visto que, a ação de congelar-descongelar causa uma separação de fases na pasta de amido, uma rica e outra deficiente em amido, e a cada ciclo de congelamento-descongelamento ocorrerá um aumento da concentração de moléculas de amilopectina retrogradadas na fase aquosa rica em amido, aumentando a perda de água (YUAN; THOMPSON, 1998; MATSUGUMA et al., 2009).

A liberação de água das pastas da amostra N foi significativamente menor do que para as pastas da amostra O nos três ciclos de congelamento-descongelamento ($p < 0,05$) (Tabela 8). Outros estudos já haviam mostrado a maior liberação de água em pastas de amido oxidado. Aplevicz e Demiate (2007) avaliaram a perda de água (%) em três ciclos de congelamento-descongelamento das pastas de polvilho azedo, amido de mandioca nativo e amido oxidado com peróxido de hidrogênio (1,25 %) e verificaram que este último apresentou a maior liberação de água dentre todas as amostras analisadas. Resultados semelhantes, utilizando o reagente peróxido de hidrogênio (1,25 %), foram obtidos por Shirai et al. (2007) e Matsuguma et al. (2009) ao oxidarem amidos de diferentes fontes botânicas (batata, mandioca e mandioquinha) e amido de mandioquinha-salsa respectivamente.

Tabela 8 – Sinérese após três ciclos de congelamento-descongelamento e propriedade de expansão das amostras PA, N, O, MNO e misturas binárias e ternárias amido-goma.

(continua)				
Amostras	Perda de água (%)			Expansão (mL.g ⁻¹)
	1º ciclo	2º ciclo	3º ciclo	
PA	27,83±0,42 ^b	40,88±0,49 ^b	45,84±0,67 ^b	10,64±0,12 ^h
N	9,70±0,85 ^g	19,08±0,46 ^{de}	30,33±0,21 ^d	3,98±0,21 ⁱ
O	18,36±0,47 ^c	22,59±0,38 ^c	33,56±0,45 ^c	12,75±0,14 ^{bc}
MNO	14,71±0,28 ^d	17,50±0,40 ^{fg}	28,55±0,30 ^e	14,10±0,47 ^a
O+GG 2%	11,09±0,73 ^f	16,87±0,81 ^g	21,65±0,98 ⁱ	11,32±0,14 ^f
O+GL 2%	15,36±0,70 ^d	18,25±0,72 ^{ef}	25,08±0,56 ^g	11,14±0,05 ^{fg}
O+GX 2%	18,29±0,57 ^c	20,52±0,23 ^d	27,77±0,38 ^{ef}	10,70±0,13 ^h
O+GC 2%	52,90±0,64 ^a	62,04±3,63 ^a	68,22±1,64 ^a	10,89±0,04 ^{gh}
MNO+GG 2%	10,71±1,28 ^f	13,98±0,71 ⁱ	19,77±0,42 ^j	12,89±0,10 ^b
MNO +GL 2%	12,41±0,42 ^e	14,92±0,45 ^h	23,34±0,62 ^h	12,48±0,27 ^{cd}
MNO+GX 2%	14,14±0,61 ^d	16,89±1,29 ^g	26,79±0,45 ^f	12,02±0,06 ^e
MNO+GC 2%	50,64±2,31 ^a	60,96±1,88 ^a	65,62±2,42 ^a	12,39±0,07 ^d
p (Brown-Forsythe)**	0,27	0,55	0,32	0,08
p (Anova)**	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
PA	27,83±0,42 ^b	40,88±0,49 ^b	45,84±0,67 ^b	10,64±0,12 ^c
N	9,70±0,85 ^e	19,08±0,46 ^d	30,33±0,21 ^d	3,98±0,21 ⁱ
O	18,36±0,47 ^c	22,59±0,38 ^c	33,56±0,45 ^c	12,75±0,14 ^b
MNO	14,71±0,28 ^d	17,50±0,40 ^{de}	28,55±0,30 ^e	14,10±0,47 ^a
O+GG 4 %	5,95±0,62 ^h	9,39±0,61 ^g	10,95±0,80 ⁱ	9,71±0,07 ^{ef}
O+GL 4 %	8,57±0,79 ^f	11,33±0,60 ^f	18,10±0,50 ^h	9,45±0,14 ^f
O+GX 4 %	13,42±1,00 ^d	19,19±0,61 ^d	26,67±0,70 ^f	8,06±0,03 ^h
O+GC 4 %	59,09±3,66 ^a	68,16±0,38 ^a	70,58±3,53 ^a	7,92±0,24 ^h

Tabela 8 – Sinérese após três ciclos de congelamento-descongelamento e propriedade de expansão das amostras PA, N, O, MNO e misturas binárias e ternárias amido-goma.

Amostras	Perda de água (%)			(conclusão)
	Expansão (mL.g ⁻¹)			
	1º ciclo	2º ciclo	3º ciclo	
MNO+GG 4 %	4,87±0,14 ⁱ	7,79±0,68 ^h	11,00±0,81 ⁱ	10,23±0,22 ^d
MNO+GL 4 %	7,18±0,41 ^g	9,67±0,61 ^g	18,35±0,50 ^h	10,09±0,14 ^{de}
MNO+GX 4 %	10,40±1,16 ^f	16,68±0,45 ^e	22,55±0,47 ^g	8,67±0,30 ^g
MNO+GC 4 %	57,34±1,62 ^a	65,10±2,82 ^a	67,24±0,73 ^a	8,19±0,39 ^h
p (Brown-Forsythe)**	0,72	0,06	0,70	0,55
p (Anova)**	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
PA	27,83±0,42 ^b	40,88±0,49 ^b	45,84±0,67 ^b	10,64±0,12 ^b
N	9,70±0,85 ^e	19,08±0,46 ^e	30,33±0,21 ^d	3,98±0,21 ^h
O	18,36±0,47 ^c	22,59±0,38 ^c	33,56±0,45 ^c	12,75±0,14 ^a
MNO	14,71±0,28 ^{cd}	17,50±0,40 ^f	28,55±0,30 ^{de}	14,10±0,47 ^a
O+GG 6 %	4,71±0,92 ^g	7,75±0,53 ^h	7,96±0,90 ^h	5,61±0,06 ^e
O+GL 6 %	6,27±0,61 ^f	10,26±0,38 ^g	15,83±0,83 ^g	4,96±0,05 ^f
O+GX 6 %	16,44±1,37 ^{cd}	20,71±0,67 ^d	27,68±0,50 ^e	4,89±0,11 ^f
O+GC 6 %	64,77±1,06 ^a	71,89±0,60 ^a	74,26±0,96 ^a	4,31±0,24 ^g
MNO+GG 6 %	2,29±1,02 ^h	5,12±0,56 ⁱ	8,05±0,10 ^h	6,41±0,18 ^c
MNO +GL 6 %	4,71±0,96 ^g	7,82±0,50 ^h	16,14±0,66 ^g	6,11±0,14 ^{cd}
MNO+GX 6 %	13,14±0,55 ^d	17,28±0,87 ^f	23,75±1,22 ^f	5,81±0,02 ^{de}
MNO+GC 6 %	62,36±4,46 ^a	67,88±0,66 ^a	70,68±1,63 ^a	4,81±0,06 ^f
p (Brown-Forsythe)**	0,07	0,16	0,26	0,05
p (Anova)**	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001

* PA: polvilho azedo, N: amido de mandioca nativo, O: amido de mandioca oxidado, MNO: mistura de amido de mandioca nativo e amido de mandioca oxidado.

** Valores de probabilidade obtidos segundo o teste de Brown-Forsythe para homogeneidade de variâncias e ANOVA fator único para diferença significativa.

*** Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa de acordo com o teste de Fisher LSD (p<0,05).

Bushra et al. (2013) utilizaram o reagente hipoclorito de sódio (5 %) para oxidação do amido de feijão e verificaram uma maior sinérese da pasta de amido oxidado após cinco ciclos de congelamento-descongelamento quando comparada à de amido nativo. A fragmentação das cadeias constituintes do amido durante a oxidação, com consequente redução da massa molecular do amido, pode ser a causa da elevada sinérese de pastas de amido oxidado, independentemente da sua fonte botânica, devido à reassociação molecular (APLEVICZ; DEMIATE, 2007; TAKIZAWA et al., 2004). De acordo com Liu et al. (2014) a oxidação causa redução da massa molecular do amido fazendo com que a viscosidade da pasta do amido oxidado seja muito baixa, dessa forma, o amido oxidado não consegue produzir uma pasta firme após o congelamento e, como consequência, ocorre uma elevada liberação de água no processo de congelamento-descongelamento.

As pastas da amostra PA também apresentaram maior perda de água (27,83, 40,88 e 45,84 % no 1º, 2º e 3º ciclo de congelamento-descongelamento, respectivamente) quando comparadas com as da amostra N (9,70, 19,08 e 30,33 %), e essa perda foi ainda maior do que para as pastas da amostra O (18,36, 22,59 e 33,56 %). Aplevicz e Demiate (2007) avaliaram a sinérese de pastas de polvilho azedo de diferentes marcas comerciais e evidenciaram que a mesma variou de 18 a 68 % no 1º ciclo de congelamento-descongelamento, de 45 a 72 % no 2º ciclo e de 47 a 73% no 3º ciclo dependendo da marca analisada.

Com relação à mistura binária desenvolvida (MNO), as pastas da mesma tiveram uma menor porcentagem de perda de água no 2º e 3º ciclo de congelamento-descongelamento quando comparadas com as pastas das amostras PA, N e O ($p < 0,05$). Quando se trata de mistura de dois componentes espera-se que a mesma possua um comportamento intermediário ao de seus componentes individuais, porém, não foi o que ocorreu no presente trabalho (Tabela 8). Dessa forma, tendo como base a teoria estabelecida por Yo, Zhang e Ding (2003) e Puncha-arnon et al. (2008), pode-se dizer que a amostra MNO apresentou um efeito não-aditivo para a propriedade de liberação de água, ou seja, a amostra N e a amostra O interagiram entre si e a liberação de água foi menor do que para cada amostra por si só (N e O).

As misturas binárias e ternárias com gomas mostraram comportamentos distintos dependendo do tipo e concentração de goma utilizada. As pastas das misturas binárias (O+GG, O+GL e O+GX) e as ternárias (MNO+GG, MNO+GL e MNO+GX) tiveram uma liberação de água significativamente menor ou não diferiram significativamente das pastas das amostras O e MNO respectivamente ($p < 0,05$), nos três ciclos de congelamento-descongelamento, independentemente da concentração de goma utilizada (2, 4 e 6 %). Por

outro lado, as pastas das misturas O+GC e MNO+GC tiveram valores de sinérese significativamente maiores ($p < 0,05$) do que as pastas das amostras O e MNO (sendo também mais elevados do que os encontrados para as amostras PA, N e O) (Tabela 8). É importante ressaltar que as concentrações de goma utilizadas (2, 4 e 6 %) são em relação a 100 % de sólidos. Como na análise de estabilidade a ciclos de congelamento-descongelamento são feitas suspensões de amido 8 % as concentrações de goma utilizadas equivalem a 0,16, 0,32 e 0,48 %.

Analisando a Tabela 8, pode-se perceber que a goma guar foi a mais eficiente em reduzir a sinérese tanto das pastas da amostra O quanto das pastas da amostra MNO e esta sinérese foi menor quanto maior a concentração de goma utilizada. Na concentração de goma 2 % as pastas da mistura ternária MNO+GG 2 % apresentaram menor liberação de água no 2º e 3º ciclo de congelamento-descongelamento em relação às pastas da mistura binária O+GG 2 %. Nas concentrações de 4 e 6 % de goma guar as pastas da mistura ternária também apresentaram menor porcentagem de perda de água no 1º e 2º ciclo de congelamento-descongelamento, porém no 3º ciclo não ocorreu diferença significativa entre as pastas das misturas O+GG (2 %, 4 % e 6 %) e MNO+GG (2 %, 4 % e 6 %). Dessa forma, pode-se dizer que a presença do amido de mandioca nativo nas misturas influencia na liberação de água das pastas de amido, sendo que, no geral, as pastas das misturas MNO e MNO+GG (2, 4 e 6 %) possuíram menor liberação de água que as pastas de O e O+GG (2, 4 e 6 %).

A goma guar atua como um ligante de água nas suspensões aquosas contendo amido, privando a amilose e amilopectina de usarem esta água para recristalização e prevenindo a retrogradação do amido mesmo depois de sucessivos ciclos de congelamento-descongelamento (LEE et al., 2002). Sudhakar, Singhal e Kulkarni (1996) relataram que a goma guar pode interagir com a amilose lixiviada dos grânulos de amido após a gelatinização, através de ligações de hidrogênio, dificultando a aproximação das cadeias de amilose e consequentemente, reduzindo a retrogradação. Além disso, como evidenciado na Figura 9 a goma guar possui uma viscosidade elevada, maior do que a goma locusta e carragena, sendo considerada uma goma de elevada massa molar (MUDGIL; BARAK; KHATKAR, 2011). BeMiller (2011) afirmou que a goma guar é um polissacarídeo de alta massa molar produzindo soluções altamente viscosas. Dessa forma, pode-se dizer que as moléculas de goma guar contribuem para reduzir a reassociação entre as moléculas de amilose e amilopectina. Funami et al. (2005b) evidenciaram que polímeros de massas molares elevadas são mais eficientes em reduzir a sinérese de pastas de amido quando comparados à polímeros de baixo peso molecular.

Assim como a goma guar, a goma locusta em concentração elevada (6 %) reduziu mais efetivamente a sinérese das pastas do que nas concentrações de 2 e 4 %, porém as misturas binárias e ternárias com goma locusta (O+GL e MNO+GL) mostraram uma liberação de água significativamente maior que as misturas contendo goma guar ($p < 0,05$) (Tabela 8). Assim como as misturas MNO+GG (2, 4 e 6 %), as misturas ternárias MNO+GL (2, 4 e 6 %) tiveram menor liberação de água em comparação com as misturas binárias O+GL (2, 4 e 6 %). O fato da goma locusta não ser tão eficaz na redução da sinérese quanto a goma guar apesar das duas serem galactomananas, já havia sido relatado por Sprenger (1990), Sudhakar, Singhal e Kulkarni (1996) e Funami et al. (2005a) que justificaram este comportamento pela diferença na quantidade de moléculas de galactose ramificadas à cadeia principal de manose, causando diferenças na flexibilidade molecular, ou seja, como a goma locusta possui menor quantidade de galactose sua atuação nos sítios de cristalização para inibir a reassociação das cadeias é limitada e uma maior quantidade de água é liberada nos sucessivos ciclos de congelamento-descongelamento.

Como observado na Tabela 8 a goma xantana, apesar de reduzir a sinérese das pastas de amido, teve um efeito menos pronunciado quando comparada com as gomas guar e locusta. As menores porcentagens de liberação de água para as pastas das amostras O+GX e MNO+GX foram obtidas utilizando a concentração de 4 % de goma xantana (0,32 % de goma considerando-se 8 % de sólidos totais), ou seja, resultados diferentes daqueles encontrados para as misturas contendo goma guar e locusta, onde a concentração de 6 % de goma era a mais eficiente na redução da sinérese. Lee et al. (2002) avaliaram a estabilidade a ciclos de congelamento-descongelamento de pastas de amido batata doce adicionadas de polissacarídeos e evidenciaram que a goma xantana na concentração 0,3 % (7 % sólidos totais) reduziu a sinérese da pasta mais eficazmente do que a goma na concentração 0,6 % (7 % sólidos totais). Os autores relataram que isto ocorreu porque na concentração de 0,6 % a interação amido-goma xantana foi excessiva resultando em um efeito negativo na sinérese e ocorrendo maior liberação de água.

Pongsawatmanit e Srijunthongsiri (2008) relataram que a adição de goma xantana (0,25 e 0,5 %, com 5% de sólidos totais) em amido de mandioca proporcionou uma redução da sinérese das pastas após congelamento a $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 20 horas e descongelamento à $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 horas em sete repetidos ciclos de congelamento-descongelamento. O mesmo foi por evidenciado Sae-kang e Supphantharika (2006) e Muadklay e Charoenrein (2008) após utilizarem goma xantana nas concentrações 0,3-0,6 % e 0,25-0,5 %, respectivamente, em pastas de amido de mandioca. Heyman et al. (2014) estudaram a estabilidade a ciclos de

congelamento-descongelamento de uma mistura de amido de milho ceroso e goma xantana (0,4 % de goma em 5 % de sólidos totais) e evidenciaram uma redução de 80 % da sinérese da pasta após 56 dias de armazenamento a 7 °C. Comparando o efeito da goma xantana e guar em pastas de amido.

Levando-se em consideração os estudos presentes na literatura e o fato da goma xantana possuir elevada massa molar (BEMILLER, 2011) e uma elevada viscosidade (Figura 9), esperava-se que a adição da mesma aumentasse a viscosidade das pastas de amido e, conseqüentemente, esperava-se que as pastas que tivessem a adição dessa goma liberassem menos água em comparação com as pastas com a adição das outras gomas, porém não foi o que ocorreu no presente trabalho (Tabela 8). A maior sinérese das pastas das misturas O+GX (2, 4 e 6 %) e MNO+GX (2, 4 e 6 %) quando comparadas com as pastas das misturas O+GG (2, 4 e 6 %) e O+GL (2, 4 e 6 %) e MNO+GG (2, 4 e 6 %), e MNO+GL (2, 4 e 6 %) pode ser explicada pelo fato das gomas guar e locusta serem neutras, enquanto a goma xantana é uma goma aniônica.

Dessa forma, como o amido oxidado possui cargas negativas devido à ionização dos grupos carboxílicos, deve ocorrer uma repulsão entre os grupos carboxílicos do amido oxidado e as moléculas aniônicas da goma xantana por possuírem cargas de mesmo sinal. Essa repulsão causa uma redução da viscosidade da pasta, ocorrendo também, uma discreta separação de fases entre o amido e a goma xantana, o que pode ter causado uma maior porcentagem de liberação de água das pastas de amido com adição de goma xantana em comparação daquelas adicionadas de goma guar e locusta. Como já mencionado, amidos que possuem uma baixa viscosidade da pasta não conseguem produzir uma pasta firme após o congelamento, e como consequência, ocorre a liberação de água durante o processo de congelamento-descongelamento (LIU et al., 2014).

Chaisawang e Supphantharika (2006) estudaram as propriedades de pasta de amido de mandioca nativo e aniônico adicionados de goma xantana e constataram que a adição de goma xantana em amido de mandioca aniônico causou uma redução da viscosidade de pico (avaliada em RVA). Isto ocorreu devido às forças repulsivas existentes entre os grupos fosfatos aniônicos nos grânulos de amido de mandioca e as cargas negativas das moléculas de goma xantana. Shi e BeMiller (2002) e Cai et al. (2011) encontraram resultados semelhantes para as propriedades de pasta da mistura amido de batata e goma xantana, isto porque, o amido de batata também possui grupos fosfatos carregados negativamente em sua cadeia.

Como já mencionado anteriormente, a goma carragena, ao contrário das outras gomas estudadas, teve um efeito adverso na sinérese das pastas das amostras O e MNO, ou seja, ao

invés de reduzir a liberação de água das pastas ela causou um aumento significativo na porcentagem de perda de água ($p < 0,05$), sendo que, quanto maior a concentração de goma utilizada maior foi esta porcentagem, tanto para as misturas binárias (O+GC) quanto para as misturas ternárias (MNO+GC) (Tabela 8). Lee et al. (2002) já haviam relatado esse efeito adverso da goma carragena na liberação de água de pastas de amidos. Os autores avaliaram o efeito de diversas gomas (0,6 % de goma em 7 % de sólidos totais) em amido de batata doce e constataram que a carragena, ao invés de reduzir a sinérese das pastas (como fizeram as outras gomas), aumentou a mesma, ou seja, o amido de batata doce nativo liberou 71,3 % após três ciclos de congelamento-descongelamento e esse valor passou para 82,2 % após a adição da goma carragena.

A κ -carragena existe em uma solução como espirais aleatórios e possui viscosidade muito baixa em altas temperaturas. No resfriamento, uma rede polimérica tridimensional com hélices duplas se forma, causando uma junção das cadeias do polímero, ou seja, o resfriamento causa a agregação das cadeias e um gel rígido é formado. Dessa forma, durante o congelamento um gel rígido é formado, porém, no descongelamento a estrutura do gel é perdida e a solução possui uma viscosidade extremamente baixa o que pode levar à elevada sinérese (LEE et al., 2002). Além disso, por ela ser uma goma aniônica assim como a goma xanatana, quando é adicionada à pastas contendo o amido oxidado ocorre um efeito repulsivo entre as moléculas, tornando a viscosidade das pastas ainda mais baixa e deixando as mesmas propensas a sinérese durante os ciclos de congelamento-descongelamento.

Uma característica valorizada pelo setor alimentício é a propriedade de expansão dos produtos panificados, e quando se trata de amidos expansíveis, o polvilho azedo é o mais conhecido em território brasileiro (DEMIATE et al., 2000). Marcon et al. (2007) relataram que a fermentação e a secagem ao sol utilizadas para a fabricação do polvilho azedo proporcionam a ele uma maior expansão quando comparado com o amido de mandioca nativo. O mesmo foi evidenciado no presente trabalho. Observando a Tabela 8, a amostra PA teve uma expansão (volume específico) de $10,64 \text{ mL.g}^{-1}$, enquanto que o valor encontrado para a amostra N foi de $3,98 \text{ mL.g}^{-1}$. Demiate et al. (2000) encontraram valores de expansão de $10,0 \text{ mL.g}^{-1}$ e $3,20 \text{ mL.g}^{-1}$ para o polvilho azedo e amido de mandioca nativo, respectivamente, enquanto que os valores obtidos por Marcon et al. (2009) foram de $10,7 \text{ mL.g}^{-1}$ para o polvilho azedo e de $2,41 \text{ mL.g}^{-1}$ para o amido de mandioca nativo.

Alvarado et al. (2013) avaliaram a propriedade de expansão (mL.g^{-1}) de amidos de mandioca de diferentes genótipos submetidos a diferentes tratamentos: amido de mandioca não fermentado seco em estufa a 40°C por 24h (NO), amido de mandioca não fermentado e

seco ao sol por 12 h (NS), amido de mandioca fermentado a 35 °C por 30 dias e seco em estufa a 40 °C por 24h (FO) e amido de mandioca fermentado a 35 °C por 30 dias e seco ao sol por 12 h (FS) e verificaram que os amidos NO tiveram valores de expansão que variaram de 1,40 a 2,21 mL.g⁻¹ dependendo do genótipo utilizado, a expansão dos amidos NS variou de 1,76 a 3,72 mL.g⁻¹ enquanto que a expansão dos amidos FO e FS variaram de 1,40 a 2,51 mL.g⁻¹ e 3,05 a 8,58 mL.g⁻¹ respectivamente. Esses resultados comprovam que a propriedade de expansão do polvilho azedo é obtida com a junção da fermentação e da secagem ao sol e que as técnicas por si só não melhoram a propriedade de expansão do amido de mandioca nativo.

Com relação à amostra O, como apresentado na Tabela 8, a mesma teve uma maior propriedade de expansão (12,75 mL.g⁻¹) quando comparado com a amostra PA (10,64 mL.g⁻¹) e amostra N (3,98 mL.g⁻¹). Valores semelhantes foram obtidos por Dias et al. (2011) ao oxidarem o amido de mandioca nativo com hipoclorito de sódio (0,5 % e 1 %), Aplevicz e Demiate (2007) após oxidação do amido de mandioca com peróxido de hidrogênio (1,25 %) e Vatanasuchart et al. (2005) ao utilizarem ácido láctico (1%) e diferentes irradiações UV para oxidar o amido de mandioca nativo. Em contrapartida, amidos de outras fontes botânicas oxidados não possuem expansão tão elevada. Tavares et al. (2010) ao oxidarem o amido de arroz (cultivar Firmeza) com ácido láctico e peróxido de hidrogênio obtiveram valores de expansão que variaram de 1,55 a 2,08 mL.g⁻¹ dependendo das concentrações de reagentes utilizadas. Tethool, Jading e Santoso (2012) utilizaram o hipoclorito de sódio (3%) e exposição à irradiação UV para oxidar o amido de sagu e obtiveram valores que variaram de 7,35 a 7,38 mL.g⁻¹ dependendo do tempo de exposição à radiação UV. Isto comprova que o amido de mandioca possui características únicas, o que faz com que ele seja muito utilizado para fabricação de produtos panificados.

Demiate et al. (2000), Dias et al. (2007) e Dias et al. (2011) relataram que a elevada expansão do amido oxidado pode ser devido à presença de carboxilas. Para Bertolini et al. (2001) e Vatanasuchart et al. (2005) os amidos modificados possuem baixa viscosidade devido à despolimerização das cadeias do amido e isto facilita a sua expansão. Misturar o amido de mandioca nativo juntamente com o amido de mandioca oxidado causou um aumento na propriedade de expansão, fazendo com que a amostra MNO tivesse o maior valor dentre todas as amostras analisadas (Tabela 8). Assim como para a análise de estabilidade a ciclos de congelamento-descongelamento a amostra MNO teve um efeito não-aditivo na propriedade de expansão, ou seja, a amostra N interagiu com a amostra O e proporcionou à mistura MNO uma propriedade de expansão mais elevada do que para cada amido por si só.

De Acordo com Garcia e Leonel (2005) a propriedade de expansão pode ser definida como pequena, média ou grande dependendo do valor obtido para o volume específico. A propriedade de expansão é considerada pequena quando o valor de volume específico é menor do que $5,0 \text{ mL.g}^{-1}$, média de $5\text{-}10 \text{ mL.g}^{-1}$ e grande maior que 10 mL.g^{-1} . Dessa forma, a amostra N analisada no presente trabalho pôde ser classificada como de baixa expansão e as amostras PA, O e MNO puderam ser classificados como de elevada expansão.

Observando-se a Tabela 8 pode-se perceber que a adição de goma afetou a propriedade de expansão das amostras O e MNO. Em geral, todas as gomas adicionadas reduziram a expansão e quanto maior a concentração de goma utilizada maior foi essa redução. Na concentração 2 % de goma, apesar de haver diferença significativa para a propriedade de expansão entre as amostras estudadas, os valores de expansão foram semelhantes entre as misturas binárias variando somente o tipo de goma (O+GG, O+GL, O+GX, O+GC) e entre as misturas ternárias variando somente o tipo de goma (MNO+GG, MNO+GL, MNO+GX, MNO+GC). Os valores de expansão para as misturas binárias com gomas na concentração 2 % variaram de $10,70$ a $11,32 \text{ mL.g}^{-1}$ dependendo do tipo de goma utilizada, e para as misturas ternárias de $12,02$ a $12,89 \text{ mL.g}^{-1}$, sendo, dessa forma, consideradas misturas com elevada expansão.

Na concentração de 4 % de goma, as misturas O+GG 4 %, O+GL 4 %, O+GX 4 %, O+GC 4 %, MNO+GX 4 %, MNO+GC 4 % foram consideradas de média expansão (valores variaram de $7,92$ a $9,71 \text{ mL.g}^{-1}$) enquanto que, somente as misturas MNO+GG 4% e MNO+GL 4% continuaram tendo elevada expansão ($>10 \text{ mL.g}^{-1}$) mesmo com o aumento da concentração de goma de 2 % para 4 % (Tabela 8). Na concentração de 6 %, as misturas binárias e ternárias contendo goma guar e locusta tiveram maior propriedade de expansão quando comparadas com as misturas contendo goma xantana e carragena, porém, nesta concentração de 6 % de goma, independentemente da goma utilizada, a expansão das amostras O e MNO foi afetada, com os valores variando de $4,31$ a $5,61 \text{ mL.g}^{-1}$ para as misturas binárias com goma e de $4,81$ a $6,41 \text{ mL.g}^{-1}$ para as misturas ternárias com goma, ou seja, valores significativamente menores do que os encontrados para o PA ($10,64 \text{ mL.g}^{-1}$), O ($12,75 \text{ mL.g}^{-1}$) e MNO ($14,10 \text{ mL.g}^{-1}$).

Dessa forma, pode-se dizer que na concentração 2 % todas as gomas podem ser utilizadas em conjunto com o amido sem grandes alterações na propriedade de expansão do mesmo, na concentração de 4 %, as gomas mais indicadas são a guar e a locusta e as misturas amido-goma com concentração de 6 % de goma, não são indicadas para utilização em produtos panificados devido aos baixos valores de expansão obtidos para estas.

Wang, Jin e Yuan (2007) obtiveram resultados semelhantes ao do presente trabalho ao desenvolverem extrusados a partir de misturas amido-goma utilizando o amido de milho e diferentes concentrações de goma guar (2, 5 e 10 %), pois, após analisarem a expansão dos extrusados perceberam que a adição de goma afetou a expansão, sendo esta menor quanto maior a concentração da goma. Os valores de expansão obtidos foram de 8,42 para o amido de milho sem adição de goma, 6,95 para a mistura com 2 % de goma, 6,02 com 4 % de goma e 5,74 com 10 % de goma. Os autores relataram que esta alteração ocorre provavelmente devido a mudanças na viscosidade o que influencia a expansão dos amidos.

Em contrapartida, Brennan et al. (2008) desenvolveram cereais matinais extrusados utilizando a farinha de trigo, griz de milho e farelo de aveia e goma guar e verificaram que a adição da goma guar não afetou significativamente os produtos desenvolvidos. Na Figura 10 pode ser observado as diferenças de expansão existentes entre as amostras PA, N, O e MNO e nas Figuras 11, 12 e 13 as diferenças de expansão existentes entre as misturas binárias e ternárias com 2, 4 e 6 % de goma, respectivamente.

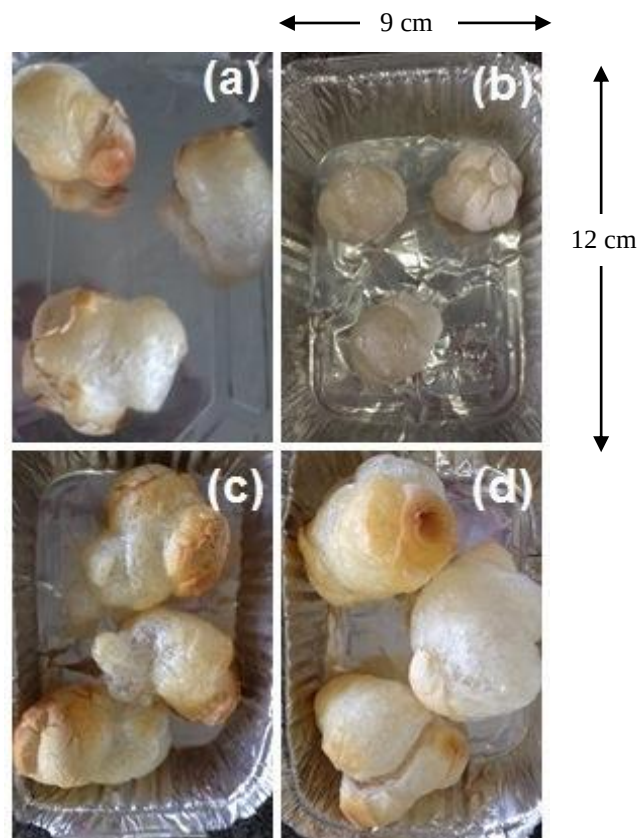


Figura 10 - Propriedade de expansão das amostras (a) PA (b) N (c) O (d) MNO.

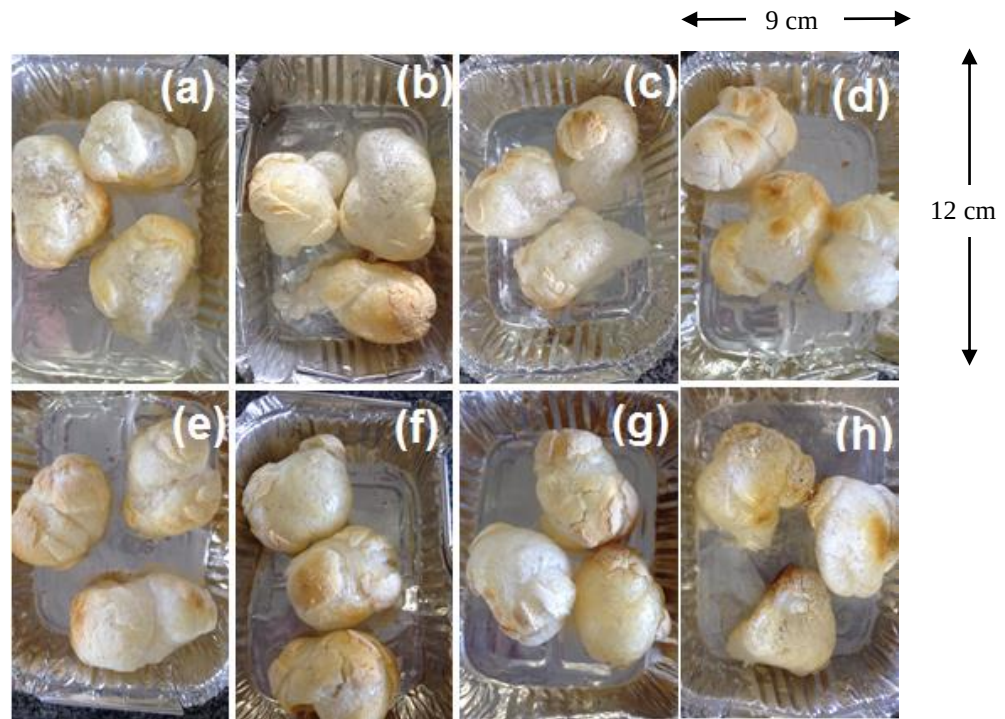


Figura 11 - Propriedade de expansão das misturas (a) O+GG 2 % (b) O+GL 2 % (c) O+GX 2 % (d) O+GC 2 % (e) MNO+GG 2 % (f) MNO+GL 2 % (g) MNO+GX 2 % (h) MNO+GC 2 %.

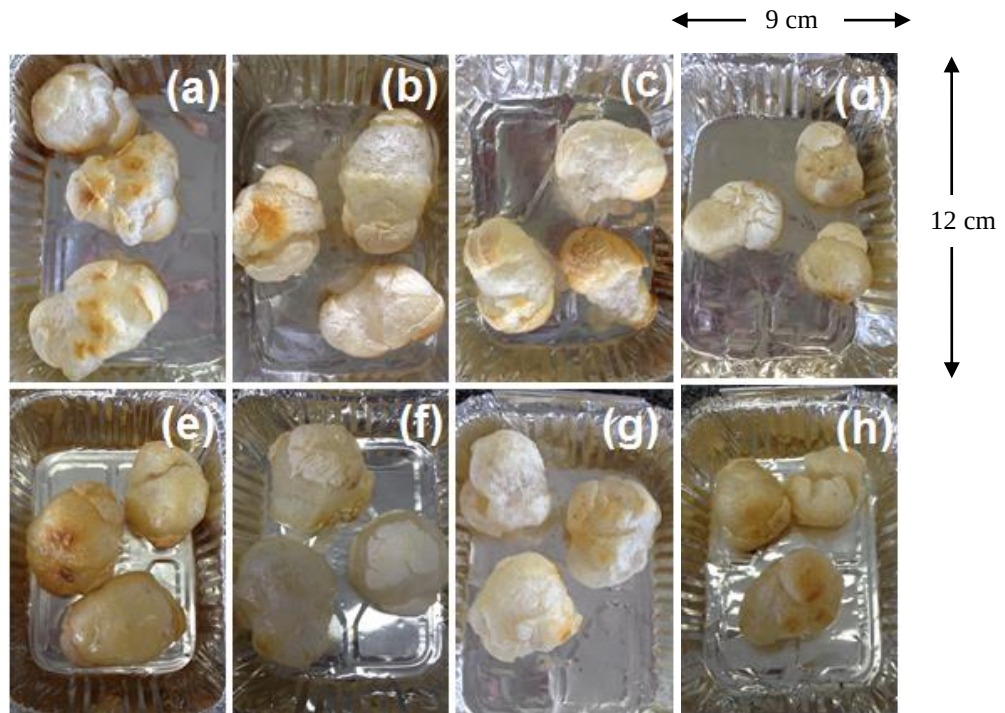


Figura 12 - Propriedade de expansão das misturas (a) O+GG 4 % (b) O+GL 4 % (c) O+GX 4 % (d) O+GC 4 % (e) MNO+GG 4 % (f) MNO+GL 4 % (g) MNO+GX 4 % (h) MNO+GC 4 %.

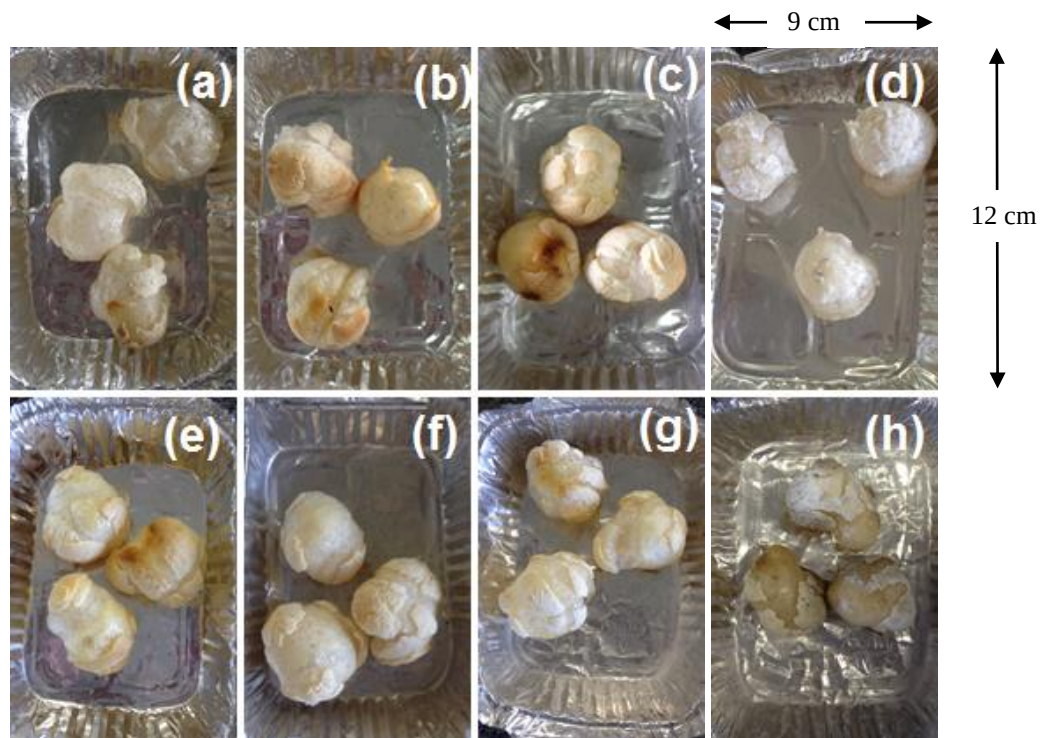


Figura 13 - Propriedade de expansão das misturas (a) O+GG 6 % (b) O+GL 6 % (c) O+GX 6 % (d) O+GC 6 % (e) MNO+GG 6 % (f) MNO+GL 6 % (g) MNO+GX 6 % (h) MNO+GC 6 %.

Analisando de maneira geral os resultados obtidos, pode-se dizer que as misturas binárias e ternárias com goma guar (O+GG e MNO+GG) tiveram uma menor liberação de água nos três ciclos de congelamento-descongelamento e possuíram a melhor propriedade de expansão em comparação com as misturas desenvolvidas com as outras gomas (locusta, xantana e carragena). Dessa forma, as misturas ternárias com amido ácido modificado foram desenvolvidas utilizando-se somente a goma guar (concentração 2, 4 e 6 %). Os resultados obtidos para a estabilidade a ciclos de congelamento-descongelamento e propriedade de expansão das amostras PA, N e A, da mistura binária MNA e das misturas ternárias MNA+GG 2 %, MNA+GG 4 % e MNA+GG 6 % estão apresentados na Tabela 9.

Em comparação com as pastas das amostras PA e N, a pasta da amostra A apresentou uma liberação de água significativamente maior nos três ciclos de congelamento-descongelamento ($p < 0,05$). A elevada sinérese do amido ácido modificado em comparação com o nativo foi observada Thys et al. (2013) para amido de pinhão ácido modificado com HCl ($3,2 \text{ mol.L}^{-1}$). Amaya-Llano et al. (2008) desenvolveram iogurtes utilizando o amido de milho nativo e amido ácido modificado como substituintes de gordura e constataram que os iogurtes formulados com o amido modificado mostraram um aumento da porcentagem de

sinérese quando comparados com os formulados com o amido nativo. O amido ácido modificado possui uma viscosidade baixa e capacidade de gelificação, formando um gel rígido no resfriamento (ZAMBRANO; CAMARGO, 2001), esse gel tona-se uma pasta fluida no descongelamento, tendo, dessa forma, uma elevada liberação de água.

Tabela 9 - Sinérese após três ciclos de congelamento-descongelamento e propriedade de expansão das amostras PA, N, A, MNA e misturas ternárias amido-goma.

Amostras	Perda de água (%)			Expansão (mL.g ⁻¹)
	1º ciclo	2º ciclo	3º ciclo	
PA	27,83±0,42 ^b	40,88±2,49 ^b	45,84±0,67 ^b	10,64±0,12 ^a
N	9,70±0,85 ^f	19,08±0,46 ^f	30,33±0,21 ^d	3,98±0,21 ^b
A	43,71±1,33 ^a	48,57±3,68 ^a	52,42±3,55 ^a	2,30±0,06 ^g
MNA	26,15±1,46 ^c	32,94±0,82 ^c	40,62±0,63 ^c	3,21±0,06 ^c
MNA+GG 2 %	15,91±0,79 ^d	24,98±0,31 ^d	28,49±1,31 ^e	2,97±0,14 ^d
MNA +GG 4 %	12,70±0,52 ^e	21,02±0,84 ^e	26,30±0,79 ^f	2,69±0,07 ^e
MNA+GG 6 %	12,10±0,52 ^e	20,32±0,53 ^e	24,44±0,52 ^g	2,42±0,06 ^f
p (Brown-Forsythe)**	0,36	0,39	0,32	0,71
p (Anova)**	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001

* PA: polvilho azedo, N: amido de mandioca nativo, A: amido de mandioca ácido modificado, MNA: mistura de amido de mandioca nativo e amido de mandioca ácido modificado.

** Valores de probabilidade obtidos segundo o teste de Brown-Forsythe para homogeneidade de variâncias e ANOVA fator único para diferença significativa.

*** Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa de acordo com o teste de Fisher LSD (p<0,05).

Misturar o amido de mandioca nativo juntamente com o amido de mandioca ácido modificado (amostra MNA) proporcionou uma redução de 40, 32 e 22 % da sinérese das pastas de amido A no 1º, 2º e 3º ciclo de congelamento-descongelamento, respectivamente (Tabela 9). A amostra MNA, ao contrário da amostra MNO, teve um efeito aditivo na propriedade de liberação de água, ou seja, a amostra N e a amostra A não interagiram entre si e os valores de perda de água foram nada mais do que o esperado, sendo intermediários aos obtidos para as amostras N e A.

A goma guar foi capaz de reduzir a sinérese da pasta da amostra MNA nas três concentrações utilizadas (Tabela 9). O aumento da concentração de goma de 2 % para 4 % reduziu significativamente a liberação de água das nos três ciclos de congelamento-

descongelamento, porém o aumento da concentração de goma de 4 % para 6 % não causou uma redução significativa da sinérese no 1º e 2º ciclo ($p < 0,05$). Apesar da goma guar reduzir a sinérese das pastas da amostra MNA, a porcentagem de liberação de água das misturas MNA+GG (2, 4 e 6 %) foi bem maior comparando-se com os resultados obtidos para as misturas MNO+GG (2, 4 e 6 %) (Tabela 8), por exemplo, enquanto as pastas da mistura MNA+GG 4 % tiveram uma perda de água de 12,70, 21,02 e 26,30 % no 1º, 2º e 3º ciclo, respectivamente, e as pastas da mistura MNO+GG 4 % perderam 4,87, 7,79 e 11,00 % de água.

Com relação à propriedade de expansão, a modificação ácida causou uma redução da mesma, ou seja, a amostra N teve uma expansão de $3,98 \text{ mL.g}^{-1}$, enquanto o valor obtido para a amostra A foi de $2,30 \text{ mL.g}^{-1}$. A amostra MNA apresentou um valor de propriedade de expansão intermediário ($3,21 \text{ mL.g}^{-1}$) ao das amostras N ($3,98 \text{ mL.g}^{-1}$) e A ($2,30 \text{ mL.g}^{-1}$), sendo a soma da contribuição de cada componente da mistura (N e A), portanto não ocorreu uma interação entre as amostras N e A, tendo a amostra MNA um efeito aditivo na propriedade de expansão. A adição da goma guar teve um efeito negativo na propriedade de expansão da amostra MNA, sendo esta menor quanto maior a concentração da goma utilizada. Dessa forma, a amostra N, assim como a amostra A e todas as misturas contendo este amido modificado (MNA, MNA+GG 2 %, MNA+GG 4 % e MNA+GG 6 %) foram considerados amidos de baixa expansão, não sendo viáveis para serem utilizados para fabricação de produtos panificados em substituição do polvilho azedo (expansão de $10,64 \text{ mL.g}^{-1}$).

Plata-Oviedo e Camargo (1998) verificaram que modificações ácidas do amido de mandioca com diferentes reagentes (ácido acético 2 %, ácido láctico 2 % e mistura de ácido acético e ácido láctico 0,3 %) e posterior secagem em estufa proporcionaram ao amido uma baixa propriedade de expansão com os valores variando de 3,0 a $3,3 \text{ mL.g}^{-1}$ dependendo do reagente utilizado. A baixa propriedade de expansão do amido ácido modificado também foi verificada por Silva et al. (2006). A Figura 14 mostra as diferenças de expansão existente entre a amostra A e misturas MNA, MNA+GG 2 %, MNA+GG 4 % e MNA+GG 6 %.

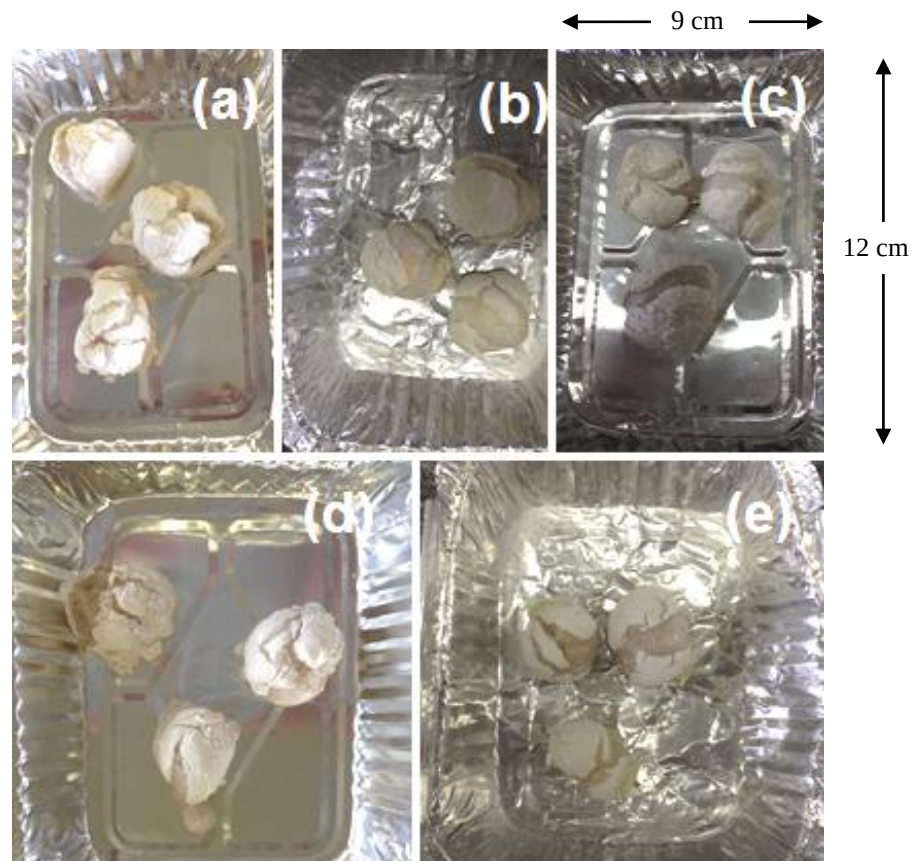


Figura 14 - Propriedade de expansão dos amidos e misturas (a) A (b) MNA (c) MNA+GG 2 % (d) MNA+GG 4 % (e) MNA+GG 6 %.

Para dar continuidade ao trabalho, escolheram-se as misturas binárias e ternárias com melhores resultados quanto à propriedade de expansão e estabilidade a ciclos de congelamento-descongelamento. Como evidenciado na Tabela 9, a mistura binária MNA e as misturas ternárias MNA+GG (2, 4 e 6 %) não revelaram bons resultados tanto para a liberação de água quanto para a propriedade de expansão, não sendo, portanto, adequadas para serem utilizadas para fabricação de produtos panificados livres de glúten (pães de queijo e biscoitos de polvilho). As misturas feitas com o amido oxidado tiveram melhores resultados quando comparadas com as misturas feitas com o amido ácido modificado e, como comentado anteriormente, a goma guar foi a goma que mais reduziu a sinérese e menos afetou a propriedade de expansão dos amidos quando comparada com as outras gomas testadas (Tabela 8).

Quanto à concentração da goma guar, a 4 % proporcionou os melhores resultados, pois a goma na concentração 2% apesar de proporcionar às misturas bons resultados quanto à propriedade de expansão, não teve um efeito muito pronunciado na redução da sinérese e em contrapartida a concentração de 6% foi a que mais reduziu a liberação de água das pastas,

porém, nesta concentração a propriedade de expansão foi desfavorecida (Tabela 8). Para simplificar os resultados, a Tabela 10 mostra os resultados para porcentagem de sinérese e propriedade de expansão das amostras PA, N, O, MNO, O+GG 4 % e MNO+GG 4 %.

Tabela 10 - Sinérese após três ciclos de congelamento-descongelamento e propriedade de expansão das amostras PA, N, O, MNO, O+GG 4 % e MNO+GG 4 %.

Amostras	Perda de água (%)			Expansão (mL.g ⁻¹)
	1º ciclo	2º ciclo	3º ciclo	
PA	27,83±0,42 ^a	40,88±2,49 ^a	45,84±0,67 ^a	10,64±0,12 ^c
N	9,70±0,85 ^d	19,08±0,46 ^c	30,33±0,21 ^c	3,98±0,21 ^e
O	18,36±0,47 ^b	22,59±0,38 ^b	33,56±0,45 ^b	12,75±0,14 ^b
MNO	14,71±0,28 ^c	17,50±0,40 ^c	28,55±0,30 ^d	14,10±0,47 ^a
O+GG 4 %	5,95±0,62 ^e	9,39±0,61 ^d	10,95±0,80 ^e	9,71±0,07 ^d
MNO +GG 4 %	4,87±0,14 ^f	7,79±0,68 ^e	11,00±0,81 ^e	10,23±0,22 ^c
p (Brown-Forsythe)**	0,49	0,12	0,22	0,24
p (Anova)**	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001

* PA: polvilho azedo, N: amido de mandioca nativo, O: amido de mandioca oxidado, MNO: mistura de amido de mandioca nativo e amido de mandioca oxidado, O+GG 4 %: mistura binária de amido de mandioca oxidado e goma guar, MNO+GG 4 %: mistura ternária de amido de mandioca nativo, amido de mandioca oxidado e goma guar.

** Valores de probabilidade obtidos segundo o teste de Brown-Forsythe para homogeneidade de variâncias e ANOVA fator único para diferença significativa.

*** Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa de acordo com o teste de Fisher LSD (p<0,05).

Os resultados confirmam que a adição da goma guar (4 %) proporcionou às pastas de amido uma porcentagem de perda de água significativamente menor do que para as amostras sem adição de goma (PA, N, O e MNO) nos três ciclos de congelamento-descongelamento. Quanto à propriedade de expansão, apesar da goma reduzir a mesma significativamente, a amostra MNO+GG 4 % apresentou um valor de expansão semelhante ao encontrado para a amostra PA, não havendo diferença significativa entre estas amostras (p<0,05), e tanto a amostra MNO+GG 4 % quanto a O+GG 4 % tiveram uma propriedade de expansão significativamente maior do que a amostra N (p<0,05), comprovando o potencial de expansão das misturas desenvolvidas. Dessa forma, no restante do trabalho, somente as amostras PA, N e O e misturas MNO, O+GG 4 % e MNO+GG 4 % foram caracterizadas.

5.5 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS, TÉRMICAS, ESTRUTURAIS E CRISTALINAS DO POLVILHO AZEDO (PA), AMIDO DE MANDIOCA NATIVO (N), AMIDO DE MANDIOCA OXIDADO (O), MISTURAS BINÁRIAS (MNO, O+GG 4%) E MISTURA TERNÁRIA (MNO+GG 4%).

5.5.1 Propriedades de pasta

Os resultados de RVA estão apresentados na Figura 15 e Tabela 11. A oxidação (amostra O) provocou uma redução significativa na viscosidade mínima, viscosidade de pico e viscosidade final da amostra N e baixas viscosidades de pasta também foram obtidas para a amostra PA. Resultados semelhantes para o amido oxidado foram obtidos por Kuakpetton e Wang (2001), Beninca et al. (2013a) e Lacerda et al. (2014) após oxidação (com hipoclorito de sódio 2 %) de amido de milho, mandioca e abacate respectivamente. A redução destas viscosidades pode ser atribuída à degradação das cadeias de amido causada pela oxidação, com consequente redução da massa molar (KUAKPETTON; WANG, 2001). Com relação ao polvilho azedo, Aplevicz e Demiate (2007), Demiate e Kotovicz (2011) e Franco, Cabral e Tavares (2002) também observaram uma redução das viscosidades em comparação com o amido de mandioca nativo decorrente da danificação dos grânulos de amido causada pelos ácidos orgânicos (ácido lático, acético, propiônico e butírico) produzidos durante a fermentação.

A mistura de amidos (amostra MNO) proporcionou um aumento significativo da viscosidade de pico quando comparada às amostras N e O puras, porém os valores de viscosidade mínima e a viscosidade final da mesma ficaram inferiores aos da amostra N. De acordo com a teoria estabelecida por Yo, Zhang e Ding (2003) e Puncha-Arnon et al. (2008) para que a mistura fosse considerada aditiva, as viscosidades mínima e final deveriam ser intermediárias às das amostras N e O, ou seja, próximas a 622 cP e 1111cP, respectivamente, porém, os valores encontrado foram superiores (1057,67 cP e 1542 cP, respectivamente). Dessa forma, tanto os valores de viscosidade de pico, quanto os de viscosidade mínima e final não foram a soma da contribuição de cada amido separadamente (N e O) comprovando o efeito não-aditivo da mistura binária MNO nas viscosidades da pasta.

Tabela 11 – Propriedades da pasta das amostras PA, N, O, MNO, O+GG 4 % e MNO+GG 4 %.

Amostras	Temperatura de empastamento /°C	Viscosidade mínima/cP	Viscosidade de Pico/Cp	Retrogradação/ Cp	Quebra/cP	Viscosidade Final/cP
PA	68,67±0,30 ^a	166,00±2,64 ^e	2414,33±4,04 ^f	155,33±3,05 ^d	2248,33±2,31 ^f	321,33±1,15 ^e
N	66,37±0,30 ^b	1106,00±1,73 ^b	3677,33±2,52 ^d	917,33±2,31 ^a	2571,33±2,08 ^e	2023,33±2,89 ^a
O	64,73±0,05 ^d	104,00±2,00 ^f	2482,00±3,00 ^e	38,00±1,00 ^f	2378,00±2,00 ^d	142,00±1,00 ^f
MNO	66,25±0,05 ^{bc}	1057,67±2,08 ^c	6322,33±3,78 ^c	484,33±1,53 ^c	5264,67±2,52 ^c	1542,00±2,64 ^c
O+GG 4 %	64,35±0,21 ^e	334,00±3,00 ^d	6863,00±3,00 ^b	71,00±2,00 ^e	6529,00±4,00 ^b	405,00±2,64 ^d
MNO+GG 4 %	65,95±0,01 ^c	1418,33±2,08 ^a	8206,00±2,00 ^a	529,33±1,53 ^b	6787,67±3,05 ^a	1947,67±2,52 ^b
p (Brown-Forsythe)**	0,32	0,39	0,10	0,19	0,13	0,24
p (Anova)**	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001

* PA: polvilho azedo, N: amido de mandioca nativo, O: amido de mandioca oxidado, MNO: mistura de amido de mandioca nativo e amido de mandioca oxidado, O+GG 4 %: mistura binária de amido de mandioca oxidado e goma guar, MNO+GG 4 %: mistura ternária de amido de mandioca nativo, amido de mandioca oxidado e goma guar.

** Valores de probabilidade obtidos segundo o teste de Brown-Forsythe para homogeneidade de variâncias e ANOVA fator único para diferença significativa.

*** Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa de acordo com o teste de Fisher LSD (p<0,05).

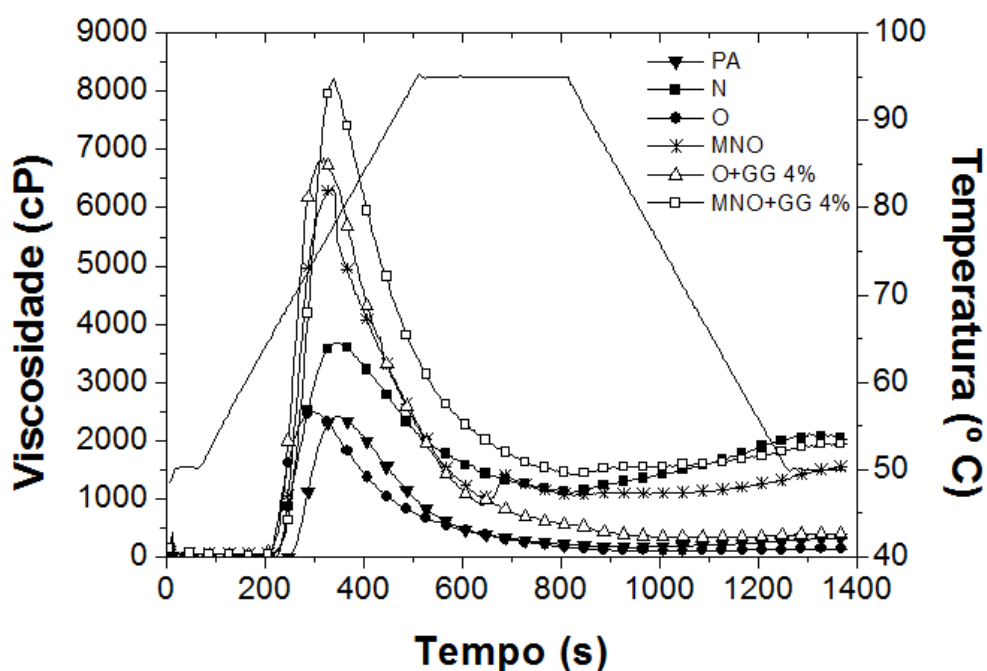


Figura 15 – Curvas RVA para o polvilho azedo (PA), amido de mandioca nativo (N), amido de mandioca oxidado (O), mistura de amido de mandioca nativo e amido de mandioca oxidado (MNO), mistura de amido de mandioca oxidado e goma guar 4 % (O+GG 4 %) e mistura de amido de mandioca nativo, amido de mandioca oxidado e goma guar 4 % (MNO+GG 4 %).

Puncha-arnon et al. (2008) verificaram o efeito não-aditivo da mistura de amido de biri e amido arroz (50:50), uma vez que as viscosidades de pasta ficaram entre os valores encontrados para cada amido por si só, porém tiveram mais proximidade com os valores do amido arroz. O efeito não-aditivo para as viscosidades de pasta também foi evidenciado por Novelo-Cen e Betancur-Ancona (2005) (em misturas de amido de mandioca e amido de feijão), Lin et al. (2013) (em misturas de amido de batata e amido de milho ceroso) e Waterschoot et al. 2014 (em misturas de amido de batata e amido de arroz ceroso). De acordo e Zhang et al. (2011) o aumento de viscosidade causado pelo efeito não-aditivo de misturas pode ocorrer devido à interação entre as moléculas lixiviadas e os grânulos intumescidos dos amidos que compõe a mistura.

A adição da goma guar 4 %, equivalente a 0,32 % de goma em uma suspensão de 8 % de sólidos totais, provocou um aumento das viscosidades das amostras MNO+GG 4 % e O+GG 4 % em comparação com as amostras MNO e O respectivamente. Além disso, as viscosidades dessas misturas com goma foram significativamente maiores do que para as amostras PA e N (Tabela 11). Como já evidenciado e comentado anteriormente a goma guar tem uma elevada viscosidade aparente sendo capaz de aumentar a viscosidade das suspensões em que é adicionada. A mistura ternária MNO+GG 4% apresentou a maior viscosidade

mínima e viscosidade de pico dentre todas as amostras analisadas, porém teve uma viscosidade final significativamente menor que o amido N.

Chaisawang e Supphantharika (2006) constataram um aumento da viscosidade de pico e viscosidade final das pastas de amido de mandioca catiônico após adição de goma guar (0,35 % de goma em uma suspensão com 6 % de sólidos). O aumento das viscosidades também foi observado por Huang (2009) ao adicionar goma guar (0,50 % de goma em uma suspensão com 8 % de sólidos) ao amido de batata e inhame. Rosell, Yokayama e Shoemaker (2011) avaliaram o efeito da adição de goma guar (massa molar $2,67 \times 10^7$), goma xantana (massa molar $3,61 \times 10^6$) e HPMC (massa molar $4,22 \times 10^5$) nas pastas de amido de arroz e evidenciaram que a adição das gomas guar e xantana proporcionaram um aumento da viscosidade de pico da pasta, enquanto a goma HPMC não teve um efeito significativo na mesma, concluindo que o aumento da viscosidade de suspensões depende do peso molecular de cada das goma. Os autores ainda relataram que a goma de guar foi o hidrocolóide que mais afetou as propriedades de pasta durante o aquecimento, indicando provavelmente uma forte interação entre a galactomanana e as moléculas de amido.

Na ausência de hidrocolóides o amido forma redes micelares através da associação das moléculas de amilose e amilopectina que controlam o processo de intumescimento durante o aquecimento. No processo de gelatinização a dispersão do amido consiste em uma fase contínua formada por moléculas de amilose lixiviadas e moléculas de amilopectina de baixo peso molecular e uma fase dispersa formada pelos grânulos de amido intumescidos (ALLONCLE; DOUBLIER, 1991). Quando os hidrocolóides são misturados ao amido, as moléculas de amilose lixiviadas e de amilopectina de baixo peso molecular (fase dispersa) interagem com os hidrocolóides (fase contínua) durante a gelatinização e formam diferentes redes estruturais que resultam em alterações nas propriedades de pasta dependendo do tipo e concentração do hidrocolóide adicionado (SHI; BEMILLER, 2002).

De acordo com Rosell, Yokayama e Shoemaker (2011) o aumento na viscosidade mínima, de pico e final das pastas de amido-goma deve-se ao aumento da viscosidade da fase contínua ocupada pelo hidrocolóide durante o intumescimento dos grânulos de amido. Para Liu, Eskin e Cui (2003) e Weber et al. (2009) os hidrocolóides podem ter uma forte interação com as moléculas de amilose lixiviadas dos grânulos de amido, causando um aumento da viscosidade de pico. Pongsawatmanit et al. (2006) relataram que quando as gomas se dissolvem na fase contínua, além de causarem um aumento da viscosidade, conseguem reduzir a reassociação das moléculas de amido, diminuindo a sinérese das pastas.

Como observado na Tabela 11, a temperatura de empastamento da amostra O (64,73 °C), foi significativamente menor do que a da amostra N (66,37 °C), enquanto que a amostra PA (68,67 °C) teve uma temperatura de empastamento significativamente maior que esta última. Resultados semelhantes para o amido de mandioca oxidado foram obtidos por Shirai et al. (2007). Lawal (2004) constatou que o amido de Taioba oxidado com hipoclorito de sódio possuiu uma temperatura de empastamento de 70 °C, enquanto que o valor encontrado para amido nativo foi de 76 °C. Xiao et al. (2012) evidenciaram que a temperatura de empastamento do amido de arroz nativo diminuiu de 79,2 °C para 72,6 °C após oxidação do amido de arroz com hipoclorito de sódio (2,5 %). O decréscimo da temperatura de empastamento sugere que o amido oxidado tem maior facilidade de intumescimento porque as forças de associação existentes entre as moléculas do amido nativo foram enfraquecidas devido à repulsão elétrica existente entre os grupos carboxilas presentes no amido oxidado, facilitando a penetração de água nos grânulos (KUAKPETOON; WANG, 2001).

O valor observado para temperatura de empastamento da amostra MNO (66,25 °C) ficou entre o encontrado para a amostra N (66,37 °C) e amostra O (64,73 °C), porém teve maior proximidade com a amostra N, comprovando efeito não-aditivo da mistura binária MNO. Além disso, a amostra MNO teve uma temperatura de empastamento inferior àquela encontrada para a amostra PA (68,67 °C). A adição da goma guar 4 % reduziu significativamente a temperatura de empastamento das amostras O e MNO, sendo que a mistura binária O+GG % possuiu a menor temperatura de gelatinização dentre todas as amostras estudadas. Lee et al. (2002) Funami et al. (2005a), também relataram uma redução da temperatura de empastamento quando hidrocolóides foram adicionados às pastas de amido. Esse decréscimo pode ser decorrente da interação da goma guar com as moléculas de amilose lixiviada dos grânulos (ROJAS et al., 1999; LIU; ESKIN; CUI, 2003).

A quebra é uma medida de resistência à degradação dos grânulos de amido intumescidos (SINGH et al., 2003). Como observado na Tabela 11, as amostras PA e O tiveram valores de quebra significativamente menores do que a amostra N, indicando a maior resistência do polvilho azedo e do amido oxidado a forças de cisalhamento durante o aquecimento. De acordo com Klein et al. (2014), a baixa viscosidade de pico dos amidos indica que os mesmos intumesceram em menor escala, reduzindo, dessa forma, a quebra dos mesmos quando forças de cisalhamento são aplicadas. Em contrapartida, as amostras MNO, O+GG 4 % e MNO+GG 4 % possuíram valores significativamente maiores que a amostra N (sendo conseqüentemente maiores do que as amostras PA e O) e diferiram significativamente entre si ($MNO+GG\ 4\ \% > O+GG\ 4\ \% > MNO$). De acordo com Chaisawang e Supphantharika

(2005) e Rosell, Yokoyama e Shoemaker (2011) a adição de gomas causa não somente um aumento das viscosidades durante a gelatinização, mas também pode fazer com que as forças de cisalhamento exercidas sobre os grânulos sejam muito maiores do que àquelas encontradas nas suspensões de amido em água, reduzindo a estabilidade do amido ao cozimento e levando a um subsequente aumento do valor de quebra dos grânulos.

Com relação à retrogradação, considerando-se apenas a análise viscoamilográfica, a amostra N teve o maior valor (917,33 cP), seguido pela mistura ternária MNO+GG 4 % (529,33 cP) e na sequência mistura binária MNO (484,33 cP), já as amostras O, O+GG 4 % e PA possuíram valores mais baixos (38 cP, 71,00 cP e 155,33 cP, respectivamente) e, portanto, tiveram uma menor retrogradação. Esses resultados discordam do obtido na análise de estabilidade a ciclos de congelamento-descongelamento (Tabela 10) em que a maior estabilidade (e consequentemente menor retrogradação) seguiu esta ordem: MNO+GG 4 % > O+GG 4 % > MNO > N > O > PA. Vários autores evidenciaram que os resultados de retrogradação obtidos em equipamento RVA e os resultados da análise de estabilidade a ciclos de congelamento-descongelamento eram contraditórios (LEE et al., 2002; FUNAMI et al., 2005a; SHIRAI et al., 2007; APLEVICZ; DEMIATE, 2007; MATSUGUMA et al., 2009).

A retrogradação, avaliada pelo equipamento RVA, é obtida pela diferença entre a viscosidade final de pasta (viscosidade da pasta fria) e a viscosidade mínima de pasta (viscosidade da pasta quente) (SHIRAI et al., 2007). Levando-se em consideração que a retrogradação é um processo lento (a recristalização da amilopectina pode demorar dias ou semanas, sendo denominada de retrogradação a longo prazo) (BOTHAM et al., 1995; KARIM; NORZIAH; SEOW, 2000) que ocorre mais rapidamente em temperaturas próximas ou abaixo de 0 °C (ROSALINA; BHATTACHARYA, 2002) e a menor temperatura alcançada pelo RVA no ciclo de resfriamento é de 50 °C, pode-se dizer que o equipamento mostra somente uma tendência a retrogradação a partir das viscosidades, uma vez que a temperatura de 50 °C não é baixa o suficiente para que ocorra a completa reaproximação das moléculas de amilose e amilopectina e consequentemente a retrogradação. Além disso, o processo de aquecimento e resfriamento das pastas no equipamento RVA é um processo rápido (aproximadamente 24 minutos) não havendo tempo suficiente de ocorrer essa reaproximação das moléculas (principalmente da amilopectina).

A análise de estabilidade a ciclos de congelamento-descongelamento é realizada em temperaturas inferiores à 0 °C, sendo necessários aproximadamente 10 dias (três ciclos de congelamento-descongelamento) para se completar a mesma. Dessa forma, nesta análise, a temperatura é baixa o suficiente e o tempo de armazenamento das pastas de amido é longo,

facilitando a recristalização da amilose e principalmente da amilopectina e o fenômeno da retrogradação é facilmente evidenciado pela liberação de água das pastas (sinérese).

5.5.2 Propriedades térmicas de gelatinização e retrogradação

As curvas DSC foram feitas para estudar o processo de gelatinização, sendo obtidas utilizando uma proporção amido:água de 1:4 e uma baixa taxa de aquecimento (10 °C/min). A gelatinização do amido verificada por esta técnica é muito importante uma vez que determina a quantidade de energia requerida para o cozimento do mesmo (SINGH et al. 2003). A Figura 16 mostra as curvas DSC das amostras analisadas. A caracterização por DSC revelou um fenômeno endotérmico de gelatinização para todas as amostras analisadas. A Tabela 12 retrata os resultados de DSC obtidos para gelatinização e retrogradação das amostras.

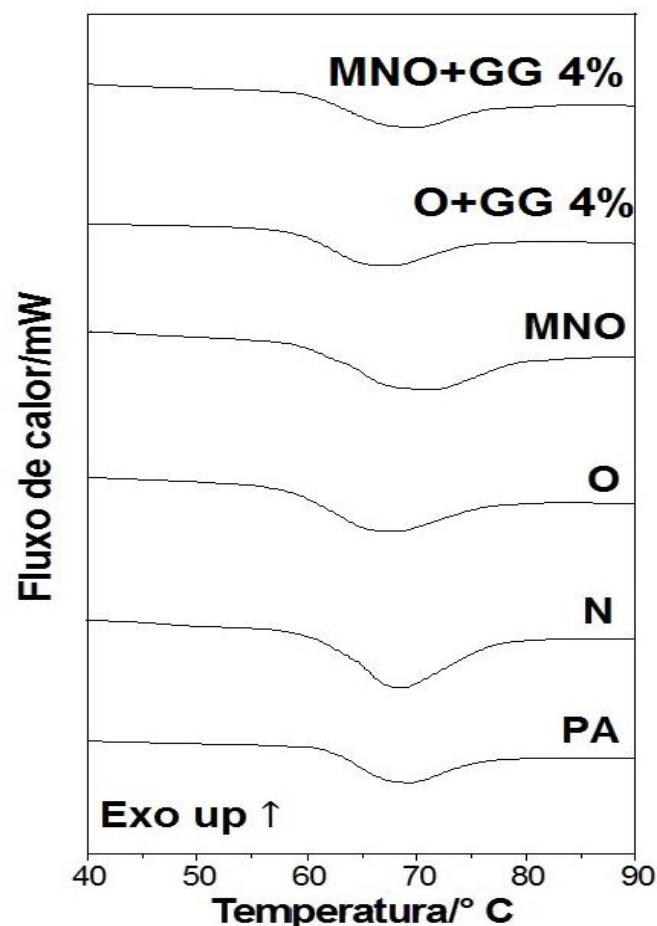


Figura 16 – Curvas DSC para as propriedades de gelatinização do polvilho azedo (PA), amido de mandioca nativo (N), amido de mandioca oxidado (O), mistura de amido de mandioca nativo e amido de mandioca oxidado (MNO), mistura de amido de mandioca oxidado e goma guar 4 % (O+GG 4 %) e mistura de amido de mandioca nativo, amido de mandioca oxidado e goma guar 4 % (MNO+GG 4 %).

Tabela 12 – Resultados de DSC das amostras PA, N, O, MNO, O+GG 4 % e MNO+GG 4 %.

Amostras	Gelatinização DSC				Retrogradação DSC			
	To/°C	Tp/°C	Tc/°C	$\Delta H_{gel}/J.g$	To/°C	Tp/°C	Tc/°C	$\Delta H_{ret}/J.g$
PA	62,31±0,04 ^a	68,49±0,00 ^b	78,02±0,81 ^b	6,56±0,08 ^d	37,95±0,27 ^c	49,48±0,05 ^b	61,56±1,22 ^a	1,09±0,04 ^a
N	61,99±0,01 ^b	68,18±0,00 ^c	77,70±0,32 ^b	13,88±0,07 ^a	42,00±0,02 ^a	51,02±0,00 ^a	58,42±0,26 ^b	0,43±0,00 ^c
O	59,38±0,02 ^e	66,32±0,00 ^d	77,71±0,28 ^b	9,17±0,23 ^b	41,55±0,08 ^b	49,42±0,05 ^b	58,30±0,15 ^b	0,59±0,01 ^b
MNO	61,28±0,01 ^c	68,82±0,11 ^a	79,68±0,24 ^a	8,37±0,06 ^c	-	-	-	-
O+GG 4 %	58,90±0,04 ^f	66,25±0,00 ^d	76,37±0,32 ^c	5,95±0,13 ^e	-	-	-	-
MNO+GG 4 %	60,91±0,04 ^d	68,21±0,00 ^c	78,21±0,48 ^b	4,90±0,13 ^f	-	-	-	-
p (Brown-Forsythe)**	0,75	0,46	0,82	0,64	0,22	0,63	0,18	0,24
p (Anova)**	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,002	<0,001

* PA: polvilho azedo, N: amido de mandioca nativo, O: amido de mandioca oxidado, MNO: mistura de amido de mandioca nativo e amido de mandioca oxidado, O+GG 4 %: mistura binária de amido de mandioca oxidado e goma guar, MNO+GG 4 %: mistura ternária de amido de mandioca nativo, amido de mandioca oxidado e goma guar, T_o (“onset”): temperatura inicial, T_p: temperatura de pico, T_c “conclusion”: temperatura de conclusão, ΔH_{gel} : entalpia de gelatinização, ΔH_{ret} : entalpia de retrogradação.

** Valores de probabilidade obtidos segundo o teste de Brown-Forsythe para homogeneidade de variâncias e ANOVA fator único para diferença significativa.

*** Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa de acordo com o teste de Fisher LSD (p<0,05).

Com relação à gelatinização, comparando as temperaturas iniciais de gelatinização (T_o) obtidas no DSC com as temperaturas de empastamento do RVA (Tabela 11) observa-se que os resultados estão coerentes ($PA > N \geq MNO \geq MNO+GG\ 4\ \% > O > O+GG\ 4\ \%$), porém, os valores de T_o foram inferiores aos de temperatura de empastamento para todas as amostras analisadas. Essa diferença existente entre as temperaturas do DSC e do RVA também foi evidenciada por Colman, Demiate e Schnitzler (2012), Beninca et al. (2013a) e Oliveira et al. (2013). De acordo com Péret, Breene e Bhanassey (1998) os valores obtidos para temperatura de empastamento por RVA são maiores devido à sensibilidade que o equipamento possui em detectar os primeiros acréscimos na viscosidade de pasta dos amidos, já o equipamento DSC registra o valor da temperatura T_o somente quando os grânulos começam a se desorganizar. Dessa forma, os valores de DSC são mais precisos, enquanto que os do RVA apresentam apenas uma faixa de temperatura.

Com relação à temperatura T_p , a amostra O teve um valor significativamente menor (66,32 °C) do que a amostra N (68,18 °C), enquanto que a amostra PA (68,49 °C) teve um valor significativamente maior ($p < 0,05$). Já para a temperatura T_c não ocorreu diferença significativa para as amostras PA, N e O. Uma redução das temperaturas de transição após a oxidação do amido foi obtida por Lawal et al. (2004) e Bushra et al. (2013) indicando a facilidade de hidratação do amido oxidado devido às carboxilas com carga negativa que podem absorver água rapidamente (SANGSEETHONG; TERMVEJSAYANON; SRIROTH, 2010). Com relação ao polvilho azedo Rodriguez-Sandoval, Franco e Manjarres-Pinzon (2014) obtiveram valores de temperaturas de transição semelhantes às encontradas no presente trabalho.

A mistura binária MNO apresentou os maiores valores de T_p e T_c dentre as amostras analisadas e a adição de gomas (amostras O+GG 4 % e MNO+GG 4 %) não teve um efeito muito pronunciado nas temperaturas das amostras O e MNO, no geral, elas causaram uma pequena redução ou não afetaram significativamente as mesmas (Tabela 12). Lee et al. (2002), Liu, Eskin e Cui (2003), Chaisawang e Supphantharika (2005) e Leite et al. (2012) também reportaram que a adição de hidrocolóides afeta muito pouco ou não afeta as temperaturas de gelatinização do amido.

A entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}) é uma indicação de perda da ordem molecular no interior do grânulo durante a gelatinização do amido (HOOVER, 2001). Como pode ser observado na Tabela 12, todas as amostras analisadas tiveram uma entalpia de gelatinização significativamente menor do que a amostra N e os valores encontrados para cada amostra diferiram entre si ($N > O > MNO > PA > O+GG\ 4\ \% > MNO+GG\ 4\ \%$). A redução da entalpia

de gelatinização do amido após oxidação foi evidenciada por Sangseethong, Termvejsayanon e Sriroth (2010) em amido de mandioca oxidado com hipoclorito de sódio (3 %) e peróxido de hidrogênio (3 %), Xiao et al. (2012) em amido de arroz oxidado com hipoclorito de sódio (2,5 %) e Lacerda et al. (2014) após oxidação de amido de abacate com hipoclorito de sódio (0,5 %, 1 % e 2 %).

O menor valor de ΔH_{gel} do polvilho azedo em comparação com o amido de mandioca nativo foi observado por Marcon et al. (2009). A entalpia de gelatinização envolve a energia necessária para clivagem das ligações de hidrogênio e outras ligações intermoleculares existentes entre as moléculas de amido. Como a modificação do amido causa um enfraquecimento na estrutura dos grânulos, estas ligações ficam limitadas após a modificação (LAWAL et al. 2004), conseqüentemente uma menor energia é requerida para gelatinizar o amido e o valor de ΔH_{gel} das amostras O e PA foi menor do que o da amostra N.

Os menores valores de entalpia de gelatinização das amostras O+GG 4 % (5,94 J/g) e MNO+GG 4 % (4,90 J/g) em comparação com as outras amostras analisadas (Tabela 12) deve-se à redução na água disponível causada pela adição de hidrocolóides, provocando a gelatinização parcial das regiões cristalinas dos grânulos de amido, reduzindo conseqüentemente o valor de ΔH_{gel} (FUNAMI et al., 2005a). Essa redução também foi evidenciada por Lee et al. (2002) para amido de batata doce com adição de 0,3 % e 0,6 % de goma guar (6,7 % e 6,4 % de amido respectivamente), Chaisawang e Supphantharika (2006) para amido de mandioca com adição de 0,35 % de goma guar (6 % de amido), Sae-kang e Supphantharika (2006) para amido de mandioca com adição de 0,6 % de goma xantana (5,4 % de amido) e Coronato et al. (2012) para amido de mandioca com adição de 0,2 % de goma gelana (5 % de amido).

Para o estudo da retrogradação do amido a técnica de DSC tem algumas vantagens como, por exemplo, permite a determinação direta da energia necessária para a fusão do amido, além disso, como a amostra é armazenada dentro de um cadinho selado não ocorrem trocas de água com o ambiente, o que poderia interferir nos resultados (KARIM; NORZIAH; SEOW, 2000). Como pode ser observado na Figura 17 e na Tabela 12, a retrogradação também foi caracterizada pelo DSC como um pico endotérmico e com valores de entalpia de retrogradação (ΔH_{ret}) e de temperaturas de transição (T_o , T_p e T_c) inferiores àqueles encontradas no processo de gelatinização. Essa redução ocorreu, pois as cadeias ramificadas da amilopectina recrystalizaram em uma forma menos ordenada do que a estrutura presente no grânulo nativo antes da gelatinização, dessa forma, uma menor energia e menores

temperaturas são necessárias para que ocorra a fusão desta amilopectina recristalizada (SANDHU; SINGH, 2007).

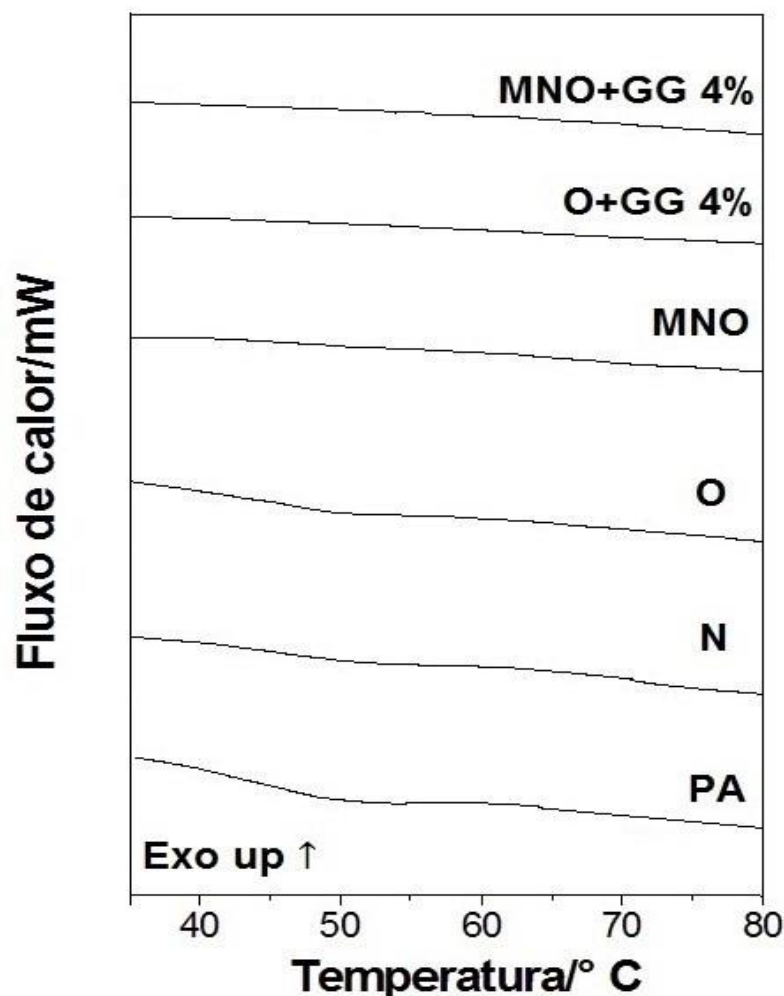


Figura 17 – Curvas DSC para as propriedades de retrogradação do polvilho azedo (PA), amido de mandioca nativo (N), amido de mandioca oxidado (O), mistura de amido de mandioca nativo e amido de mandioca oxidado (MNO), mistura de amido de mandioca oxidado e goma guar 4 % (O+GG 4 %) e mistura de amido de mandioca nativo, amido de mandioca oxidado e goma guar 4 % (MNO+GG 4 %).

De acordo com Karim, Norziah e Seow (2000) a fração responsável pela retrogradação medida por DSC é a amilopectina. Esta afirmação foi baseada no estudo de Eliasson (1983) que percebeu que quando a retrogradação do amido de milho ceroso (elevado teor de amilopectina) foi analisada por DSC, a localização do pico endotérmico era semelhante ao amido de trigo retrogradado. Dessa forma, a entalpia de retrogradação observada durante a fusão da amostra retrogradada representa o grau relativo de amilopectina retrogradada.

Como as amostras MNO, O+GG 4 % e MNO+GG 4 % não apresentaram um pico endotérmico (Figura 17), pode-se dizer que não foi possível verificar a recristalização da amilopectina após 15 dias de armazenamento a -18 °C, como consequência os valores de

temperaturas de transição (T_o , T_p e T_c) e ΔH_{ret} para essas amostras foram inexistentes (Tabela 12). A amostra PA apresentou o maior valor de ΔH_{ret} (1,09 J/g) seguida pela amostra O (0,59 J/g) e amostra N (0,43 J/g). Estes resultados estão de acordo com os obtidos para a análise de estabilidade a ciclos de congelamento-descongelamento (Tabela 10) que mostraram que a maior porcentagem de sinérese, e consequentemente maior retrogradação, ocorreu na amostra PA. Tran, Piyachomkwan e Sriroth (2007), Chavez-Murillo, Wang e Bello-Perez (2008) e Sangseethong, Lertphanich e Sriroth (2009) constataram que o valor de ΔH_{ret} do amido de mandioca oxidado era maior do que o do amido de mandioca nativo (após 7 dias de armazenamento à 4 °C), indicando que os amidos oxidados possuem maior tendência à retrogradação.

No geral, espera-se que a introdução de carboxilas (provenientes da oxidação) dificulte a reassociação das cadeias e minimize a retrogradação. No entanto os resultados obtidos no presente estudo indicaram que os grupos carboxil não impediram a retrogradação da amilopectina. É possível que grande parte das carboxilas foram formadas pertos dos pontos de ramificação da amilopectina ou sobre as moléculas de amilose, dessa forma, nessas posições os grupos carboxil não foram efetivos para prevenir a recristalização da amilopectina (KUAKPETTON; WANG, 2006). Sangseethong, Lertphanich e Sriroth (2009) ainda sugerem que o aumento do valor de ΔH_{ret} observado nos amidos oxidados pode ocorrer devido à degradação das cadeias longas de amilopectina ou até mesmo das moléculas de amilose, ocorrendo dessa forma, a produção de dextrinas com comprimento adequado para retrogradação.

A redução da entalpia de retrogradação dos amidos quando gomas ou outros polissacarídeos são adicionados ao mesmo foi relatada por diversos autores, como Lee et al. (2002) após a adição de goma guar, goma xantana e alginato em amido de batata doce, Khanna e Tester (2006) após adição de goma konjac em amido de milho e batata, Satrapai e Supphantharika (2007) e Tang et al. (2013) após adição de β -glucana e goma xantana, respectivamente, em amido de arroz. Esses resultados comprovam a capacidade que grande parte dos hidrocolóides possui em reduzir a retrogradação do amido, seja por interagir com as moléculas de amilose competindo com as interações amilose-amilose (SUDHAKAR; SINGHAL; KULKARNI, 1996), por formarem pontes de hidrogênio com as moléculas de amilopectina (KHANNA; TESTER, 2006) ou por atuarem como ligante de água impedindo a recristalização das cadeias de amido (LEE et al., 2002).

Para comprovar correlação existente entre os resultados obtidos na análise de estabilidade a ciclos de congelamento-descongelamento (Tabela 10) e na análise de

retrogradação por DSC (Tabela 12), aplicou-se o método estatístico correlação de Pearson como pode ser observado na Tabela 13.

Tabela 13 - Matriz de Correlação de Pearson para a estabilidade a três ciclos de congelamento-descongelamento e entalpia de retrogradação DSC.

Análises	1ºciclo (%)	2ºciclo (%)	3ºciclo (%)	$\Delta H_{ret}/J.g$
1ºciclo (%)	1,00	0,96*	0,93*	0,87*
2ºciclo (%)		1,00	0,95*	0,94*
3ºciclo (%)			1,00	0,88*
$\Delta H_{ret}/J.g$				1,00

*correlações significativas (teste de Pearson, $p < 0,05$).

A correlação de Pearson é um número que varia entre 1 e -1 e mede o grau de dependência linear entre duas variáveis (TENG; CHIN; YUSOF, 2013). A mesma pode ter diferentes classificações dependendo do valor de r. Correlações que apresentam valores de $r=1,00$ são consideradas perfeitas, r entre 0,80 a 1,00 são consideradas fortes, r entre 0,50 e 0,80 são consideradas moderadas, r entre 0,10 e 0,50 são consideradas fracas e variáveis que apresentam correlações com valores de r menores do que 0,10 possuem correlação extremamente fraca, ou nem se correlacionam (GRANATO et al., 2010). Além disso, a correlação entre duas variáveis pode ser positiva (quando o valor de uma variável aumenta o da outra também aumenta) ou negativa (quando o valor de uma variável aumenta e o da outra diminui) (TENG; CHIN; YUSOF, 2013).

Observando-se a Tabela 13 pode-se afirmar que todas as correlações foram consideradas fortes (uma vez que os valores de r ficaram acima de 0,80) e positivas, ou seja, amostras que tiveram uma elevada liberação de água no 1º ciclo de congelamento-descongelamento, continuaram tendo uma elevada sinérese no 2º e 3º ciclo, tendo também uma elevada entalpia de retrogradação avaliada por DSC. Dessa forma, as duas análises são consideradas eficientes para determinação da retrogradação do amido, mais especificadamente a retrogradação da amilopectina, que ocorre a longo prazo.

5.5.3 Solubilidade e Poder de intumescimento

A solubilidade e o poder de intumescimento de todas as amostras analisadas aumentaram progressivamente com o aumento da temperatura indicando que a temperatura influencia tanto na lixiviação das moléculas quanto no intumescimento dos grânulos de amido

(Figura 18). Quando o amido é submetido a um aquecimento em excesso de água ocorre um rompimento da estrutura cristalina e as moléculas de amilose e amilopectina se associam com as moléculas de água através de ligações de hidrogênio, provocando um aumento na solubilidade e no poder de intumescimento dos grânulos (HOOVER, 2001).

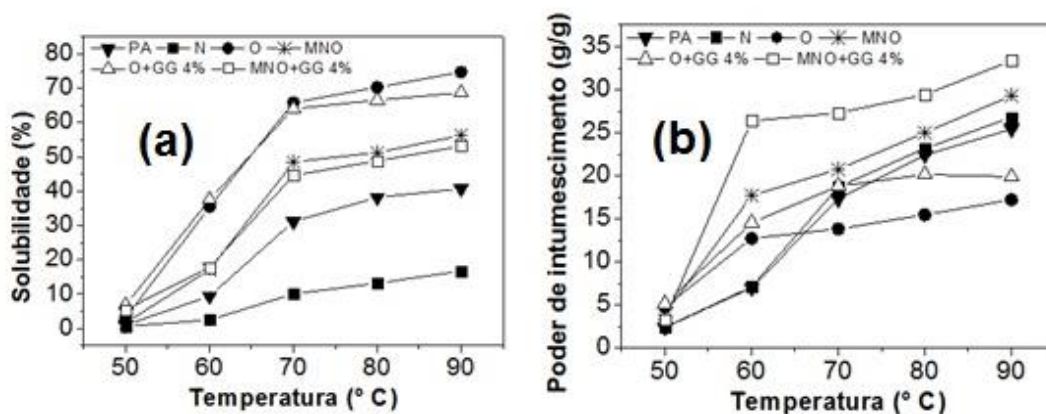


Figura 18 - Solubilidade (a) e Poder de intumescimento (b) do polvilho azedo (PA), amido de mandioca nativo (N), amido de mandioca oxidado (O), mistura de amido de mandioca nativo e amido de mandioca oxidado (MNO), mistura de amido de mandioca oxidado e goma guar 4 % (O+GG 4 %) e misturas de amido de mandioca nativo, amido de mandioca oxidado e goma guar 4 % (MNO+GG 4 %).

Como pode ser observado na Tabela 14, na temperatura de 50 °C todas as amostras mostraram uma baixa solubilidade e um baixo poder de intumescimento, pois nesta temperatura ainda não havia ocorrido a gelatinização de nenhuma amostra analisada. Com o aumento da temperatura para 60 °C ocorreu um aumento da solubilidade e do poder de intumescimento das amostras analisadas e este aumento foi mais acentuado para as amostras O+GG 4 % e O seguido das amostras MNO+GG 4 % e MNO. Como as amostras O e O+GG 4 %, MNO e MNO+GG 4 % possuem uma menor temperatura de gelatinização (como pode ser evidenciado nas Tabelas 11 e 12), na temperatura de 60 °C a gelatinização dessas amostras já é evidente, causando um aumento do poder de intumescimento e solubilidade das mesmas, diferentemente das amostras PA e N.

Observando-se a Tabela 14 pode-se perceber que a amostra O apresentou a maior solubilidade dentre todas as amostras analisadas, tendo, em contrapartida, o menor poder de intumescimento em temperaturas superiores à 60 °C. A maior solubilidade e menor poder de intumescimento do amido oxidado em relação ao amido nativo foi observado por Lawal (2004) para o amido de taioba, Xiao et al. (2012) para o amido de arroz e Vanier et al. (2012) para o amido de feijão. A redução do poder de intumescimento após oxidação deve-se à despolimerização e enfraquecimento estrutural dos grânulos (LAWAL, 2004; XIAO et al., 2012).

Tabela 14 - Solubilidade e Poder de intumescimento das amostras PA, N, O, MNO, O+GG 4 % e MNO+GG 4 %.

Amostras	Solubilidade (%)					Poder de intumescimento (g/g)				
	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C
PA	1,02±0,02 ^e	9,42±0,33 ^d	31,18±0,67 ^e	38,20±0,50 ^e	40,75±0,58 ^e	2,40±0,04 ^e	7,02±0,29 ^e	17,33±0,39 ^d	22,41±0,84 ^c	25,42±0,74 ^d
N	0,60±0,01 ^f	2,49±0,23 ^e	10,05±0,20 ^f	13,20±0,19 ^e	16,74±0,57 ^f	2,42±0,05 ^e	7,12±0,38 ^e	18,70±0,53 ^c	23,18±0,31 ^c	26,78±0,44 ^c
O	3,11±0,12 ^c	35,47±0,57 ^b	65,88±0,85 ^a	70,30±0,64 ^a	74,76±0,47 ^a	4,78±0,13 ^b	12,74±0,63 ^d	13,83±0,77 ^e	15,48±0,45 ^e	17,22±0,66 ^f
MNO	1,62±0,14 ^d	17,16±0,72 ^c	48,50±0,34 ^c	51,36±0,47 ^c	56,22±0,11 ^c	3,32±0,16 ^d	17,71±0,64 ^b	20,76±0,58 ^b	25,00±0,86 ^b	29,30±0,52 ^b
O+GG 4 %	6,78±0,33 ^a	37,56±0,57 ^a	64,06±0,94 ^b	66,56±0,45 ^b	68,77±0,41 ^b	5,14±0,06 ^a	14,54±0,43 ^c	18,81±0,43 ^c	20,15±0,31 ^d	19,88±0,55 ^e
MNO+GG 4%	5,50±0,23 ^b	17,8±0,48 ^c	44,64±0,65 ^d	48,84±0,52 ^d	53,15±0,71 ^d	3,96±0,19 ^c	26,38±0,36 ^a	27,29±0,45 ^a	29,40±0,45 ^a	33,34±0,52 ^a
p (Brown-Forsythe)**	0,47	0,85	0,70	0,81	0,69	0,71	0,92	0,95	0,78	0,99
p (Anova)**	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001

* PA: polvilho azedo, N: amido de mandioca nativo, O: amido de mandioca oxidado, MNO: mistura de amido de mandioca nativo e amido de mandioca oxidado, O+GG 4 %: mistura binária de amido de mandioca oxidado e goma guar, MNO+GG 4 %: mistura ternária de amido de mandioca nativo, amido de mandioca oxidado e goma guar.

** Valores de probabilidade obtidos segundo o teste de Brown-Forsythe para homogeneidade de variâncias e ANOVA fator único para diferença significativa.

*** Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa de acordo com o teste de Fisher LSD (p<0,05).

A amostra PA possuiu uma solubilidade maior do que a amostra N (em aquecimento igual ou superior a 70 °C), porém esta foi menor do que para a amostra O. Os valores de poder de intumescimento do PA tiveram bastante proximidade com os da amostra N em temperaturas superiores à 60 °C, sendo significativamente diferentes nas temperaturas de 70 e 90 °C e não havendo diferença significativa entre eles na temperatura de 80 °C ($p < 0,05$). Resultados semelhantes para o polvilho azedo foram obtidos por Marcon et al. (2009) e Demiate e Kotovicz (2011).

A mistura binária MNO teve um maior poder de intumescimento do que as amostras PA, N e O em temperaturas superiores à 50 °C, tendo também uma maior solubilidade em relação às amostras PA e N. O efeito não-aditivo da mistura binária foi evidenciado tanto para a solubilidade quanto para o poder de intumescimento. Isto ocorreu pois os valores de solubilidade da amostra MNO tiveram maior proximidade com os valores da amostra O ao invés de serem a soma das contribuições de cada amostra (N e O), enquanto que, os valores de poder de intumescimento da mistura binária foram superiores aos das amostras N e O puras. Puncha-Arnon et al. (2008), Park et al. (2009) e Lin et al. (2013) evidenciaram que a viscosidade de pico da mistura de amidos era menor do que a esperada quando comparada com os amidos puros, o que pode ser atribuído à redução do poder de intumescimento das misturas indicando que a presença de um amido inibe o poder de intumescimento do outro amido devido à competição pela água. No presente trabalho a interação das amostras N e O causou o inverso, ou seja, um aumento do poder de intumescimento, justificando o fato da viscosidade de pico da amostra MNO ser elevada (Tabela 11).

As amostras O+GG 4 % e MNO+GG 4 % possuíram maior poder de intumescimento, quando comparadas com as amostras O e MNO respectivamente, sendo que a mistura ternária (MNO+GG 4 %) apresentou o maior poder de intumescimento dentre todas as amostras analisadas (Tabela 14). Mandala e Bayas (2004) Chaisawang e Suphantharika (2006), Leite et al. (2012) também evidenciaram um aumento do poder de intumescimento do amido de trigo, amido de mandioca e amido de mandioca ao adicionarem goma xantana, goma guar e goma xantana na concentração de 0,09 %, 0,073 % e 0,052 % respectivamente (no presente trabalho a suspensão amido-goma possui 1,4 % de sólidos totais com 0,056 % de goma guar). De acordo com Madala e Bayas (2004) os hidrocolóides podem promover interações adesivas entre os grânulos gelatinizados mantendo-os bem perto, aumentando a absorção da água e consequentemente o poder de intumescimento.

Com relação à solubilidade, as amostras O+GG 4 % e MNO+GG 4 % tiveram valores significativamente inferiores aos encontrados para as amostras O e MNO respectivamente

($p < 0,05$), porém as misturas com goma possuíram maior solubilidade em comparação com as amostras PA e N (Tabela 14). Chaisawang e Supphantharika (2005) constataram que a adição de goma xantana (0,073 % de goma e 1,25 % de amido) provocou uma redução da solubilidade do amido de mandioca catiônico, enquanto a goma guar na mesma concentração não teve nenhum efeito nesta propriedade. Rosel, Yokoyama e Shoemaker (2011) constataram uma redução da solubilidade do amido de arroz com adição de 0,05 % e 0,152 % de goma guar (2 % de sólidos totais).

Funami et al. (2005a) avaliaram a solubilidade de pastas de amido de trigo com adição de goma konjac e guar (5 % de amido e concentração de goma variando de 0,1 – 1 %) e verificaram que a quantidade de amilose lixiviada para cada mistura amido-goma foi menor do que para a amostra controle (amido de trigo). Relataram ainda que na concentração de 1 % de goma konjac nem foi possível quantificar a amilose lixiviada dos grânulos de amido de trigo devido à elevada viscosidade do sistema, sendo difícil separar o sobrenadante. Dessa forma, concluíram que o aumento da viscosidade da fase contínua, causado pela adição de gomas, pode prevenir a difusão da amilose dos grânulos o que leva à redução da quantidade de amilose lixiviada (redução da solubilidade).

5.5.4 Claridade de pasta

A claridade de pasta é um dos importantes atributos do amido para aplicação em alimentos e pode ser definida como o grau de transparência. A mesma pode estar relacionada com a tendência à retrogradação do amido, sendo que amidos com alta tendência a retrogradação produzem pastas mais opacas que aqueles com baixa tendência (SINGH et al., 2003; ACHILLE; GEORGES; ALPHONSE, 2007). Os resultados de claridade de pasta obtidos para as amostras PA, N, O, MNO, O+GG 4 % e MNO+GG 4 % estão apresentados na Tabela 15. A amostra N apresentou o menor valor de transmitância (41,83 %) dentre todas as amostras analisadas. O baixo valor de transmitância do amido de mandioca nativo já havia sido relatado por Takizawa et al. (2004), Aplevicz e Demiate (2007) e Sangseethong, Lertphanich e Sriroth (2009).

Em contrapartida, a amostra O apresentou a maior porcentagem de transmitância (75,07 %). O aumento do valor de transmitância após oxidação também foi constatado por Matsuguma et al. (2009), Xiao et al. (2012) e Liu et al. (2013) para amido de mandioquinha-salsa, arroz e milho respectivamente. A elevada transmitância do amido oxidado pode ser evidenciada devido à presença de grupos funcionais hidrofílicos, especialmente de carboxilas (SANGSEETHONG; LERTPHANICH; SRIROTH, 2009), além disso, a oxidação causa a

desintegração estrutural dos grânulos e, como a claridade de pasta é resultado da ruptura dos grânulos intumescidos, a transmitância do amido oxidado é maior (XIAO et al., 2012).

Tabela 15 – Claridade de pasta das amostras PA, N, O, MNO, O+GG 4 % e MNO+GG 4 %.

Amostras	Claridade de Pasta (%T)
PA	55,23±0,21 ^e
N	41,83±0,15 ^f
O	75,07±0,40 ^a
MNO	65,33±0,11 ^c
O+GG 4 %	72,67±0,15 ^b
MNO+GG 4 %	63,40±0,33 ^d
p (Brown-Forsythe)**	0,37
p (Anova)**	<0,001

* PA: polvilho azedo, N: amido de mandioca nativo, O: amido de mandioca oxidado, MNO: mistura de amido de mandioca nativo e amido de mandioca oxidado, O+GG 4 %: mistura binária de amido de mandioca oxidado e goma guar, MNO+GG 4 %: mistura ternária de amido de mandioca nativo, amido de mandioca oxidado e goma guar.

** Valores de probabilidade obtidos segundo o teste de Brown-Forsythe para homogeneidade de variâncias e ANOVA fator único para diferença significativa.

*** Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa de acordo com o teste de Fisher LSD (p<0,05).

A amostra MNO apresentou um valor de transmitância (65,33 %) superior ao das amostras N (41,83 %) e PA (55,23 %) e inferior ao da amostra O (75,07 %), porém, teve maior proximidade com esta do que com a amostra N mostrando a influência da amostra O na mistura MNO e comprovando o efeito não aditivo da mesma na propriedade de claridade das pastas. A adição da goma guar (amostra O+GG 4 % e MNO+GG 4 %) reduziu a claridade das pastas em comparação às amostras sem goma (O e MNO), porém os resultados encontrados continuaram sendo superiores aos das amostras N e PA. Gul et al. (2014) observaram uma redução no valor de transmitância da pasta de amido de castanha após a adição de alginato de sódio e carboximetilcelulose (CMC). Resultados semelhantes foram observados por Pramodrao e Riar (2014) em amido de batata, batata doce e taro. A interação das gomas com as moléculas de amilose lixiviadas do grânulo proporciona a formação de uma pasta opaca (GUL et al., 2014).

Os resultados obtidos para a claridade da pasta sugerem, dessa forma, que a amostra O por ter uma maior porcentagem de transmitância teria uma menor retrogradação e a amostra N

seria a amostra com maior retrogradação. Esses resultados diferem dos encontrados para a análise de estabilidade a ciclos de congelamento-descongelamento (Tabela 10) e DSC (Tabela 12).

Sangseethong, Lertphanich e Sriroth (2009) avaliaram a retrogradação do amido de mandioca oxidado por DSC e pela claridade da pasta e também evidenciaram que os resultados dessas duas análises eram contraditórios, justificando que a discrepância destes resultados pode ter ocorrido devido às diferenças existentes na natureza destas duas técnicas analíticas (a concentração de amido utilizada na análise de DSC é de aproximadamente 20 %, enquanto que na análise de claridade de pasta a concentração é de 1 %). Segundo Karim, Norziah e Seow (2000) o método de claridade de pasta mede a turvação de suspensões, resultante das reassociações moleculares que ocorrem durante as fases iniciais do processo de retrogradação, já a análise de DSC consegue detectar reassociações de maiores dimensões e avaliar a retrogradação a longo prazo (relacionada com a amilopectina).

Levando-se em consideração que o objetivo do presente trabalho era a aplicação da mistura amido-goma em produtos panificados com o intuito de reduzir a retrogradação e que, como já mencionado anteriormente, grande parte dos pães de queijo do território brasileiro são comercializados na forma de massa congelada, pode-se concluir que a determinação da retrogradação a longo prazo, ou seja, aquela que está relacionada com a amilopectina (análise de DSC e estabilidade a ciclos de congelamento-descongelamento), neste caso, é mais válida do que a análise de claridade de pasta, uma vez que o armazenamento dos mesmos é feito por um longo período. Esta teoria também é válida para os produtos panificados livres de glúten assados, visto que o objetivo foi avaliar o envelhecimento dos mesmos (relacionado principalmente com a retrogradação da amilopectina).

5.5.5 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A Figura 19 mostra os espectros FTIR das amostras em pó. Todas as amostras apresentaram espectros muito parecidos, apresentando o perfil típico de polissacarídeos. Os picos presentes na extensão de 900 a 1100 cm^{-1} são característicos das ligações C-O e C-C e os que ocorreram em 1404-1410 cm^{-1} são devido à ligação OH. Os picos em 1645 cm^{-1} são devidos à presença de água ligada ao amido, enquanto que a região de 2928-2932 cm^{-1} é característica da região C-H. A banda larga na região de 3420-3434 cm^{-1} é característica do hidrogênio ligado ao grupo hidroxila (O-H), ou seja, associada com ligações de hidrogênio intra e intermolecular (VAN SOEST; VLIEGENTHART; TOURNOIS, 1995; SHALVIRI et al., 2005).

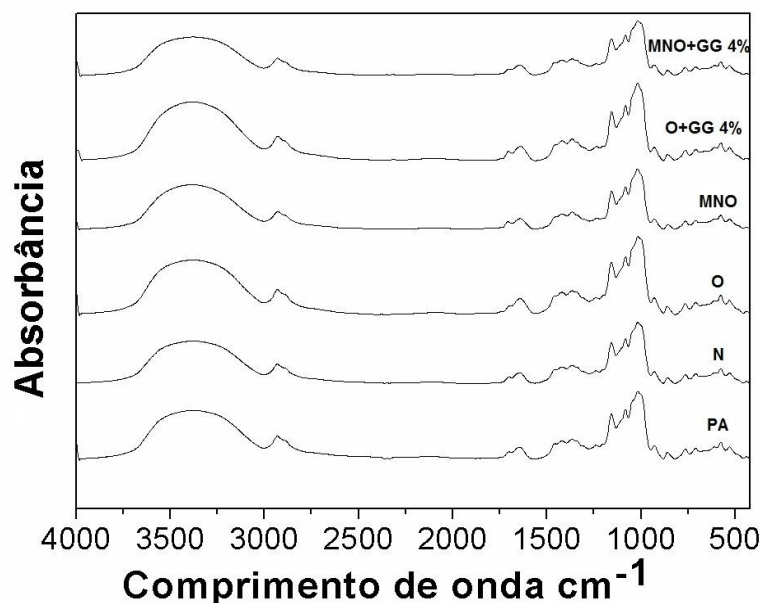


Figura 19– Espectros FTIR para polvilho azedo (PA), amido de mandioca nativo (N), amido de mandioca oxidado (O), mistura de amido de mandioca nativo e amido de mandioca oxidado (MNO), mistura de amido de mandioca oxidado e goma guar 4 % (O+GG 4 %) e misturas de amido de mandioca nativo, amido de mandioca oxidado e goma guar 4 % (MNO+GG 4 %).

De acordo com Zhang et al. (2012), a oxidação do amido pode ser evidenciada pela presença de um pico característico na região de 1735 cm^{-1} atribuído à presença dos grupos carboxilas. Liu et al. (2013) relataram que a banda de absorção em 1609 cm^{-1} também é característica das carboxilas presentes no amido oxidado. O polvilho azedo também pode apresentar um pico característico nesta região devido à presença de ácidos orgânicos (DEMIATE et al., 2000). Porém, como pode ser observado na Figura 19, não se percebe diferença entre os espectros da amostra PA e as amostras contendo o amido oxidado (O, MNO, O+GG 4 % e MNO+GG 4 %) quando comparados com os da amostra N.

Demiate et al. (2000) também não encontraram diferenças entre os espectros do polvilho azedo, amido de mandioca nativo, amido de mandioca modificado com ácido láctico (1 %) e amido de mandioca modificado com permanganato de potássio 0,1 N e ácido láctico (1 %). Os autores relataram que as modificações do amido não foram detectadas visualmente através dos espectros devido às baixas concentrações de reagentes utilizadas, causando somente uma modificação discreta do amido. Como no presente trabalho a concentração de hipoclorito de sódio utilizada para a oxidação foi baixa (2 %) também não foi possível verificar alterações nos espectros. Dessa forma, foi utilizado a PCA para verificar a similaridade existente entre as amostras, baseado na presença dos grupos funcionais (Figura 20).

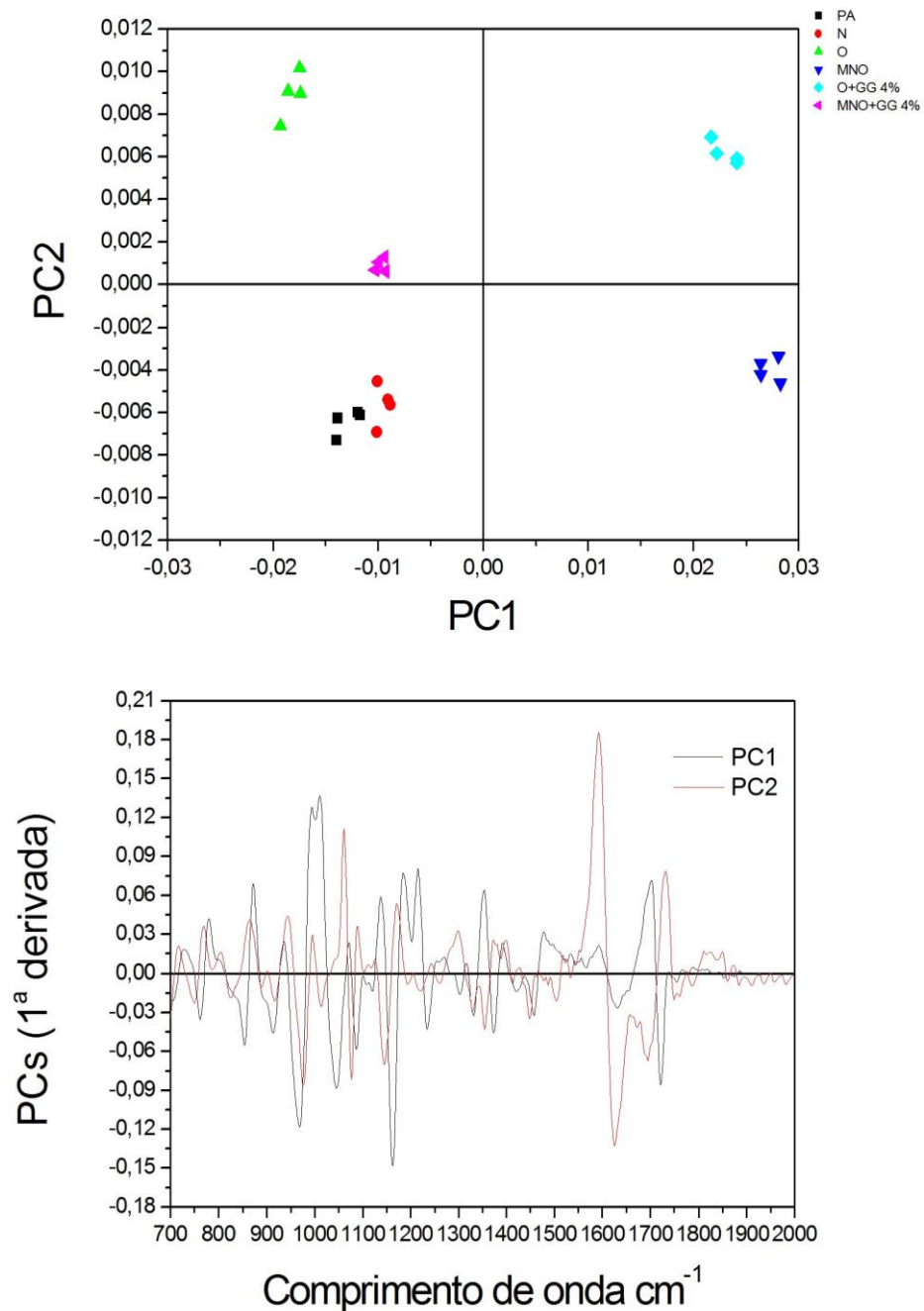


Figura 20 - Análise de componentes principais para os espectros FTIR das amostras de polvilho azedo (PA), amido de mandioca nativo (N), amido de mandioca oxidado (O), mistura de amido de mandioca nativo e amido de mandioca oxidado (MNO), mistura de amido de mandioca oxidado e goma guar 4 % (O+GG 4 %) e misturas de amido de mandioca nativo, amido de mandioca oxidado e goma guar 4 % (MNO+GG 4 %) na forma de pó.

A faixa espectral utilizada foi de 700 a 2000 cm^{-1} a fim de eliminar a falta de homogeneidade do amido e levando-se em consideração que os grupos carboxilas absorvem no infravermelho em torno de 1600 a 1750 cm^{-1} (ZHANG et al., 2012; LIU et al., 2013). As componentes principais 1 (PC1) e 2 (PC2) explicaram 94,25 % da variância dos dados. Observando-se a Figura 20, verifica-se que ocorreu uma separação das amostras estudadas. A

amostra N e amostra PA ficaram agrupadas, enquanto as demais amostras, ou seja, as que continham o amido oxidado (O, MNO, O+GG 4 % e MNO 4 %) ficaram separadas.

O gráfico de *loadings* da primeira derivada do espectro mostra que o pico de intensidade máxima ocorreu em torno de 1600 cm^{-1} (PC2), ocorrendo também uma inflexão em 1730 cm^{-1} (PC2), ou seja, essas inflexões são correspondes a primeira derivada da vibração dos grupos carboxilas de acordo com Liu et al. (2013) e Zhang et al. (2012). O PC1 mostra um ponto de inflexão ao redor de 1000 cm^{-1} , sugerindo que a ligação C-O-C na unidade de glucose foi quebrada devido à degradação das cadeias do amido causada pela oxidação (LIU et al., 2013). Dessa forma, pode-se dizer que, um dos fatores que pesou na separação das amostras foi a presença ou não dos grupos carboxilas. Como a amostra PA não se separou da amostra N pode-se afirmar que seu conteúdo de carboxilas foi insignificante em comparação com a amostra O e amostras contendo a amostra O (MNO, O+GG 4 % e MNO 4 %). O elevado teor de carboxilas da amostra O em comparação com a amostra N foi evidenciado no item 5.1.

Com relação à retrogradação as bandas em 1048 cm^{-1} e 1016 cm^{-1} refletem os valores da região cristalina e amorfa respectivamente, enquanto a banda 995 cm^{-1} é muito sensível ao conteúdo de água (VAN SOEST et al., 1994). A análise de PCA para as amostras retrogradadas foi realizada em uma faixa espectral de $800\text{ a }1100\text{ cm}^{-1}$ (Figura 21), pois esta região reflete principalmente as vibrações das ligações C-O e C-C e é sensível a mudanças na conformação do polímero e hidratação do amido (HTOON et al., 2009). As componentes principais 1 (PC1) e 2 (PC2) explicaram 97,29 % da variância dos dados.

A Figura 21 mostra que as misturas contendo goma guar (O+GG 4 % e MNO+GG 4 %) separaram-se das demais, ficando na área superior do gráfico. O gráfico de *loadings* da primeira derivada do espectro mostra que os picos de intensidade máxima ocorreram em torno de $950\text{ a }1000\text{ cm}^{-1}$, ou seja, nas regiões que são características para evidenciar a retrogradação do amido, especialmente relacionadas ao conteúdo de água (VAN SOEST et al., 1994). Com isso pode-se dizer que as amostras O+GG 4 % e MNO+GG 4 % possuem menor retrogradação devido à presença da goma guar e por isso se separaram das demais.

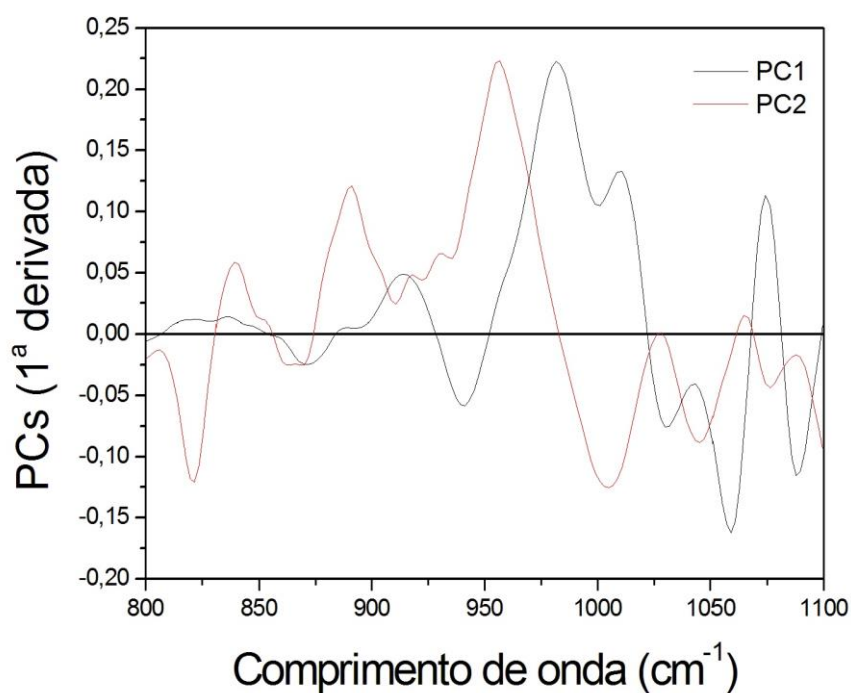
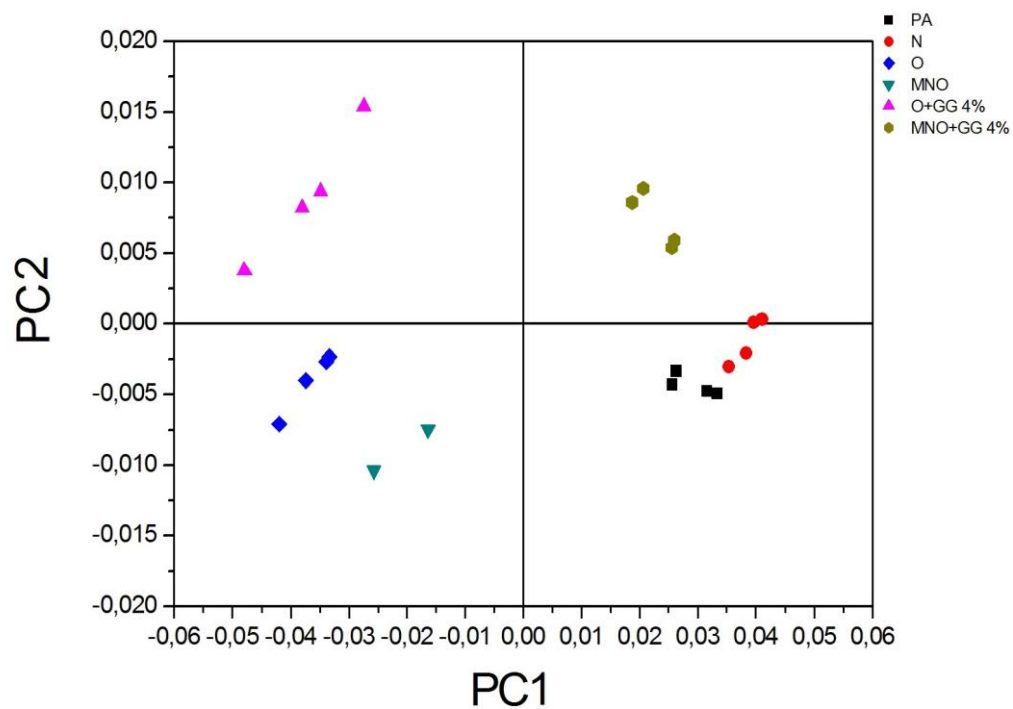


Figura 21 - Análise de componentes principais para os espectros FTIR das amostras de polvilho azedo (PA), amido de mandioca nativo (N), amido de mandioca oxidado (O), mistura de amido de mandioca nativo e amido de mandioca oxidado (MNO), mistura de amido de mandioca oxidado e goma guar 4 % (O+GG 4 %) e misturas de amido de mandioca nativo, amido de mandioca oxidado e goma guar 4 % (MNO+GG 4 %) na forma retrogradada.

5.5.6 Difração de raios X

Na Figura 22 pode ser observado os difratogramas de raios X para cada amostra. De acordo com Marcon et al. (2009) os amidos podem ser classificados em tipo A se tiverem os picos de maior intensidade 2θ em 15, 17, 18 e 23 °, tipo B em 5,6, 15, 17, 18 e 23 ° e tipo C se forem misturas do tipo A e B. Alguns amidos, como o de mandioca, não possuem uma classificação muito definida, sendo que, alguns autores o classificam como tipo A, enquanto outros o classificam como tipo C (HOOVER, 2001).

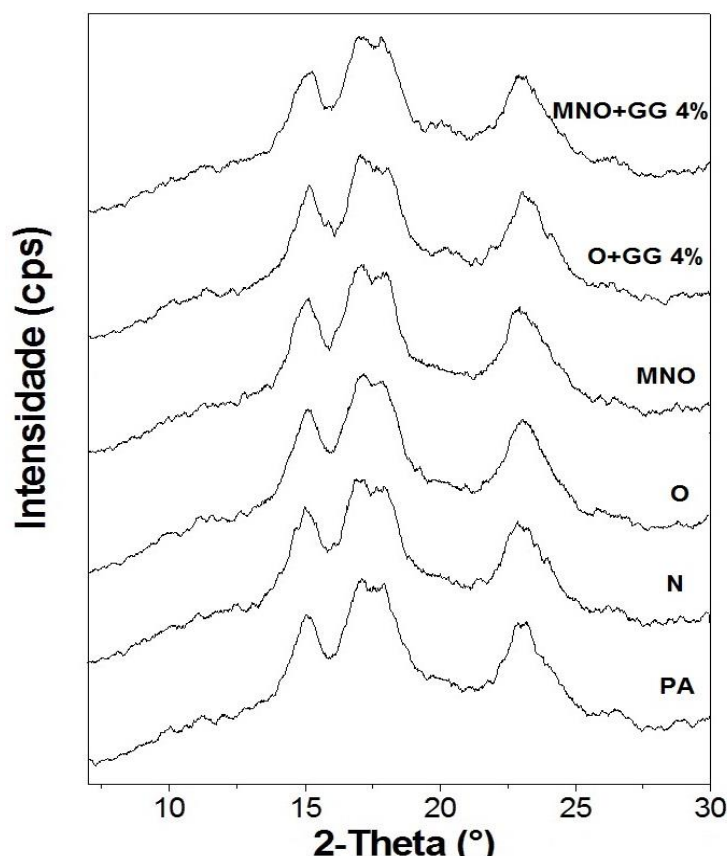


Figura 22 – Difratograma de raio-X do polvilho azedo (PA), amido de mandioca nativo (N), amido de mandioca oxidado (O), mistura de amido de mandioca nativo e amido de mandioca oxidado (MNO), mistura de amido de mandioca oxidado e goma guar 4 % (O+GG 4 %) e mistura de amido de mandioca nativo, amido de mandioca oxidado e goma guar 4 % (MNO+GG 4 %).

Todas as amostras analisadas apresentaram picos de difração correspondente ao ângulo 2θ em 15,20 °, 17,23 °, 18,01 ° e 23,12 °, apresentando, portanto, um padrão cristalino tipo A. Resultados semelhantes para o amido de mandioca foram encontrados por Marcon et al. (2009), Chen et al. (2011) e Kasemwong et al. (2011). A amostra O apresentou picos mais definidos sugerindo que as regiões cristalinas dos grânulos são ligeiramente degradadas pela oxidação (FRANCO; CABRAL; TAVARES, 2002). Além de apresentarem picos característicos nas regiões já mencionadas, as amostras O+GG 4 % e MNO+GG 4 % apresentaram um discreto pico 2θ em torno de 21 ° o que pode ser atribuído à presença da

goma guar. A Figura 23 mostra o perfil de cristalinidade obtido para a goma guar. Como pode ser observado, a mesma apresenta um pico intenso no ângulo 2θ em $20,51^\circ$, confirmando que o pico que apareceu nesta região nas amostras O+GG 4 % e MNO+GG 4 % eram referentes à goma guar. Mudgil, Barak e Khatkar (2011) obtiveram resultados semelhantes ao presente trabalho, sendo que, a região cristalina da goma guar foi observada em $20,20^\circ$. Os autores ainda relataram que a goma guar apresenta uma cristalinidade geral baixa por ser representada através de um único pico.

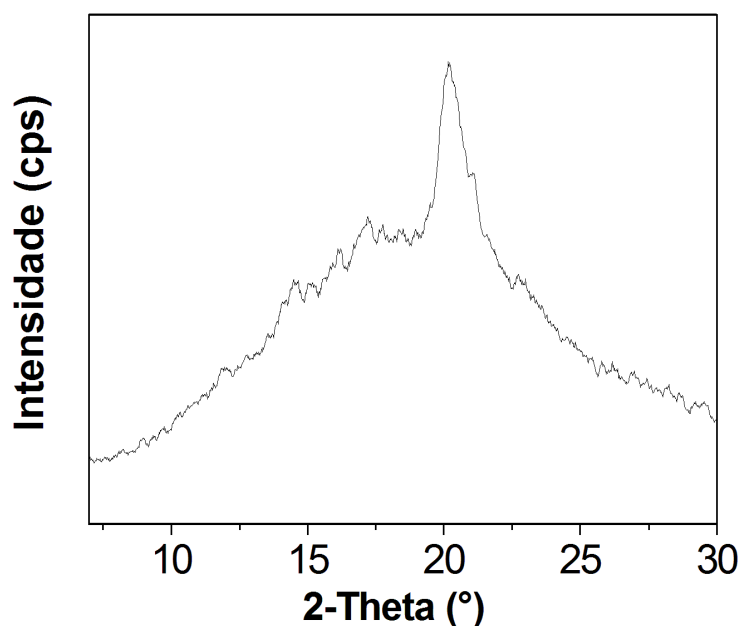


Figura 23 – Difratograma de raios X da goma guar.

A cristalinidade relativa foi calculada usando-se a Equação 5 e foi constatado que não houve diferença significativa entre as amostras estudadas ($p > 0,05$) (Tabela 16) apesar da amostra O ter apresentado picos mais definidos na Figura 22. Lawal et al. (2005), Chavez-Murillo, Wang e Bello-Perez (2008), Liu et al. (2013) também não observaram mudanças na cristalinidade do amido após oxidação. Dessa forma, pode-se dizer que a oxidação afeta a apenas as regiões amorfas dos grânulos de amido, com degradação das moléculas de amilose e as regiões cristalinas permanecem intactas (KUAKPETTON; WANG 2001; CHAVEZ-MURILLO; WANG; BELLO-PEREZ, 2008). Nas amostras contendo goma guar (O+GG 4 % e MNO+GG 4 %) a cristalinidade foi calculada considerando-se os picos de maior intensidade, dessa forma, o pico referente à goma guar não foi levado em consideração e a cristalinidade não foi alterada.

Tabela 16 – Cristalinidade relativa das amostras PA, N, O, MNO, O+GG 4 % e MNO+GG 4 %.

Amostras	Grau de Cristalinidade (%)
PA	21,47±0,12
N	21,33±0,28
O	21,87±0,38
MNO	21,21±0,03
O+GG 4 %	21,99±0,54
MNO+GG 4 %	21,56±0,04
p (Brown-Forsythe)**	0,48
p (Anova)**	0,060

* PA: polvilho azedo, N: amido de mandioca nativo, O: amido de mandioca oxidado, MNO: mistura de amido de mandioca nativo e amido de mandioca oxidado, O+GG 4 %: mistura binária de amido de mandioca oxidado e goma guar, MNO+GG 4 %: mistura ternária de amido de mandioca nativo, amido de mandioca oxidado e goma guar.

** Valores de probabilidade obtidos segundo o teste de Brown-Forsythe para homogeneidade de variâncias e ANOVA fator único para diferença significativa.

5.6 ELABORAÇÃO E AVALIAÇÃO DO ENVELHECIMENTO DOS PÃES DE QUEIJO

Pães de queijo foram desenvolvidos a fim de avaliar se as misturas desenvolvidas eram eficientes em retardar o envelhecimento dos mesmos (percebido sensorialmente pelo endurecimento). O envelhecimento dos pães de queijo foi avaliado por meio do parâmetro de dureza (2 h, 8 h, 24 h e 30 h após o assamento dos mesmos) utilizando-se um texturômetro, além disso, o teor de umidade dos miolos dos pães de queijo foi analisado. A dureza ou firmeza dos pães está relacionada com a força aplicada para ocasionar uma deformação ou rompimento da amostra, avaliada por texturômetros mecânicos (ESTELLER; LANNES, 2005). De acordo com Demirkesen et al. (2014) o envelhecimento de pães está relacionado com fenômenos complexos que envolvem a retrogradação do amido e a difusão da umidade, esses fenômenos resultam no endurecimento do miolo dos pães, que é considerado o principal indício de envelhecimento dos mesmos.

Biscoitos de polvilho não foram desenvolvidos pois estes produtos possuem uma crocância característica o que poderia ser entendida pelo texturômetro como dureza excessiva. O envelhecimento dos pães de queijo em termos do parâmetro dureza (N) está apresentado na Figura 24.

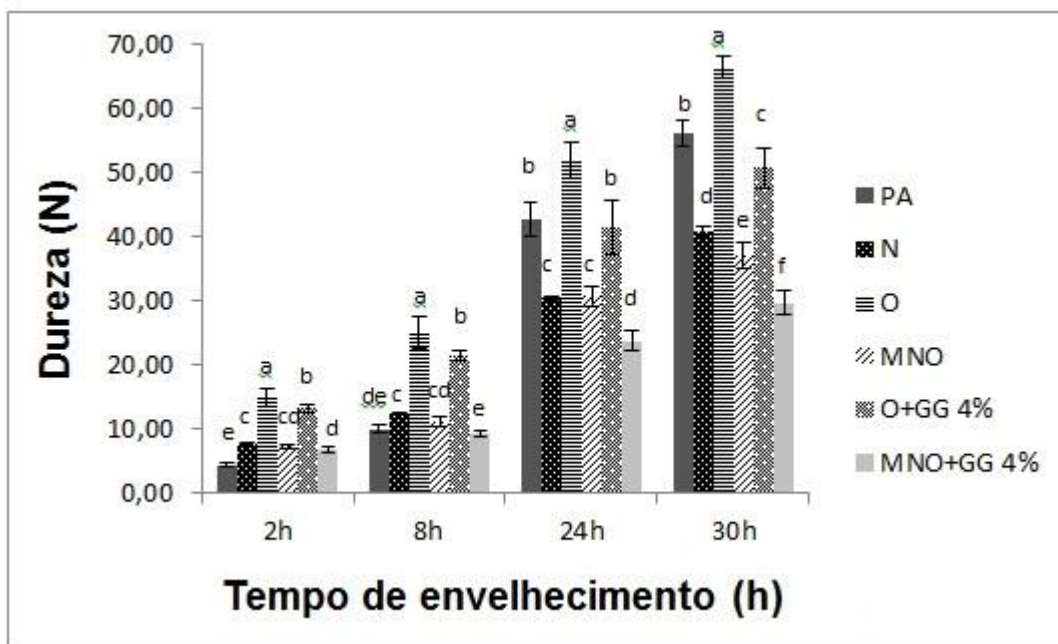


Figura 24 – Dureza de pães de queijo desenvolvidos com o polvilho azedo (PA), amido de mandioca nativo (N), amido de mandioca oxidado (O), mistura de amido de mandioca nativo e amido de mandioca oxidado (MNO), mistura de amido de mandioca oxidado e goma guar 4 % (O+GG 4 %) e mistura de amido de mandioca nativo, amido de mandioca oxidado e goma guar 4 % (MNO+GG 4 %).

* Letras diferentes entre as colunas referentes a cada intervalo de tempo de envelhecimento representam diferença significativa de acordo com o teste de Fisher LSD ($p < 0,05$).

Observando-se a Figura 24 pode-se dizer que quando os pães de queijo ainda estavam frescos (2 h após o assamento) os produtos formulados com a amostra PA apresentaram uma menor dureza (4,48 N), quando comparados com os formulados com as amostras N (7,49 N) MNO (7,19 N), MNO+GG 4 % (6,71 N), O+GG 4 % (13,16 N) e O (14,89 N). Após o armazenamento dos pães de queijo por 8 horas (em sacos plásticos e temperatura ambiente) ocorreu um aumento da dureza de todos os produtos, porém, os pães de queijo formulados com as amostras contendo o amido oxidado (O e O+GG 4 %) continuaram apresentando maior dureza e os desenvolvidos com as amostras PA e MNO+GG 4 % foram os mais macios. Na Figura 25 podem ser observados os pães de queijo desenvolvidos com as amostras PA, N, O, MNO, O+GG 4 % e MNO+GG 4 % 2 horas após o assamento. Pode-se evidenciar visualmente que a propriedade de expansão seguiu esta ordem $MNO > O > PA > MNO+GG 4 \% > O+GG 4 \% > N$ estando de acordo com os resultados de valores de expansão encontrados na Tabela 10.

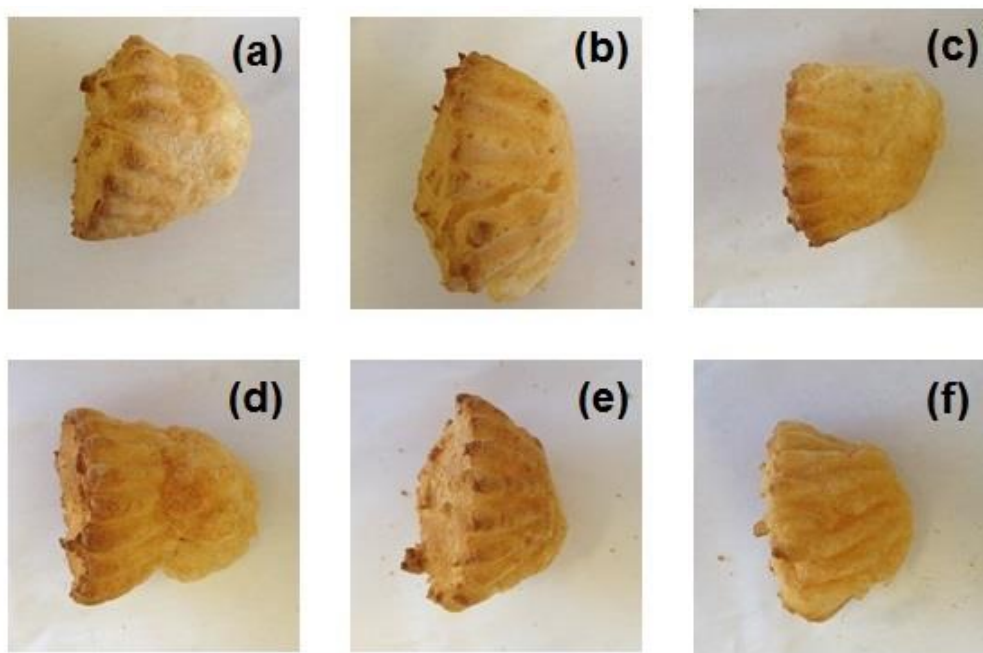


Figura 25 – Pães de queijo desenvolvidos com as amostras (a) PA, (b) N, (c) O, (d) MNO, (e) O+GG 4 % (f) MNO+GG 4 %.

Em intervalos de tempo superiores à 8 horas o envelhecimento dos pães de queijo pôde ser melhor evidenciado, pois os valores de dureza de todos os produtos desenvolvidos aumentaram consideravelmente após 24 h e 30 h de armazenamento (Figura 24). Os produtos desenvolvidos com a amostra PA, que se apresentavam macios quando armazenados por 2 h e 8 h, envelheceram rapidamente após este período e isso foi evidenciado pela elevada dureza de 42,59 N e 56,08 N após 24 h e 30 h de armazenamento respectivamente. Como já mencionado, o polvilho azedo é muito utilizado na fabricação de pães de queijo e biscoitos de polvilho, porém o envelhecimento rápido dos produtos formulados com este tipo de amido é uma desvantagem fazendo com que os mesmos sejam agradáveis ao paladar somente algumas horas após o assamento. Além disso, como foi evidenciado na Tabela 10 o polvilho azedo é instável a ciclos de congelamento-descongelamento, fazendo com que seu uso não seja indicado para pães de queijo congelados.

O amido de mandioca nativo é utilizado em algumas formulações de produtos panificados livres de glúten para substituir o polvilho azedo, pois possui menor retrogradação (Tabelas 10 e 12) e como pode ser observado na Figura 24 os produtos formulados com a amostra N apresentaram um envelhecimento menos pronunciado (dureza de 30,47 N e 40,63 N após 24 h e 30 h de armazenamento respectivamente) do que os elaborados com a amostra PA (dureza de 42,59 N e 56,08 N). Apesar da dureza dos pães de queijo elaborados com a amostra N ser menor, pode-se dizer que a amostra N reduziu o envelhecimento dos produtos

panificados de forma limitada, e por isso foi verificado o efeito das demais amostras (O, MNO, O+GG 4 % e MNO+GG 4 %) no envelhecimento dos pães de queijo.

É importante ressaltar que o amido oxidado desenvolvido (amostra O) é considerado comestível de acordo com a legislação norte americana, da FDA - *Food and Drug Administration (Food Additives Permitted for Direct Addition to Food for Human Consumption)*, pois a mesma estabelece que para o amido oxidado ser considerado seguro para ser ingerido, a quantidade de cloro (proveniente do hipoclorito de sódio) não deve exceder 5,5 g por 100 g de amido (FDA, 2007). Como o amido oxidado produzido possui 2 g de cloro ativo por 100 g amido, o mesmo está de acordo com o permitido por essa legislação, podendo ser utilizado na formulação dos pães de queijo. Os produtos panificados elaborados com a amostra O que já apresentavam o maior valor de dureza após 2 h e 8 h de armazenamento continuaram apresentando a maior dureza dentre todas as amostras analisadas após 24 h e 32 h de armazenamento (Figura 24). A adição de goma guar (amostra O+GG 4 %), reduziu significativamente o envelhecimento dos produtos formulados somente com a amostra O, porém, os pães de queijo desenvolvidos com essa mistura se apresentaram mais duros do que os elaborados com as amostras PA, N, MNO e MNO+GG 4 %.

A oxidação provoca uma degradação das cadeias de amido, com redução da massa molar do mesmo (KUAKPETOON; WANG, 2001; LAWAL, 2004; VATANASUCHART et al., 2005). Como o amido é formado por monômeros de glucose, a degradação das cadeias do amido pode ter causado a exposição dessas moléculas deixando-as susceptíveis ao processo de caramelização. De acordo com Ribeiro e Seravalli (2004) a caramelização envolve a degradação de açúcares (na ausência de aminoácidos) quando estes são submetidos à temperaturas maiores do que 120 °C. Como os pães de queijo foram assados em temperaturas altas (200 °C) é provável que tenha ocorrido a caramelização dos monômeros de glucose. Na Figura 26 (a) e (e) estão apresentadas as imagens dos pães de queijo elaborados com a amostra O e O+GG 4 % respectivamente e o aspecto de caramelização dos produtos pode ser observado. Dessa forma, pode-se dizer que apesar da amostra O+GG 4 % ter apresentado bons resultados quanto à propriedade de expansão (Tabela 10) e retrogradação (Tabelas 10 e 12) a mesma não é adequada para ser aplicada em produtos panificados livres de glúten.

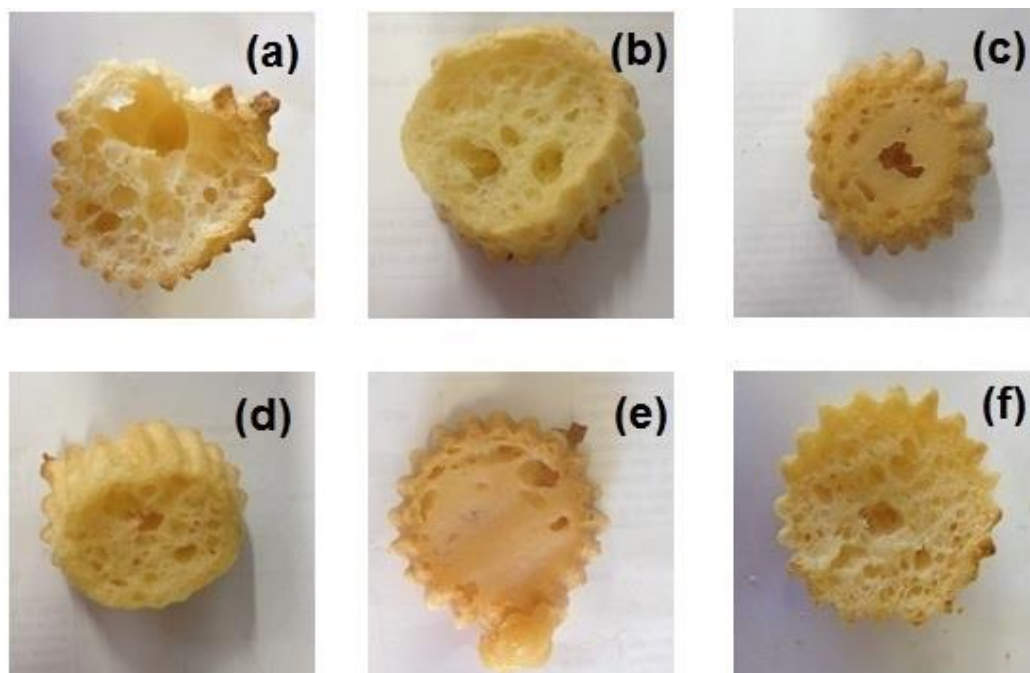


Figura 26 – Aparência dos miolos de pães de queijo desenvolvidos com as amostras (a) PA, (b) N, (c) O, (d) MNO, (e) O+GG 4 % (f) MNO+GG 4 %.

Quando o amido de mandioca nativo foi misturado ao amido de mandioca oxidado (amostra MNO) a caramelização do pão de queijo não foi observada (Figura 26). A dureza dos produtos elaborados com a amostra MNO (30,69 N) foi igual ao daqueles elaborados com a amostra N (30,44 N) após 24 h de armazenamento ($p < 0,05$), porém, após 30 h de armazenamento apresentaram uma dureza de 37,00 N, ou seja, significativamente menor do que os pães de queijo feitos com as amostras PA (56,08 N), N (40,64 N), O (66,29 N) e O+GG 4 % (50,69 N). Os produtos formulados com a amostra MNO+GG 4 % foram os mais macios dentre todas as amostras analisadas após 24 h e 30 h de armazenamento (dureza de 23,71 N e 29,59 N respectivamente), podendo-se dizer que, neste caso, a goma guar retardou o envelhecimento dos pães de queijo.

Ribotta et al. (2004) evidenciaram que a goma guar (0,5 %) foi capaz de retardar o envelhecimento de pães brancos armazenados por 2 h, 24 h, 72 h e 168 h a 20 °C. Os pães sem adição de goma guar apresentaram uma dureza de aproximadamente 1400 g (equivalente a 13,72 N) após 72 h de armazenamento, enquanto que os com adição desta goma tiveram dureza de 800 g (equivalente a 7,84 N). Rosell, Rojas e Benedito de Barber (2001) avaliaram o efeito da adição de hidrocolóides (0,5 %) na firmeza do miolo de pão branco e constataram que a goma κ -carragena e o HPMC reduziram a firmeza do mesmo, porém, a goma xantana provocou um aumento considerável da firmeza, e concluíram que o tipo de goma utilizada

interfere no envelhecimento dos produtos panificados livres de glúten. O efeito dos hidrocolóides em retardar o envelhecimento de produtos panificados ainda foi evidenciado por Bárcenas, Benedito e Rosell (2004), Sciarini et al. (2012) e Rodriguez-Sandoval, Cortes-Rodriguez e Manjarres-Pinzon (2014).

Com relação à umidade dos miolos dos pães de queijo, pode-se perceber pela Tabela 17 que, 2 h após o assamento não houve diferença significativa entre as amostras estudadas ($p>0,05$). Após 8 h de armazenamento não ocorreu muita alteração na umidade dos miolos, porém, após 24 h e 30 h de armazenamento a umidade diminuiu consideravelmente em comparação com os valores encontrados após 2 h e 8h de armazenamento. Como observado na Tabela 17, os miolos dos pães de queijo elaborados com a amostra O apresentaram os menores valores de umidade após 24 h e 30 h de armazenamento, enquanto que os maiores valores foram encontrados para os produtos produzidos com amostra MNO+GG 4 %.

Tabela 17 – Teor de umidade dos miolos de pães de queijos produzidos com as amostras PA, N, O, MNO, O+GG 4 % e MNO+GG 4 %.

Amostras	Teor de umidade dos miolos (%)			
	2 h	8 h	24 h	30 h
PA	39,67±0,75	39,22±0,87 ^b	35,19±0,56 ^c	35,02±0,44 ^b
N	39,04±2,12	38,94±0,64 ^b	36,02±0,81 ^{bc}	35,11±0,20 ^b
O	37,82±1,37	37,16±1,44 ^c	32,94±0,27 ^d	31,13±0,50 ^c
MNO	39,44±0,59	39,20±0,39 ^b	36,50±0,45 ^b	36,19±0,64 ^a
O+GG 4 %	40,41±1,12	40,10±0,12 ^{ab}	35,86±0,88 ^{bc}	34,49±0,47 ^b
MNO+GG 4 %	41,23±0,57	40,90±0,41 ^a	38,81±0,54 ^a	37,07±0,70 ^a
p (Brown-Forsythe)**	0,66	0,77	0,83	0,91
p (Anova)**	0,069	<0,001	<0,001	<0,001

* PA: polvilho azedo, N: amido de mandioca nativo, O: amido de mandioca oxidado, MNO: mistura de amido de mandioca nativo e amido de mandioca oxidado, O+GG 4 %: mistura binária de amido de mandioca oxidado e goma guar, MNO+GG 4 %: mistura ternária de amido de mandioca nativo, amido de mandioca oxidado e goma guar.

** Valores de probabilidade obtidos segundo o teste de Brown-Forsythe para homogeneidade de variâncias e ANOVA fator único para diferença significativa.

*** Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa de acordo com o teste de Fisher LSD ($p<0,05$).

Os teores de umidade dos miolos (Tabela 17) se correlacionaram negativamente com os valores de dureza (Figura 24) como pode ser observado pela correlação de Pearson (Tabela 18), ou seja, quanto maior o teor de umidade do miolo do pão, menor é a sua dureza ($p<0,05$). Dessa forma, pode-se dizer que, além da retrogradação do amido, a umidade também interfere no envelhecimento dos produtos panificados livres de glúten. A correlação de Pearson foi

feita somente nos tempos de 24 h e 30 h após o assamento, pois foram nestes tempos que ocorreram grandes alterações nos valores de umidade e o envelhecimento pôde ser percebido.

Tabela 18 - Matriz de Correlação de Pearson para o teor de umidade dos miolos de pães de queijo 24 h e 30 h após o assamento e dureza dos pães de queijo 24 h e 30 h após o assamento.

Análises	Teor de umidade dos miolos 24 h após o assamento (%)	Teor de umidade dos miolos 30 h após o assamento (%)	Dureza dos pães de queijo 24 h após o assamento (N)	Dureza dos pães de queijo 30 h após o assamento (N)
Teor de umidade dos miolos 24 h após o assamento (%)	1,00	0,94*	-0,93*	-0,94*
Teor de umidade dos miolos 30 h após o assamento (%)		1,00	-0,91*	-0,91*
Dureza dos pães de queijo 24 h após o assamento (N)			1,00	0,99*
Dureza dos pães de queijo 30 h após o assamento (N)				1,00

*correlações significativas (teste de Pearson, $p < 0,05$).

De acordo com Sciarini et al. (2012) a umidade é um importante parâmetro no processo de endurecimento do pão. Os autores também relataram que há uma correlação negativa entre a umidade do miolo e o endurecimento do mesmo. Dessa forma, pode-se dizer que como a goma guar possui uma elevada capacidade de absorção de água (LEE et al., 2002), a umidade dos miolos dos pães de queijo produzidos com a amostra MNO+GG 4 % foi maior (Tabela 18), sendo, conseqüentemente mais macios e tendo um envelhecimento mais tardio após 24 h e 30 h de armazenamento do que os produtos elaborados com as demais amostras. Guarda et al. (2004) afirmaram que o mecanismo dos hidrocolóides reduzirem a dureza dos miolos dos pães ainda não está totalmente elucidado. Segundo Armero e Collar (1996) os hidrocolóides conseguem enfraquecer a estrutura de amido provocando uma melhor distribuição e retenção da água no miolo do pão e diminuindo, conseqüentemente, a dureza do mesmo. Davidou et al. (1996) propuseram que os hidrocolóides conseguem enfraquecer a estrutura devido a inibição da associação das moléculas de amilose e amilopectina, ou seja,

como já mencionado e evidenciado anteriormente, os hidrocolóides são capazes de reduzir a retrogradação do amido, retardando, conseqüentemente, o envelhecimento de pães.

Além de retardar o envelhecimento dos pães de queijo a adição da goma guar permitiu a eliminação da etapa de escaldamento do amido com líquido aquecido (fervura) do processo de produção deste produto. De acordo Casas, Mohedani e Ochoa (2000), Lee et al. (2002) e Srichamroen (2007) as gomas apresentam elevada capacidade de absorção de água fria, o que permitiu que a massa produzida com a amostra MNO+GG 4 % fosse consistente e tivesse boa propriedade de expansão adicionando-se somente água fria à mesma, sem a utilização da etapa escaldamento.

6 CONCLUSÃO

Analisando a estabilidade a ciclos de congelamento-descongelamento e a propriedade de expansão das misturas amido-goma desenvolvidas concluiu-se que as amostras O+GG 4 % e MNO+GG 4 % foram consideradas as melhores misturas quanto à estabilidade a ciclos de congelamento-descongelamento e propriedade de expansão por possuírem menor liberação de água nos sucessivos ciclos de congelamento-descongelamento quando comparadas com as amostras PA, N, O, A, MNO, MNA e com misturas feitas com as demais gomas (locusta, xantana e carragena) e por continuarem tendo uma boa propriedade de expansão mesmo após a adição da goma guar. A baixa retrogradação das amostras O+GG 4 % e MNO+GG 4 % foi confirmada pela análise de DSC avaliando-se a entalpia de retrogradação das amostras. A relação existente entre a análise de estabilidade a ciclos de congelamento-descongelamento e a análise de retrogradação por DSC foi comprovada pela Correlação de Pearson.

Quanto às propriedades tecnológicas, as amostras O+GG 4 % e MNO+GG 4 % apresentaram viscosidades de pasta elevadas, significativamente superiores que as amostras PA e O, tiveram também maior poder de intumescimento e menor solubilidade em relação às amostras sem goma (O e MNO, respectivamente) e claridade de pasta significativamente inferior às amostras sem goma (O e MNO, respectivamente). Os resultados referentes à retrogradação avaliados por meio do RVA e da claridade de pasta (transmitância) foram contraditórios aos encontrados para a análise de estabilidade a ciclos de congelamento-descongelamento e retrogradação por DSC e isso ocorreu devido às diferenças existentes na natureza das técnicas analíticas. Como a avaliação da retrogradação a longo prazo era mais importante no presente trabalho, levando-se em consideração que o objetivo do mesmo era avaliar o envelhecimento de produtos panificados livres de glúten e que grande parte dos pães de queijo do território brasileiro são comercializados na forma de massa congelada, os resultados de sinérese e a entalpia de retrogradação foram considerados mais relevantes.

Analisando os espectros FTIR não foi possível identificar diferenças estruturais entre as amostras estudadas (PA, N, O, MNO, O+GG 4 % e MNO+GG 4 %), porém, a análise de PCA conseguiu separar as amostras em função da presença ou não dos grupos carboxilas. A retrogradação avaliada por FTIR, por meio da análise de PCA, mostrou que as amostras O+GG 4 % e MNO+GG 4 % separaram-se das demais, confirmando a menor retrogradação das mesmas. Com relação a cristalinidade relativa, as amostras estudadas não diferiram significativamente entre si.

A análise de dureza dos pães de queijo, realizada por meio do texturômetro, revelou que apesar dos produtos desenvolvidos com a amostra PA se apresentaram macios 2 h e 8 h

após o assamento, os mesmos tiveram um envelhecimento pronunciado após 24 h e 30 h de armazenamento. Os pães de queijo elaborados com a amostra MNO+GG 4 % apresentaram a menor dureza dentre as amostras estudadas após 24 h e 30 h de armazenamento, comprovando que a menor retrogradação da amostra proporciona um envelhecimento tardio aos produtos panificados desenvolvidos com a mesma. Em contrapartida, os produtos desenvolvidos com a amostra O+GG 4 % apresentaram uma dureza elevada em todos os tempos avaliados. Além da retrogradação do amido, o teor de umidade dos miolos dos pães de queijo também influenciou no endurecimento dos mesmos, tendo uma correlação negativa (verificada pela correlação de Pearson) com a dureza das amostras.

Por fim, pode-se afirmar que a amostra MNO+GG 4 % foi a mais eficiente em retardar o envelhecimento dos pães de queijo em comparação com as demais amostras (PA, N, O, MNO, O+GG 4 %) e isto ocorreu devido à baixa retrogradação dessa amostra evidenciada pelas análises de estabilidade a ciclos de congelamento-descongelamento, DSC e FTIR. Além disso, apesar da sua propriedade de expansão ser inferior à das amostras MNO e O, a mesma não diferiu significativamente da amostra PA e foi significativamente superior à da amostra N, sendo considerada elevada ($>10 \text{ mL.g}^{-1}$). Outra vantagem da amostra MNO+GG 4 % é que a adição de goma possibilitou a eliminação da etapa de escaldamento do amido com líquido aquecido para a produção do pão de queijo, uma vez que a goma guar apresenta elevada capacidade de absorção de água fria. Dessa forma, pode-se dizer que a pré-mistura MNO+GG 4 % desenvolvida pode ser utilizada para substituir o polvilho azedo e/ou amido de mandioca nativo em formulações de produtos panificados livres de glúten.

REFERÊNCIAS

- AACC. **American Association of Cereal Chemists**: Approved Methods of the AACC, 9th ed. 1995. Method 61-02.
- ABAM – **Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca**. 2012. Disponível em : <www.abam.com.br>. Acesso em: 01/05/2013.
- ACHILLE, T. F.; NRSQUO, A.; GEORGES, G.; ALPHONSE, K. Contribution to light transmittance modelling in starch media. **African Journal of Biotechnology**, v. 6, n. 5, p. 569-575, 2007.
- ALLONCLE, M.; DOUBLIER, J. L. Viscoelastic properties of maize starch/hydrocolloid pastes and gels. **Food Hydrocolloids**, v. 5, n. 5, p. 455-467, 1991.
- ALVARADO, P. M.; GROSMARE, L.; DUFOUR, D.; TORO, A. G.; SÁNCHEZ, T.; CALLE, F.; SANTANDER, M. A. M.; CEBALLOS, H.; DELARBRE, J. L.; TRAN, T. Combined effect of fermentation, sun-drying and genotype on breadmaking ability of sour cassava starch. **Carbohydrate polymers**, v. 98, n. 1, p. 1137-1146, 2013.
- AMAYA-LLANO, S. L., MARTÍNEZ-ALEGRÍA, A. L., ZAZUETA-MORALES, J. J., & MARTÍNEZ-BUSTOS, F. Acid thinned jicama and maize starches as fat substitute in stirred. **LWT-Food Science and Technology**, v. 41, n. 7, p. 1274-1281, 2008.
- AOAC. Official methods of analysis. **Journal of AOAC International**. 17th ed Gaithersburg, MD:2000.
- APLEVICZ, K. S.; DEMIATE, I. M. Caracterização de amidos de mandioca nativos e modificados e utilização em produtos panificados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 3, p. 478-484, 2007.
- ARMERO, E.; COLLAR, C. Antistaling additive effects on fresh wheat bread quality/Efectos de los aditivos antienviejecimiento sobre la calidad del pan fresco. **Food Science and Technology International**, v. 2, n. 5, p. 323-333, 1996.
- ASCHERI, D. P. R.; VILELA, E.R. Alterações do polvilho da mandioca pela fermentação, no fabrico de biscoitos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 30, n. 2, p. 269-279, 1995.
- ATWELL, W. A.; HOOD, L. F.; LINEBACK, D. R. The terminology and methodology associated with basic starch phenomena. **Cereal Food World**, v. 33, n. 3, p. 306-311, 1998.
- BAHNASSEY, Y. A.; BREENE, W. M. Rapid Visco-Analyzer (RVA) pasting profiles of wheat, corn, waxy corn, tapioca and amaranth starches (*A. hypochondriacus* and *A. cruentus*) in the presence of konjac flour, gellan, guar, xanthan and locust bean gums. **Starch-Stärke**, v. 46, n. 4, p. 134-141, 1994.
- BÁRCENAS, M. E.; BENEDITO, C.; ROSELL, C. M. Use of hydrocolloids as bread improvers in interrupted baking process with frozen storage. **Food Hydrocolloids**, v. 18, n. 5, p. 769-774, 2004.

BEMILLER, J. N. Pasting, paste, and gel properties of starch–hydrocolloid combinations. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 2, p. 386-423, 2011.

BENINCA, C.; COLMAN, T. A. D.; LACERDA, L. G.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; DEMIATE, I. M.; BANNACH, G.; SCHNITZLER, E. Thermal, rheological, and structural behaviors of natural and modified cassava starch granules, with sodium hypochlorite solutions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 111, n. 3, p. 2217-2222, 2013a.

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, 2013b.

BERTOLINI, A. C.; MESTRES, C.; LOURDIN, D.; VALLE, G. D.; COLONNA, P. Relationship between thermomechanical properties and baking expansion of sour cassava starch (polvilho azedo). **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 81, n. 4, p. 429-435, 2001.

BOTELHO, F. S. **Efeito das gomas xantana e/ou guar na textura de pães isentos de glúten elaborados com farinhas de arroz e de milho**. 102f. Dissertação (Mestrado em Ciências Gastronômicas) – Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2012.

BOTHAM, R.; CAIRNS, P.; MORRIS, V. J.; RING, H. N.; ENGLYST, J. H. A physicochemical characterization of chick pea starch resistant to digestion in the human small intestine. **Carbohydrate Polymers**, v. 26, n. 2, p. 83-90, 1995.

BRANDÃO, L. V.; ESPERIDIÃO, M.C.A.; DRUZIAN, J. I. Utilização do soro de mandioca como substrato fermentativo para a biosíntese de goma xantana: viscosidade aparente e produção. **Polímeros**, v. 20, n. 3, p. 175-180, 2010.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 259 de 20 de setembro de 2002. Regulamento Técnico sobre Rotulagem de Alimentos Embalados. **Diário Oficial da União**. Brasília, DF, 23 de setembro de 2002.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 263 de 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos. **Diário Oficial da União**. Brasília, DF, 22 de setembro de 2005.

BRENNAN, C. S.; TAN, C. K.; KURI, V.; TUDORICA, C. M. The pasting behaviour and freeze–thaw stability of native starch and native starch–xanthan gum pastes. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 39, n. 10, p. 1017-1022, 2004.

BRENNAN, M. A.; MERTS, I.; MONRO, J.; WOOLNOUGH, J.; BRENNAN, C. S. Impact of guar gum and wheat bran on the physical and nutritional quality of extruded breakfast cereals. **Starch-Stärke**, v. 60, n. 5, p. 248-256, 2008.

BUDIAMAN, E. R.; FENNEMA, O. Linear rate of water crystallization as influenced by temperature of hydrocolloid suspensions. **Journal of Dairy Science**, v. 70, n. 3, p. 534-546, 1987.

BULÉON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALL, S. Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 23, n. 2, p. 85-112, 1998.

BUSHRA, M.; YUN, X. X.; PAN, S. Y.; HYDAMAKA, A.; HUA, M. W.; FENG, W. L. Effect of oxidation and esterification on functional properties of mung bean (*Vigna radiata* (L.) Wilczek) starch. **European Food Research and Technology**, v. 236, n. 1, p. 119–128, 2013.

BUTARELO, S. S.; BELEIA, A.; FONSECA, I. C. B.; ITO, K. C. Hidratação de tecidos de raízes de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, n. 3, p. 311-315, 2004.

CABRERA-CHÁVEZ, F.; CALDERÓN DE LA BARCA, A. M. Trends in wheat technology and modification of gluten proteins for dietary treatment of coeliac disease patients. **Journal of Cereal Science**, v. 52, n. 3, p. 337-341, 2010.

CAI, X. R.; HONG, Y.; GU, Z. B. A.; ZHANG, Y. Y. The effect of electrostatic interactions on pasting properties of potato starch/xanthan gum combinations. **Food Research International**, v. 44, n. 9, p. 3079–3086, 2011.

CAMPO, V. L.; KAWANO, D. F.; SILVA J. D. B.; CARVALHO, I. Carrageenans: Biological properties, chemical modifications and structural analysis - A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 2, p. 167-180, 2009.

CARDOSO, C. E. L. **Competitividade e inovação tecnológica na cadeia agroindustrial da fécula de mandioca**. 207 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2003.

CASAS, J. A.; MOHEDANO, A. F.; GARCÍA-OCHOA, F. Viscosity of guar gum and xanthan/guar gum mixture solutions. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 80, n. 12, p. 1722-1727, 2000.

CAUVAIN, S.P. Improving the control of staling in frozen bakery products. **Trends in Food Science & Technology**, v. 9, n. 2, p. 56-61, 1998.

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O.; TAKAHASHI, M. **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas**. Editora Fundação Cargil., v. 3, cap. 3, 2003.

CHAI SAWANG, M.; SUPHANTHARIKA, M. Effects of guar gum and xanthan gum additions on physical and rheological properties of cationic tapioca starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 61, n. 3, p. 288-295, 2005.

CHAI SAWANG, M.; SUPHANTHARIKA, M. Pasting and rheological properties of native and anionic tapioca starches as modified by guar gum and xanthan gum. **Food Hydrocolloids**, v. 20, n. 5, p. 641-649, 2006.

CAROENREIN, S.; PREECHATHAMMAWONG, N. Effect of waxy rice flour and cassava starch on freeze-thaw stability of rice starch gels. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 2, p. 1032–1037, 2012.

CHÁVEZ-MURILLO, C. E.; WANG, Y. J.; BELLO-PÉREZ, L. A. Morphological, physicochemical and structural characteristics of oxidized barley and corn starches. **Starch-Stärke**, v. 60, n. 11, p. 634-645, 2008.

CHEN, J. J.; LAI, V. M. F.; LII, C. Y. Effects of compositional and granular properties on the pasting viscosity of rice starch blends. **Starch/Stärke**, v. 55, n. 5, p. 203–212, 2003.

CHEN, Y.; HUANG, S.; TANG, Z.; CHEN, X.; ZHANG, Z. Structural changes of cassava starch granules hydrolyzed by a mixture of α -amylase and glucoamylase. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, n. 1, p. 272-275, 2011.

CHRISTIANSON, D. D.; HODGE, J. E.; OSBORNE, D.; DETROY, R. W. Gelatinization of wheat starch as modified by xanthan gum, guar gum, and cellulose gum. **Cereal Chemistry**, 1981.

COLMAN, T. A. D.; DEMIATE, I. M.; SCHNITZLER, E. The effect of microwave radiation on some thermal, rheological and structural properties of cassava starch. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, n. 3, p. 2245-2252, 2014.

CORONATO, R.; BIASUTTI, E. A.; CARVALHO, C. W.; GROSSMANN, M. V. Gellan gum/cassava starch mixtures in water systems and in milk systems. **Starch-Stärke**, v. 64, n. 5, p. 359-366, 2012.

CORREA, M. J.; FERRERO, C.; PUPPO, C.; BRITES, C. Rheological properties of rice–locust bean gum gels from different rice varieties. **Food Hydrocolloids**, v. 31, n. 2, p. 383-391, 2013.

CRUZ-OREA, A.; PITSI, G.; JAMÉE, P.; THOEN, J. Phase Transitions in the Starch-Water System Studied by Adiabatic Scanning Calorimetry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 6, p. 1335-1344, 2002.

DAVIDOU, S.; LE MESTE, M.; DEBEVER, E.; BEKAERT, D. A contribution to the study of staling of white bread: effect of water and hydrocolloid. **Food Hydrocolloids**, v. 10, n. 4, p. 375-383, 1996.

DEMIATE, I. M.; KOTOVICZ, V. Cassava starch in the Brazilian food industry. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 31, n. 2, p. 388-397, 2011.

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

DEMIATE, I. M.; DUPUY, N.; HUVENNE, J. P.; CEREDA, M. P.; WOSIACKI, G. Relationship between baking behavior of modified cassava starches and starch chemical

structure determined by FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 42, n. 2, p. 149-158, 2000.

DEMIRKESEN, I.; CAMPANELLA, O. H.; SUMNU, G.; SAHIN, S.; HAMAKER, B. R. A Study on Staling Characteristics of Gluten-Free Breads Prepared with Chestnut and Rice Flours. **Food and Bioprocess Technology**, v. 7, p. 806–820, 2014.

DIAS, A. R. G. **Efeito de oxidantes, de ácidos orgânicos e da fração solúvel em água na propriedade de expansão do amido de mandioca fermentado**. 166 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

DIAS, A. R. G.; ELIAS, M. C.; OLIVEIRA, M.; HELBIG, E. Oxidação dos amidos de mandioca e de milho comum fermentados: desenvolvimento da propriedade de expansão. **Food Science and Technology**, v. 27, n. 4, p. 794-799, 2007.

DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. D. R.; ELIAS, M. C.; HELBIG, E.; SILVA, D. O.; CIACCO, C. F. Pasting, expansion and textural properties of fermented cassava starch oxidised with sodium hypochlorite. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 1, p. 268-275, 2011.

ELIASSON, A. C. Differential scanning calorimetry studies on wheat starch-gluten mixtures: II. Effect of gluten and sodium stearoyl lactylate on starch crystallization during ageing of wheat starch gels. **Journal of Cereal Science**, v. 1, n. 3, p. 207-213, 1983.

ESTELLER, M. S.; LANNES, S. C. S. Parâmetros complementares para fixação de identidade e qualidade de produtos panificados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 4, p. 802-806, 2005.

ESTELLER, M.S.; YOSHIMOTO, R. M. O.; AMARAL, R. L.; LANNES, S. C. S. Uso de açúcares em produtos panificados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, n. 4, p. 602-607, 2004.

FAO. Food and Agriculture Organization. Food and Agricultural Commodities Production (2012). Disponível em: <http://faostat.fao.org/> > Acesso em 06 de maio de 2014.

FDA - Food and Drug Administration. **Food starch modified: code of federal regulation**. Washington, v. 3, 2007.

FERNANDES, P. B.; GONÇALVES, M. P.; DOUBLIER, J. L. A rheological characterization of kappa-carrageenan/galactomannan mixed gels: a comparison of locust bean gum samples. **Carbohydrate Polymers**, v. 16, n. 3, p. 253-274, 1991.

FRANCO, C. M. L.; CABRAL, R. A. F.; TAVARES, D. Q. Structural and physicochemical characteristics of lintnerized native and sour cassava starches. **Starch-Stärke**, v. 54, n. 10, p. 469-475, 2002.

FRANCO, C. M. L.; DAIUTO, E. R.; DEMIATE, I. M.; CARVALHO, L. J. C. B.; LEONEL, M.; VILPOUX, O. F.; SARMENTO, S. B. S. **Propriedades gerais do amido**. São Paulo: Fundação Cargill, 2002. 221p.

FUNAMI, T.; KATAOKA, Y.; OMOTO, T.; GOTO, Y.; ASAI, I.; NISHINARI, K. Effects of non-ionic polysaccharides on the gelatinization and retrogradation behavior of wheat starch. **Food Hydrocolloids**, v. 19, n. 1, p. 1-13, 2005a.

FUNAMI, T.; KATAOKA, Y.; OMOTO, T.; GOTO, Y.; ASAI, I.; NISHINARI, K. Food hydrocolloids control the gelatinization and retrogradation behavior of starch. 2b. Functions of guar gums with different molecular weights on the retrogradation behavior of corn starch. **Food Hydrocolloids**, v. 19, n. 1, p. 25-36, 2005b.

FUNAMI, T.; NODA, S.; HIROE, M.; ASAI, I.; IKEDA, S.; NISHINARI, K. Functions of iota-carrageenan on the gelatinization and retrogradation behaviors of corn starch in the presence or absence of various salts. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 7, p. 1273-1282, 2008.

GAISFORD, S. E.; HARDING, S. E.; MITCHELL, J. R.; BRADLEY, T. D. A comparison between the hot and cold water soluble fractions of two locust bean gum samples. **Carbohydrate Polymers**, v. 6, n. 6, p. 423-442, 1986.

GALLAGHER, E.; GORMLEY, T. R.; ARENDT, E. K. Recent advances in the formulation of gluten-free cereal-based products. **Trends in Food Science & Technology**, v. 15, n. 3, p. 143-152, 2004.

GARCIA, A. C. D. B.; LEONEL, M. Effect of lactic acid concentration on expansion property of photochemically modified starches. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 29, n. 3, p. 629-634, 2005.

GARCIA-OCHOA, F.; SANTOS, V. E.; CASAS, J. A.; GOMEZ, E. Xanthan gum: production, recovery, and properties. **Biotechnology advances**, v. 18, n. 7, p. 549-579, 2000.

GARRIDO, L. H.; SCHNITZLER, E.; ZORTÉA, M. E. B.; ROCHA, T. S.; DEMIATE, I. M. Physicochemical properties of cassava starch oxidized by sodium hypochlorite. **Journal of Food Science and Technology**, v. 51, n. 10, p. 2640-2647, 2014.

GARTI, N.; LESER, M. E. Emulsification properties of hydrocolloids. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 12, n. 1-2, p. 123-135, 2001.

GOYCOOLEA, F. M.; MORRIS, E. R.; GIDLEY, M. J. Viscosity of galactomannans at alkaline and neutral pH: evidence of 'hyperentanglement' in solution. **Carbohydrate Polymers**, v. 27, n. 1, p. 69-71, 1995.

GRANATO, D.; CASTRO, I. A.; ELLENDERSEN, L.; MASSON, M. L. Physical stability assessment and sensory optimization of a dairy-free emulsion using response surface methodology. **Journal of Food Science**, v. 75, n. 3, p. S149-S155, 2010.

GRANATO, D.; ARAÚJO CALADO, V. M.; JARVIS, B. Observations on the use of statistical methods in Food Science and Technology. **Food Research International**, v. 55, p. 137-149, 2014.

GUARDA, A.; ROSELL, C. M.; BENEDITO, C.; GALOTTO, M. J. Different hydrocolloids as bread improvers and antistaling agents. **Food Hydrocolloids**, v. 18, n. 2, p. 241-247, 2004.

GUL, K.; RIAR, C. S.; BALA, A.; SIBIAN, M. S. Effect of ionic gums and dry heating on physicochemical, morphological, thermal and pasting properties of water chestnut starch. **LWT-Food Science and Technology**, 2014.

GUNARATNE, A.; CORKE, H. Influence of prior acid treatment on acetylation of wheat, potato and maize starches. **Food Chemistry**, v. 105, n. 3, p. 917-925, 2007.

HERNANDEZ, M. J.; DOLZ, J.; DOLZ, M.; DELEGIDO, J.; PELLICER, J. Viscous synergism in Carrageenans (κ and ι) and Locust bean gum mixtures: Influence of adding Sodium Carboxymethylcellulose. **Food Science and Technology International**, v. 7, n. 5, p. 383-391, 2001.

HEYMAN, B. VAN BOCKSTAELE, F.; VAN DE WALLE, D.; DEWETTINCK, K. Long-term stability of waxy maize starch/xanthan gum mixtures prepared at a temperature within the gelatinization range. **Food Research International**, v. 55, p. 229-238, 2014.

HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, n. 3, p. 253-267, 2001.

HTOON, A.; SHRESTHA, A. K.; FLANAGAN, B. M.; LOPEZ-RUBIO, A.; BIRD, A. R.; GILBERT, E. P.; GIDLEY, M. J. Effects of processing high amylose maize starches under controlled conditions on structural organisation and amylase digestibility. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 2, p. 236-245, 2009.

HUANG, C. C. Physicochemical, pasting and thermal properties of tuber starches as modified by guar gum and locust bean gum. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 44, n. 1, p. 50-57, 2009.

IBGE. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Levantamento sistemático da produção agrícola**. 2013. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/defaulttab.shtm>>. Acesso em: 06 de maio de 2014.

INTERNATIONAL STARCH INSTITUTE. **Determination of reductive power in starch**. Disponível em: <[http://home3.inet.tele.dk./starch/isi/methods 35rcu.htm](http://home3.inet.tele.dk./starch/isi/methods%2035rcu.htm)>. Acesso em: 30 de maio de 2014.

JAYAKODY, L.; HOOVER, R. Effect of annealing on the molecular structure and physicochemical properties of starches from different botanical origins - A review, **Carbohydrate Polymers**, v. 74, n. 3, p. 691-703, 2008.

JAYAKODY, L.; HOOVER, R. The effect of lintnerization on cereal starch granules. **Food Research International**, v. 35, n. 7, p. 665-680, 2002.

JOHN, J. K.; RAJA, K. C. M.; RANI, S.; MOORTHY, S. N.; ELIASSON, A. Properties of arrowroot starch treated with aqueous HCl at ambient temperature. **Journal of Food Science**, v. 67, n. 1, p. 10-14, 2002.

JTONELI, T. C. L.; MÜRR, F. E. X.; PARK, K. L. Revisão: Estudo da reologia de polissacarídeos utilizados na indústria de alimentos. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 7, n. 2, p. 181-204, 2005.

KARAM, L. B.; GROSSMANN, M. V. E.; SILVA, R. S. S. F.; FERRERO, C.; ZARITZKY, N. E. Gel textural characteristics of corn, cassava and yam starch blends: A mixture surface response methodology approach. **Starch-Stärke**, v. 57, n. 2, p. 62-70, 2005.

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

KASEMSUWAN, T.; BAILEY, T.; JANE, J. Preparation of clear noodles with mixtures of tapioca and high-amylose starches. **Carbohydrate polymers**, v. 36, n. 4, p. 301-312, 1998.

KASEMWONG, K.; RUKTANONCHAI, U. R.; SRINUANCHAI, W.; ITTHISOPONKUL, T.; SRIROTH, K. Effect of high-pressure microfluidization on the structure of cassava starch granule. **Starch-Stärke**, v. 63, n. 3, p. 160-170, 2011.

KAUR, M.; OBEROI, D. P. S.; SOGI, D. S.; GILL, B. S. Physicochemical, morphological and pasting properties of acid treated starches from different botanical sources. **Journal of Food Science and Technology**, v. 48, n. 4, p. 460-465, 2011.

KHANNA, S.; TESTER, R. F. Influence of purified konjac glucomannan on the gelatinisation and retrogradation properties of maize and potato starches. **Food Hydrocolloids**, v. 20, n. 5, p. 567-576, 2006.

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

KLUG TAVARES, A. C.; ZANATTA, E.; ZAVAREZE, E. R.; HELBIG, E.; GUERRA DIAS, A. R. The effects of acid and oxidative modification on the expansion properties of rice flours with varying levels of amylose. **LWT-Food Science and Technology**, v. 43, n. 8, p. 1213-1219, 2010.

KRÜGER, A.; FERRERO, C.; ZARITZKY, N. E. Modelling corn starch swelling in batch systems: effect of sucrose and hydrocolloids. **Journal of Food Engineering**, v. 58, n. 2, p. 125-133, 2003.

KUAKPETOON, D.; WANG, Y. J. Characterization of different starches oxidized by hypochlorite. **Starch/Stärke**, v. 53, n. 5, p. 211-218, 2001.

KUAKPETOON, D.; WANG, Y. J. Structural characteristics and physicochemical properties of oxidized corn starches varying in amylose content. **Carbohydrate Research**, v. 34, n. 11, p. 1896-1915, 2006.

KULICKE, W. M.; EIDAM, D.; KATH, F.; KIX, M.; KULL, A. H. Hydrocolloids and rheology: regulation of visco-elastic characteristics of waxy rice starch in mixtures with galactomannans. **Starch-Stärke**, v. 48, n. 3, p. 105-114, 1996.

LACERDA, L. G.; COLMAN, T. A. D.; BAUAB, T.; FILHO, M. A. S.; DEMIATE, I. M.; VASCONCELOS, E. C.; SCHNITZLER, E. Thermal, structural and rheological properties of starch from avocado seeds (*Persea americana*, Miller) modified with standard sodium hypochlorite solutions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, n. 2, p. 1893-1899, 2014.

LAWAL, O. S. Composition, physicochemical properties and retrogradation characteristics of native, oxidised, acetylated and acid-thinned new cocoyam (*Xanthosoma sagittifolium*) starch. **Food Chemistry**, v. 87, n. 2, p. 205-218, 2004.

LAWAL, O. S.; ADEBOWALE, K. O. Physicochemical characteristics and thermal properties of chemically modified jack bean (*Canavalia ensiformes*) starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, n.3, p. 331-341, 2005.

LAWAL, O. S.; ADEBOWALE, K. O.; OGUNSANWO, B. M.; BARBA, L. L.; ILO, N. S. Oxidized and acid thinned starch derivatives of hybrid maize: functional characteristics, wide-angle X-ray diffractometry and thermal properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 35, n. 1, p. 71-79, 2005.

LAZARIDOU, A.; DUTA, D.; PAPAGEORGIOU, M.; BELC, N.; BILIADERIS, C. G. Effects of hydrocolloids on dough rheology and bread quality parameters in gluten-free formulations. **Journal of Food Engineering**, v. 79, n. 3, p. 1033-1047, 2007.

LEACH, H. W.; MCCOWEN, L. D.; SCHOCH, T. J. Structure of starch granule. I. Swelling and solubility patterns of various starches. **Cereal Chemistry**, v. 36, n. 6, p. 534-544, 1959.

LEE, M. H.; BAEK, M. H.; CHA, D. S.; PARK, H. J.; LIM, S. T. Freeze-thaw stabilization of sweet potato starch gel by polysaccharide gums. **Food Hydrocolloids**, v. 16, n. 4, p. 345-352, 2002.

LEITE, T. D.; NICOLETI, J. F.; PENNA, A. L. B.; FRANCO, C. M. L. Effect of addition of different hydrocolloids on pasting, thermal, and rheological properties of cassava starch. **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 32, n. 3, p. 579-587, 2012.

LIN, J. H.; KAO, W. T.; TSAI, Y. C.; CHANG, Y. H. Effect of granular characteristics on pasting properties of starch blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n. 2, p. 1553- 560, 2013.

LIU, H.; ESKIN, N. A.; CUI, S. W. Interaction of wheat and rice starches with yellow mustard mucilage. **Food Hydrocolloids**, v. 17, n. 6, p. 863-869, 2003.

LIU, J.; WANG, B.; LIN, L.; ZHANG, J.; LIU, W.; XIE, J.; DING, Y. Functional, physicochemical properties and structure of cross-linked oxidized maize starch. **Food Hydrocolloids**, v. 36, p. 45-52, 2014.

LO, C. T.; RAMSDEN, L. Effects of xanthan and galactomannan on the freeze/thaw properties of starch gels. **Food/Nahrung**, v. 44, n. 3, p. 211-214, 2000.

MACHADO, A. V.; PEREIRA, J. Efeito do escaldamento nas propriedades tecnológicas e reológicas da massa e do pão de queijo. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras - MG, v. 34, n. 2, p. 421-427, 2010.

MAEDA, K. C.; CEREDA, M. P. Avaliação de duas metodologias de expansão ao forno do polvilho azedo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 21, n. 2, p. 139-143, 2001.

MANDALA, I. G.; BAYAS, E. Xanthan effect on swelling, solubility and viscosity of wheat starch dispersions. **Food Hydrocolloids**, v. 18, n. 2, p. 191-201, 2004.

MARCON, M. J. A.; VIEIRA, G. C. N.; SIMAS, K. N. D.; SANTOS, K.; VIEIRA, M. A.; AMBONI, R. D. D. M. C.; AMANTE, E. R. Effect of the improved fermentation on physicochemical properties and sensorial acceptability of sour cassava starch. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 50, n. 6, p. 1073-1081, 2007.

MARCON, M. J. A.; KURTZ, D. J.; RAGUZZONI, J. C.; DELGADILLO, I.; MARASCHIN, M.; SOLDI, V.; REGINATTO, V.; AMANTE, E. R. Expansion properties of sour cassava starch (Polvilho Azedo): Variables related to its practical application in bakery. **Starch-Stärke**, v. 61, n. 12, p. 716-726, 2009.

MARCOTTE, M.; TAHERIAN HOSHAHILI, A. R.; RAMASWAMY, H. S. Rheological properties of selected hydrocolloids as a function of concentration and temperature. **Food Research International**, v. 34, n. 8, p. 695-703, 2001.

MATSUGUMA, L. S.; LACERDA, L. G.; SCHNITZLER, E.; CARVALHO, M. A. D.; FRANCO, C. M. L.; DEMIATE, I. M. Characterization of native and oxidized starches of two varieties of Peruvian carrot (*Arracacia xanthorrhiza*, B.) from two production areas of Parana state, Brazil. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 52, n. 3, p. 701-713, 2009.

MINIM, V. P. R.; MACHADO, P. T.; CANAVES, E.; PIROZI, M. R. Perfil sensorial e aceitabilidade de diferentes formulações de pão de queijo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 20, n. 2, p. 154-159, 2000.

MIYAZAKI, M.; HUNG, P. V.; MAEDA, T.; MORITA, N. Recent advances in application of modified starches for bread making. **Trends in Food Science and Technology**, Cambridge, v. 17, n. 11, p. 591-599, 2006.

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

MONTOYA, L.; RESTREPO, D.; SUAREZ, H. Influencia del alginato de sodio sobre la sinéresis del jamón cocido. **Revista Facultad Nacional de Agronomía Medellín**, v. 63, n. 1, p. 5409-5415, 2010.

MORRIS, V. J. Science, structure and applications of microbial polysaccharides. **Gums and Stabilizers for the Food Industry**, v. 5, p. 315-328, 1990.

MUADKLAY, J.; CHAROENREIN, S. Effects of hydrocolloids and freezing rates on freeze-thaw stability of tapioca starch gels. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 7, p. 1268-1272, 2008.

MUDGIL, D.; BARAK, S.; KHATKAR, B. S. Guar gum: processing, properties and food applications—A Review. **Journal of Food Science and Technology**, v. 51, n. 3, p. 409-418, 2011.

NOVELO-CEN, L.; BETANCUR-ANCONA, D. Chemical and functional properties of *Phaseolus lunatus* and *Manihot esculenta* starch blends. **Starch-Stärke**, v. 57, n. 9, p. 431-441, 2005.

NWOKOCHA, L. M.; AVIARA, N. A.; SENAN, C.; WILLIAMS, P. A. A comparative study of some properties of cassava (*Manihot esculenta*, Crantz) and cocoyam (*Colocasia esculenta*, Linn) starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 3, p. 362-367, 2009.

OBANNI, M.; BEMILLER, J. N. Properties of Some Starch Blends. **Cereal Chemistry**, v. 74, n. 4, p. 431-436, 1997.

OLIVEIRA, C. S.; ANDRADE, M. M. P.; COLMAN, T. A. D.; COSTA, F. J. O.; SCHNITZLER, E. Thermal, structural and rheological behaviour of native and modified waxy corn starch with hydrochloric acid at different temperatures. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, n. 1, p. 13-18, 2013.

ORTEGA-OJEDA, F. E.; ELIASSON, A. C. Gelatinisation and retrogradation behaviour of some starch mixtures. **Starch-Stärke**, v. 53, n. 10, p. 520-529, 2001.

ORTEGA-OJEDA, F. E.; LARSSON, H.; ELIASSON, A. C. Gel formation in mixtures of high amylopectin potato starch and potato starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 4, p. 505-514, 2004.

PARK, E. Y.; KIM, H. N.; KIM, J. Y.; LIM, S. T. Pasting properties of potato starch and waxy maize starch mixtures. **Starch-Stärke**, v. 61, n. 6, p. 352-357, 2009.

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

PATERAS, I. M. C. Bread spoilage and staling. In: **Technology of Breadmaking**. Springer US, 2007. p. 275-298.

PENG, L.; ZHONGDONG, L.; KENNEDY, J. F. The study of starch nano-unit chains in the gelatinization process. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, n. 2, p. 360-366, 2007.

PÉRET, E.E.; BREENE, W.M.; BAHNASSEY, Y.A. Variations in the gelatinization profiles of cassava, sagu and arrowroot native starches as measured with different thermal and mechanical methods. **Starch/Starke**, v.50, n.2-3, p.70-72, 1998.

PERONI, F. H. G. **Características estruturais e físico-químicas de amidos obtidos de diferentes fontes botânicas**. 118f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de alimentos) - Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2003.

PHILLIPS, G.O.; WILLIAMS, P.A. **Handbook of Hydrocolloids**. Woodhead Publishing, Cambridge, 2000.

PLATA-OVIEDO, M.; CAMARGO, C. Effect of acid treatments and drying processes on physico-chemical and functional properties of cassava starch. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 77, n. 1, p. 103-108, 1998.

PONGSAWATMANIT, R.; SRIJUNTHONGSIRI, S. Influence of xanthan gum on rheological properties and freeze-thaw stability of tapioca starch, **Journal of Food Engineering**, v. 88, n. 1, p. 137-143, 2008.

PONGSAWATMANIT, R.; TEMSIRIPONG, T.; IKEDA, S.; NISHINARI, K. Influence of tamarind seed xyloglucan on rheological properties and thermal stability of tapioca starch. **Journal of Food Engineering**, v. 77, n. 1, p. 41-50, 2006.

PRAJAPATI, V. D.; MAHERIYA, P. M.; JANI, G. K.; SOLANKI, H. K. Carrageenan: a natural seaweed polysaccharide and its applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 105, p. 97-112, 2014.

PRAMODRAO, K. S.; RIAR, C. S. Comparative study of effect of modification with ionic gums and dry heating on the physicochemical characteristic of potato, sweet potato and taro starches. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 613-619, 2014.

PUNCHA-ARNON, S.; PATHIPANAWAT, W.; PUTTANLEK, C.; RUNGSARDTHONG, V.; UTTAPAP, D. Effects of relative granule size and gelatinization temperature on paste and gel properties of starch blends. **Food Research International**, v. 41, n. 5, p. 552-561, 2008.

RIBEIRO, A. P. L. **Estudo dos amidos de mandioca nativo, modificados e modificados combinados por via química para utilização na indústria**. 111f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

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

RIBOTTA, P. D.; PEREZ, G. T.; LEON, A. E.; ANON, M. C. Effect of emulsifier and guar gum on micro structural, rheological and baking performance of frozen bread dough. **Food Hydrocolloids**, v. 18, n. 2, p. 305-313, 2004.

ROCHEFORT, W. E.; MIDDLEMAN, S. Rheology of xanthan gum: salt, temperature, and strain effects in oscillatory and steady shear experiments. **Journal of Rheology**, v. 31, n. 4, p. 337-369, 1987.

RODRIGUEZ, P.; SAN MARTIN, M. E.; DE LA CRUZ, G. C. Calorimetria diferencial de barrido y rayos-x del almidón obtenido por nixtamalización fraccionada. **Superficies y Vacío**, v. 13, p. 61-65, 2001.

RODRIGUEZ-SANDOVAL, E.; CORTES-RODRIGUEZ, M.; MANJARRES-PINZON, K. Effect of Hydrocolloids on the Pasting Profiles of Tapioca Starch Mixtures and the Baking Properties of Gluten-Free Cheese Bread. **Journal of Food Processing and Preservation**, 2014.

RODRIGUEZ-SANDOVAL, E.; FRANCO, C. M. L.; MANJARRES-PINZON, K. Effect of fructooligosaccharides on the physicochemical properties of sour cassava starch and baking quality of gluten-free cheese bread. **Starch-Stärke**, 2014.

ROJAS, J. A.; ROSELL, C. M.; BENEDITO DE BARBER, C. Pasting properties of different wheat flour-hydrocolloid systems. **Food Hydrocolloids**, v. 13, n. 1, p. 27-33, 1999.

RONDA, F.; ROOS, Y. H. Staling of fresh and frozen gluten-free bread. **Journal of Cereal Science**, v. 53, n. 3, p. 340-346, 2011.

ROSALINA, I.; BHATTACHARYA, M. Dynamic rheological measurements and analysis of starch gels. **Carbohydrate Polymers**, v. 48, n. 2, p.191-202, 2002.

ROSELL, C. M.; ROJAS, J. A.; BENEDITO DE BARBER, C. Influence of hydrocolloids on dough rheology and bread quality. **Food Hydrocolloids**, v. 15, n. 1, p. 75-81, 2001.

ROSELL, Cristina M.; YOKOYAMA, W.; SHOEMAKER, C. Rheology of different hydrocolloids–rice starch blends. Effect of successive heating–cooling cycles. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 1, p. 373-382, 2011.

SAE-KANG, V.; SUPHANTHARIKA, M. Influence of pH and xanthan gum addition on freeze-thaw stability of tapioca starch pastes. **Carbohydrate Polymers**, v. 65, n. 3, p. 371-380, 2006.

SANDHU, K. S.; SINGH, N. Some properties of corn starches II: Physicochemical, gelatinization, retrogradation, pasting and gel textural properties. **Food Chemistry**, v. 101, n. 4, p. 1499-1507, 2007

SANGSEETHONG, K.; LERTPHANICH, S.; SRIROTH, K. Physicochemical properties of oxidized cassava starch prepared under various alkalinity levels. **Starch/Stärke**, v. 61, n. 2, p.92–10, 2009.

SANGSEETHONG, K.; TERMVEJSAYANON, N.; SRIROTH, K. Characterization of physicochemical properties of hypochlorite- and peroxide-oxidized cassava starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 2, p. 446-453, 2010.

SANTOS, T.P.R. **Produção de amido modificado de mandioca com propriedade de expansão**. 96f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP, Botucatu, 2012.

SASAKI, T.; KOHYAMA, K. Influence of non-starch polysaccharides on the *in vitro* digestibility and viscosity of starch suspensions. **Food Chemistry**, v. 133, n. 4, p. 1420-1426, 2012.

SATRAPAI, S.; SUPHANTHARIKA, M. Influence of spent brewer's yeast β -glucan on gelatinization and retrogradation of rice starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, n. 4, p. 500-510, 2007.

SCHOBER, T. J.; MESSERSCHMIDT, M.; BEAN, S. R.; PARK, S. H.; ARENDT, E. K. Gluten-free bread from sorghum: quality differences among hybrids. **Cereal Chemistry**, v. 82, n. 4, p. 394-404, 2005.

SCIARINI, L. S.; PÉREZ, G. T.; LAMBALLERIE, M.; LEÓN, A. E.; RIBOTTA, P. D. Partial-baking process on gluten-free bread: impact of hydrocolloid addition. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 5, p. 1724-1732, 2012.

SERRANO, P. O.; FRANCO, C. M. L. Modificação hidrotérmica (annealing) e hidrólise enzimática do amido de mandioca. **Brazilian Journal of Food and Technology**, v. 8, n. 3, p. 220-232, 2005.

SHAIKH, I. M.; GHODKE, S. K.; ANANTHANARAYAN, L. Inhibition of staling in chapati (Indian unleavened flat bread). **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 32, n. 3, p. 378-403, 2008.

SHALVIRI, A.; LIU, Q.; ABDEKHODAIE, M. J.; WU, X. Y. Novel modified starch xanthan gum hydrogels for controlled drug delivery: Synthesis and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 4, p. 898-907, 2010.

SHI, X.; BEMILLER, J. N. Effects of food gums on viscosities of starch suspensions during pasting. **Carbohydrate Polymers**, v. 50, n. 1, p. 7-18, 2002.

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

SILVA, G. O.; TAKIZAWA, F. F.; PEDROSO, R. A.; FRANCO, C. M. L.; LEONEL, M.; SARMENTO, S. B. S.; DEMIATE, I. M. Características físico-químicas de amidos modificados de grau alimentício comercializados no Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 1, p. 188-197, 2006.

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, n. 1, p. 66-67, 2008.

SINGH, G. D.; BAWA, A. S.; RIAR, C. S.; SAXENA, D. C. Influence of heat-moisture treatment and acid modifications on physicochemical, rheological, thermal and morphological characteristics of Indian Water chestnut (*Trapa natans*) starch and its application in biodegradable films. **Starch-Stärke**, v. 61, n. 9, p. 503-513, 2009.

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

SINGH, N.; SINGH, J.; KAUR, L.; SODHI, N. S.; GILL, B. S. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food Chemistry**, v. 81, n. 2 p. 219-231, 2003.

SITTIKIYOTHIN, W.; TORRES, D.; GONÇALVES, M. P. Modelling the rheological behaviour of galactomannan aqueous solutions. **Carbohydrate Polymers**, v. 59, n. 3, p. 339-350, 2005.

SMITH, B. C. **Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy**. CRC Press, 1996.

SODHI, N. S.; SINGH, N. Characteristics of acetylated starches prepared using starches separated from different rice cultivars. **Journal of Food Engineering**, v. 70, n. 1, p. 117-127, 2005.

SRICHAMROEN, A. Influence of temperature and salt on viscosity property of guar gum. **Naresuan University Journal**, v. 15, n. 2, p. 55-62, 2007.

STABLE MICRO SYSTEMS. **User Manual**. version 6.10, 7.10. Vienna Court: Stable Micro Systems, 1997. 87 p. Texture Analyser modelo TA-XT2i.

STAUFFER, C. E. Emulsifiers as antistaling agents. **Cereal Foods World**, v. 45, n. 3, p. 106-110, 2000.

SUDHAKAR, V.; SINGHAL, R.S.; KULKARNI, P.R. Starch-galactomannan interactions: functionality and rheological aspects. **Food Chemistry**, v.55, n.3, p.259-264, 1996.

TAKAHASHI, M. **Tuberosas Amiláceas Latino Americano**. Ed. Fundação Cargill – Volume 2, p. 258-273, 2001.

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, n. 6, p. 921-931, 2004.

TANG, M.; HONG, Y.; GU, Z.; ZHANG, Y.; CAI, X. The effect of xanthan on short and long-term retrogradation of rice starch. **Starch-Stärke**, v. 65, n. 7-8, p. 702-708, 2013.

TENG, L. Y.; CHIN, N. L.; YUSOF, Y. A. Rheological and textural studies of fresh and freeze-thawed native sago starch–sugar gels. II. Comparisons with other starch sources and reheating effects. **Food Hydrocolloids**, v. 31, n. 2, p. 156-165, 2013.

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

TESTER, R. F.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch-composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, v. 39, n. 2, p. 151–165, 2004.

TETHOOL, E. F.; JADING, A.; SANTOSO, B. Characterization of physicochemical and baking expansion properties of oxidized sago starch using hydrogen peroxide and sodium hypochlorite catalyzed by UV irradiation. **Food Science and Quality Management**, v. 10, p. 1-10, 2012.

THYS, R. C. S.; AIRES, A. G.; MARCZAK, L. D. F.; NOREÑA, C. P. Z. The effect of acid hydrolysis on the technological functional properties of pinhão (*Araucaria brasiliensis*) starch. **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 33, p. 89-94, 2013.

TISCHER, P. C. S. F.; NOSEDA, M. D.; FREITAS, R. A.; SIERAKOWSKI, M. R.; DUARTE, M. E. R. Effects of iota-carrageenan on the rheological properties of starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 65, n. 1, p. 49-57, 2006.

TRAN, T.; PIYACHOMKWAN, K.; SRIROTH, K. Gelatinization and thermal properties of modified cassava starches. **Starch-Stärke**, v. 59, n. 1, p. 46-55, 2007.

VANIER, N. L.; ZAVAREZE, R. E.; PINTO, V. Z.; KLEIN, B.; BOTELHO, F. T.; DIAS, A. R. G.; ELIAS, M. C. Physicochemical, crystallinity, pasting and morphological properties of bean starch oxidised by different concentrations of sodium hypochlorite. **Food Chemistry**, v. 131, n. 4, p. 1255-1262, 2012.

VAN SOEST, J. J. G.; WIT, D.; TOURNOIS, H.; VLIEGENTHART, J. F. G. Retrogradation of potato starch as studied by Fourier transform infrared spectroscopy. **Starch-Stärke**, v. 46, n. 12, p. 453-457, 1994.

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

VATANASUCHART, N.; NAIVIKULB, O.; CHAROENREINB, S.; SRIROTHB, K. Molecular properties of cassava starch modified with different UV irradiations to enhance baking expansion. **Carbohydrate Polymers**, v. 61, n. 1, p. 80-87, 2005.

WANG, J.; JIN, Z.; YUAN, X. Preparation of resistant starch from starch-guar gum extrudates and their properties. **Food Chemistry**, v. 101, n. 1, p. 20-25, 2007.

WANG, L.; WANG, Y. J. Structures and physicochemical properties of acid-thinned corn, potato and rice starches. **Starch-Stärke**, v. 53, n. 11, p. 570-576, 2001.

WANG, Y. J.; WANG, L. Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. **Carbohydrate Polymers**, v. 52, n. 3, p. 207-217, 2003.

WATERSCHOOT, J.; GOMAND, S. V.; WILLEBRORDS, J. K.; FIERENS, E.; DELCOUR, J. A. Pasting properties of blends of potato, rice and maize starches. **Food Hydrocolloids**, v. 41, p. 298-308, 2014.

WEBER, F. H.; QUEIROZ, F. P. C.; CHANG, Y. K. Freeze-thaw stability of normal, waxy and high amylose corn starch gels with added guar and xanthan gums. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 2, p. 413-417, 2008.

WEBER, F.H.; CLERICI, M.T.P.S.; COLLARES-QUEIROZ, F.P.; CHANG, Y.K. Interaction of guar and xanthan gums with starch in the gels obtained from normal, waxy and high-amylose corn starches. **Starch-Stärke**, v. 61, n. 1, p. 28-34, 2009.

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

WILLIAMS, P. A. **Handbook of industrial water soluble polymers**. John Wiley & Sons, 2008.

WILSON, R. H.; GOODFELLOW, B. J.; BELTON, P. S.; OSBORNE, B. G.; OLIVER, G.; RUSSELL, P. L. Comparison of Fourier Transform MID infrared spectroscopy and near infrared spectroscopy with differential scanning calorimetry for the study of the staling of bread. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 54, n. 3, p. 471-483, 1991.

WOSIACKI, G.; CEREDA, M. P. Characterization of pinhão starch. **Starch/Stärke**, v. 37, n. 12, p. 224-227, 1985.

XIAO, H. X.; LIN, Q. L.; LIU, G. Q.; YU, F. X. A comparative study of the characteristics of cross-linked, oxidized and dual-modified rice starches. **Molecules**, v. 17, n. 9, p. 10946-10957, 2012.

YANGSHENG, W.; SEIB, A. Acetylated and hydroxypropylated and distarchphosphates from waxy barley: Paste Properties and Free-Thaw Stability. **Cereal Chemistry**, v. 67, n. 2, p. 202-208, 1990.

YAO, Y.; ZHANG, J.; DING, X. Retrogradation of starch mixtures containing rice starch. **Journal of Food Science**, v. 68, n. 1, p. 260-265, 2003.

YOO, B.; KIM, D. D. Comparison of the effects of gums on dynamic rheological properties of acetylated sweet potato starch. **Food Science and Biotechnology**, v. 20, n. 5, p. 1445-1449, 2011.

YUAN, R. C.; THOMPSON, D. B. Freeze-thaw stability of three waxy maize starch pastes measured by centrifugation and calorimetry. **Cereal Chemistry**, v. 75, n. 4, p. 571-573, 1998.

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

ZHANG, L. M.; ZHOU, J. F.; HUI, P. S. A comparative study on viscosity behavior of water-soluble chemically modified guar gum derivatives with different functional lateral groups. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 85, n. 15, p. 2638-2644, 2005.

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, n. 1, p. 57-62, 2009.

ZHANG, Y.; GU, Z.; HONG, Y.; LI, Z.; CHENG, L. Pasting and rheological properties of potato starch and maize starch mixtures. **Starch-Stärke**, v. 63, n. 1, p. 11-16, 2011.

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, n. 4, p. 2554 - 2562, 2012.

ZOBEL, H. F.; STEPHEN, A. M. Starch: structure, analysis, and application. **Food Science and Technology**. New York: Marcel Dekker, p. 19-65, 1995.

ZOBEL, H. F.; STEPHEN, A. M. The staling mechanism. **Food Science and Technology**. New York: Marcel Dekker, p. 1-64, 1996.