

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

LUCIANA SHIZUE MATSUGUMA

CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO DE MANDIOQUINHA SALSA (*Arracacia  
xanthorrhiza*) NATIVO E MODIFICADO POR OXIDAÇÃO

PONTA GROSSA  
2006

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

LUCIANA SHIZUE MATSUGUMA

CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO DE MANDIOQUINHA SALSA (*Arracacia  
xanthorrhiza*) NATIVO E MODIFICADO POR OXIDAÇÃO

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

Orientador: Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate

PONTA GROSSA  
2006

LUCIANA SHIZUE MATSUGUMA

CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO DE MANDIOQUINHA SALSA (*Arracacia  
xanthorrhiza*) NATIVO E MODIFICADO POR OXIDAÇÃO

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

Ponta Grossa, 15 de fevereiro de 2006

---

Prof. Ivo Mottin Demiate  
Doutor – UEPG/PR

---

Prof.ª Célia Maria Landi Franco  
Doutora – UNESP/SP

---

Prof. Paulo Borba Carneiro  
Doutor – UEPG/PR

PONTA GROSSA  
2006

## DEDICATÓRIA

À minha família  
À família Aplevicz  
À minha Tia Eliana Silicz Bueno  
Aos meus amigos

## AGRADECIMENTOS

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

Ao meu orientador, Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate pela dedicação, pelo incentivo, pela amizade, pela paciência e confiança.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Célia Maria Landi Franco, pelo apoio nas análises na UNESP.

À CLASPAR pelo apoio nas análises.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Carmen Lúcia de Oliveira Petkowicz da Universidade Federal do Paraná, pelas análises de reologia, pela paciência e dedicação.

À professora Dr.<sup>a</sup> Noemi Nagata pelo apoio na análise estatística dos dados, pela análise crítica do trabalho, pelas sugestões enriquecedoras.

Ao Prof. Dr. Roberto Artoni com auxílio do aluno João Paulo, pelo apoio nas análises de microscopia.

Ao coordenador do curso Prof. Dr Gilvan Wosiaki não apenas pela sua dedicação e sabedoria mas pela amizade e confiança.

Ao Prof. Dr. Paulo Borba Carneiro pela análise crítica do trabalho e sugestões.

Aos professores do mestrado pelo conhecimento adquirido, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Etelvina, Prof. Dr. Egon, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Eliana Beleski Borba Carneiro, Prof. Dr. Alberto Stadler.

À Thais Rocha, Patrícia Guedes pela paciência, apoio e amizade durante as análises realizadas na UNESP.

Aos Produtores rurais de Pirai do Sul e Castro pela doação das amostras de mandioquinha-salsa.

Às técnicas do laboratório e amigas Danianne, Denise e Rita pela disponibilidade e auxílio.

Em especial ao meu amigo Gustavo pelo grande auxílio em algumas análises e pela amizade e a Krischina não apenas pelo companheirismo do mestrado mas pela grande amizade.

Aos meus amigos Simone Bowles, Simone Beux, Heloisa Fertoni, Maria Carolina, Genoveva, Thais Vargas, Marli, Marcos Celli, Marianne, Gustavo Fattori, Roberto, Daniel Vivan, Ezequiel, Ardala, Fábio, Ricardo Pedroso, Ricardo pelo companheirismo e alegre convivência.

À Guimara e Alberto Aplevicz pelo acolhimento e adoção.

Pelos meus amigos pelo apoio e amizade Camila, Daniela, Graziely, André, Neto, Milton, Hélio, Madelon, Thais, Sulimar, Edsel, Tatiana, Larissa, Josmar.

Aos meus amigos mesmo que distantes me incentivaram muito, Raquel, Ivete, Silmara, Ana Paula, Luiz Henrique, Carlise.

Ao pessoal que da secretária e auxiliares do CIPP.

À Mestre Márcia Marcon pelo auxílio e paciência na interpretação das análises reológicas.

Às professoras Mônica Regina Scapim, Ailey, Renata, Cristiane Canan, Cristiane e Maria Victoria Grossmann pela ajuda e pelo incentivo.

À minha Tia Eliana pelo grande exemplo e incentivo.

À minha prima Alessandra e minha avó Norma, pelo estímulo e carinho.

Aos meus pais Amazilia e Hideo, meu irmão Eidy e minha cunhada Priscila, Kito e Kiko pelo amor, confiança incentivo e suporte nos momentos mais difíceis.

A todos aqueles, que de alguma forma, direta ou indiretamente, contribuíram para realização deste trabalho.

## RESUMO

O amido é um material que tem grande variedade de aplicação que vai desde a indústria de alimentos a produção de papel e adesivos. Apenas uma pequena parte do amido é usada em seu estado original, sendo uma grande proporção modificada mediante o uso de agentes químicos. Existe grande interesse no estudo de novas fontes de amido que substituam os modificados e/ou ampliem as possibilidades de obtenção de amidos modificados para usos na indústria. O objetivo deste trabalho foi de obter maiores informações acerca das propriedades do amido de mandioca-salsa nativo e modificado. O amido foi extraído do vegetal e como resíduo foi obtido o farelo. Foram assim investigadas características químicas das frações raiz, farelo e amido de mandioca-salsa da variedade “Amarela de Carandaí” dos municípios de Castro e Piraí do Sul e da variedade “Senador Amaral” do município de Piraí do Sul. Os amidos de tais variedades foram submetidos a uma modificação por oxidação com peróxido de hidrogênio e caracterizados. Na análise de coloração diferencial de grânulos houve diferenças entre os amidos nativos e modificados, sendo mais intensa para os amidos modificados. O teor de carboxilas revelou maiores valores para os amidos modificados do que para os nativos. O poder redutor resultou em média para o modificado de 60,5 mgCu/g e para o nativo de 33,7 mgCu/g. Na sinérese, a liberação de água foi mais elevada no terceiro ciclo (após 72h) com valores para os nativos 70,2; 62,4 e 52,7 % e para os modificados 75,6; 87,8 e 79,1%. A claridade de pasta apresentou valores mais próximos de 100% de transmitância para os amidos modificados, e para os nativos valores abaixo de 50% de transmitância sendo considerados pastas translúcidas e/ou opacas. O poder de inchamento e solubilidade foram determinados em temperaturas de 65, 75 e 85°C; a variedade “Amarela de Carandaí” do município de Castro apresentou maior solubilidade e capacidade de inchamento dentre os grânulos de amido nativo, com valores de inchamento e solubilidade de 16,1 vezes e 10,4% a 65°C; 21,4 vezes e 16,9% a 75°C e 56,9 vezes e 82,8 % a 85°C, respectivamente. A propriedade de pasta foi determinada usando-se um Rápido Visco Analisador (RVA). Os amidos nativos apresentaram uma média de pico de viscosidade de 479 RVU e os modificados uma média de 299 RVU. O perfil viscoamilográfico a pH 7,0 foi diferente para os amidos modificados, com uma queda drástica do pico de viscosidade. Pelas condições de temperaturas estabelecidas na análise térmica, as amostras de amido nativo e modificado apresentaram diferenças de perda de massa, temperaturas iniciais dessa perda, e nas derivadas de termogravimetria (DTG). A análise de reologia permitiu diferenciar o efeito da modificação no amido de mandioca-salsa; o comportamento de fluxo das amostras de amido nativo e modificado apresentou-se como um fluido não-newtoniano, com características de pseudoplástico para a amostra de amido modificado da variedade “Senador Amaral” e para as outras amostras características tixotrópicas. O comportamento dinâmico das amostras tiveram  $G'$  (módulo armazenamento) maior que  $G''$  (módulo perda) para todas as amostras, com variações na viscosidade sendo maiores para as amostras de amidos nativos do que para as modificadas, no entanto a amostra de amido modificado “Senador Amaral” não foi detectado pelo equipamento não apresentando comportamento dinâmico. A espectroscopia mid-FTIR, apesar de ser uma análise simples, não possibilitou diferenciar os amidos nativos dos modificados por regiões específicas das modificações nas regiões características de grupos carboxilas e carbonilas.

Palavras-chaves: Mandioca-salsa, amido, peróxido de hidrogênio, propriedades tecnológicas.

## ABSTRACT

The starch is a material that has great variety of application from the food industry to the production of paper and adhesives. Only a little part of starch is used in its original state, being an important proportion modified by chemical agents. There is a big interest in finding new sources that could replace modified starches and/or increase the variety of modified ones for industrial uses. The objective this work were to get more information about thi properties the strach the perruvian carrot native and modified. The starch were to extract to vegetable and as waste to go the solid waste. Were so investigated chemical composition of the roots, starch and solid waste the peruvian carrot from the varieties "Amarela de Carandai" of cities Castro and Pirai do Sul e the varietie "Senador Amaral" the citie Pirai do Sul. This starches were to submitted a modified for oxidation with hydrogen peroxide and characterized. The differential dyeing of the granules presented differences between the modified and natives, being more intense for the modified starch granules. The carboxyl content revealed higher content for modified starches than for the native ones. The reducing power compared with other works resulted in higher values, both for modified and native starches, being the average of 57.4 mgCu/g of starch and 33.6 mgCu/g of starch, respectively. In the syneresis, the liberation of water is higher in the third cycle (after 72 h) with values for native 70,2; 62,4 and 52,7 % and for modified 75,6; 87,8 and 79,1 %. The paste clarity showed values close to 100 % of transmittance for modified starches, being to native starches lower than 50 % what is characteristic of translucent or opaque pastes. The solubility and swelling power were determined in temperatures of 65, 75 e 85°C; the variety "Amarela de Carandai" of Castro showed higher solubility and swelling power among the native starches, with values of swelling power and solubility of 16.1 times and 10.4% at 65°C; 21.4 times and 16,9% at 75°C e 56.9 times and 82.8 % at 85°C, respectively. The paste property was determined using the Rapid Visco Analyzer (RVA). The natives starches showed an average viscotity peak of 479 RVU whereas the modified starches had a average viscosity peak of 299 RVU. The visco amylographic profile at pH 7.0 was different for the modified starches, with a drastic fall in the viscosity peak. For the established conditions of temperature in the thermal analysis, the native and modified starches showed differences of weight loss, initial temperature of this weight loss and derivative thermogravimetry (DTG). The rheology analysis showed the effect of the modification in the starches of Peruvian carrot; the propertie of flow the sample the starches native and modified showed as a flow no-newtoniano, with charateristic pseudoplastic of sample starch of the variety "Senador Amaral" an d others samples charateristic thixotropic. The dynamic propertie the samples haven  $G'$ (storage modulus) more than  $G''$ (loss modulus) for every samples, wiht variation in viscosity so more for samples starches natives than for modified, therefore the sample the starche modified "Senador Amaral" was not detect equipment was showed dynamic properties. The mid infrared Fourier transform spectroscopy (mid-FTIR), although being a simple analysis, did not allow differentiation between the native and modified starches by considering spectral regions related to carboxyl and carbonyl groups.

Keywords: Peruvian Carrot; starch; hydrogen peroxide; technological properties.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Amarela de Carandaí comum	19
Figura 2 -	Amarela de Senador Amaral ou Senador Amaral	19
Figura 3 -	Branca	20
Figura 4 -	Representação esquemática do grânulo de amido	23
Figura 5 -	Diferentes níveis de organização dos grânulos de amido	26
Figura 6 -	Estrutura da amilose	27
Figura 7 -	Estrutura da Amilopectina	30
Figura 8 -	Curva de empastamento típico, obtido em RVA apresentando os parâmetros comumente medidos e viscosidade em unidade RVU	36
Figura 9 -	Representação esquemática do amido com terminais redutores	47
Figura 10 -	Mecanismos de oxidação dos carboidratos com peróxido de hidrogênio	48
Figura 11 -	Extração do amido de mandioca-salsa em laboratório	52
Figura 12 -	Amostras de mandioca-salsa expostas ao corante catiônico de azul de metileno e observadas em microscópio de luz (400X)	69
Figura 13 -	Viscoamilograma do amido nativo e modificado da variedade “Amarela de Carandaí de Castro”	74
Figura 14 -	Viscoamilograma do amido nativo e modificado da variedade “Amarela de Carandaí de Pirai do Sul”	75
Figura 15 -	Viscoamilograma do amido nativo e modificado da variedade “Senador Amaral de Pirai do Sul”	76
Figura 16 -	Curva de TG e DTA do amido nativo obtido da variedade “Amarela de Carandaí de Castro”	84

Figura 17 -	Curva de TG e DTA do amido modificado obtido da variedade “Amarela de Carandaí de Castro”	84
Figura 18 -	Curva de TG e DTA do amido nativo obtido da variedade “Amarela de Carandaí de Pirai do Sul ”	85
Figura 19 -	Curva de TG e DTA do amido modificado obtido da variedade “Amarela de Carandaí Pirai do Sul ”	85
Figura 20 -	Curva de TG e DTA do amido nativo obtido da variedade “Senador Amaral de Pirai do Sul”	85
Figura 21 -	Curva de TG e DTA do amido modificado obtido da variedade “Senador Amaral de Pirai do Sul”	85
Figura 22 -	Comportamento de fluxo dos amidos nativos e modificados das variedades de mandioquinha-salsa	88
Figura 23 -	Comportamento de Fluxo do amido nativo da variedade “Amarela de Carandaí” de Pirai do Sul	89
Figura 24 -	Comportamento de Fluxo do Amido modificado da variedade “Senador Amaral” de Pirai do Sul	90
Figura 25 -	Efeito da frequência sobre os módulos de armazenamento e perda, $G'$ e $G''$ das variedades nativas Amarela de Carandaí de Pirai do Sul e Castro e Senador Amaral de Pirai do Sul	91
Figura 26 -	Efeito da frequência sobre os módulos de armazenamento e de perda, $G'$ e $G''$ da variedade “Amarela de Carandaí” de Castro	92
Figura 27 -	Efeito da frequência sobre os módulos de armazenamento e de perda, $G'$ e $G''$ da variedade “Amarela de Carandaí” de Castro	93
Figura 28 -	Efeito da frequência sobre os módulos de armazenamento e de perda, $G'$ e $G''$ da variedade “Senador Amaral” de Pirai do Sul	94

- Figura 29 - PCA das variedades de amido de mandioquinha-salsa, milho e mandioca nativo e modificado 95
- Figura 30 - Segunda derivada dos espectros das variedades de amido de mandioquinha-salsa, milho e mandioca nativo e modificado nas faixas de 800-1200 e 1500-2000 96
- Figura 31 - Espectros dos amidos nativos e modificados das variedades de mandioquinha-salsa. 97

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Variação da forma e diâmetro ( $\mu\text{m}$ ) de grânulos de amido	24
Tabela 2 - Teores de amilose de amido de algumas fontes	29
Tabela 3 - Extração de amido das variedades de mandioca-salsa	61
Tabela 4 - Composição química das frações raiz, farelo e amido de mandioca-salsa	64
Tabela 5 - Teor de carboxilas do amido de mandioca-salsa	66
Tabela 6 - Poder redutor (PR, mg Cu/g amido em base seca) dos amidos	67
Tabela 7 - Poder de inchamento e solubilidade dos amidos de mandioca-salsa	71
Tabela 8 - Propriedades de pasta dos amidos de mandioca-salsa	76
Tabela 9 - Percentagem liberação de água nos ciclos de congelamento e descongelamento	78
Tabela 10 - Claridade de pasta dos amidos de mandioca-salsa	81
Tabela 11 - Resultados obtidos das curvas de TG e DTA	83

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	14
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	16
2.1	OBJETIVO GERAL	16
2.2	OBJETIVO ESPECÍFICO	16
<b>3</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b>	17
3.1	MANDIOQUINHA-SALSA	17
3.2	ESTRUTURA E CARACTERÍSTICAS DOS GRÂNULOS DE AMIDO	21
3.2.1	Tamanho e organização dos grânulos de amido	24
3.2.2	Amilose	26
3.2.3	Amilopectina	29
3.3	PROPRIEDADES DO AMIDO	31
3.3.1	Inchamento e Solubilidade	32
3.3.2	Propriedade de Pasta	33
3.3.3	Sinérese	37
3.3.4	Clareza de Pasta	38
3.3.5	Análise Térmica	40
3.3.6	Perfil Reológico	41
3.3.7	Espectroscopia	43
3.4	AMIDOS MODIFICADOS	44
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b>	51
4.1	MATERIAL	51
4.1.1	Matéria-prima	51
4.1.2	Reagentes químicos	51
4.1.3	Enzimas	51
4.2	MÉTODOS	51
4.2.1	Obtenção das amostras	51
4.2.2	Modificação das amostras de amido	52
4.2.3	Caracterização do amido, farelo e raiz de mandioquinha-salsa	53
4.2.3.1	Teor de Umidade	53
4.2.3.2	Teor de Lipídeos	53
4.2.3.3	Teor de Proteínas	53
4.2.3.4	Teor de Cinzas	53

4.2.3.5	Teor de Fibras	54
4.2.3.6	Teor de Amido	54
4.2.4	Caracterização do amido nativo modificado	54
4.2.4.1	Coloração diferencial e microscopia dos grânulos	54
4.2.4.2	Teor de Carboxilas	55
4.2.4.3	Poder Redutor	56
4.2.4.4	Poder de Inchamento e Solubilidade	56
4.2.4.5	Propriedade de Pasta	57
4.2.4.6	Sinérese	58
4.2.4.7	Claridade de Pasta	58
4.2.4.8	Análise Térmica	59
4.2.4.9	Perfil reológico	59
4.2.4.10	Espectroscopia FTIR	60
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	61
5.1	EXTRAÇÃO DOS AMIDOS DE MANDIOQUINHA-SALSA	61
5.2	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS VARIEDADES DE MANDIOQUINHA-SALSA	62
5.3	TEOR DE CARBOXILAS	65
5.4	PODER REDUTOR	67
5.5	COLORAÇÃO DIFERENCIAL E MICROSCOPIA DOS GRÂNULOS	68
5.6	PODER DE INCHAMENTO E SOLUBILIDADE	70
5.7	PROPRIEDADE DE PASTA	72
5.8	SINÉRESE	78
5.9	CLARIDADE DE PASTA	80
5.10	ANÁLISE TÉRMICA	83
5.11	PERFIL REOLÓGICO	87
5.11.1	Comportamento de Fluxo	87
5.11.2	Comportamento dinâmico	91
5.12	ESPECTROSCOPIA FTIR	94
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	98
	<b>REFERÊNCIAS</b>	100

# 1 INTRODUÇÃO

O amido é a principal fonte de carboidratos na dieta humana em todo mundo devido à sua abundância nos vegetais. Formado por polímeros de glicose, o amido é depositado sob a forma de grânulos nas células podendo ser extraído e utilizado para diversos fins.

Em várias indústrias o amido pode ser utilizado, sendo as principais consumidoras as indústrias de alimentos, papel e a têxtil. As aplicações industriais ocorrem em função de suas propriedades físico-químicas que estão diretamente relacionadas à origem botânica.

Por apresentar propriedades específicas, variáveis com a fonte botânica, cada amido é considerado único, assim devido à exigência da indústria houve nos últimos anos uma prospecção intensa de novas fontes amiláceas principalmente dentro de tuberosas tropicais que são pouco exploradas.

A mandioca-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*, Bancroft) é uma hortaliça originária dos Andes colombianos, tendo sido introduzida no Brasil por volta de 1900. Cultivada principalmente na região sudeste brasileira, onde se adaptou às condições edafoclimáticas semelhantes àsquelas da região de origem, é conhecida comumente por mandioca, batata-salsa ou mandioca-salsa, entre outras denominações (CÂMARA; SANTOS, 2002).

As indústrias alimentícias são as grandes consumidoras de amido. Devido à variedade de culturas tropicais amiláceas, o Brasil tem uma grande vantagem em relação aos principais produtores mundiais de amido que estão localizados em regiões de climas temperados (LEONEL; CEREDA, 2002).

Para incrementar as possibilidades de uso dos amidos extraídos de fontes são submetidas a processo de modificação, estas por sua vez são feitas para proporcionar produtos amiláceos necessários e específicos. Para tal hoje existem, modificações químicas, físicas,

enzimáticas e combinadas.

A oxidação é uma modificação química que exige agente oxidante, pH e temperatura. A modificação com peróxido de hidrogênio tem sido fonte de pesquisas em virtude da complexidade das reações ocorridas no meio e no substrato (PAROVUORI et al., 1995).

As principais fontes comerciais de amido no mundo são o milho, mandioca, batata, arroz e trigo, e estas por sua vez que são em sua maior parte submetidas aos tipos de modificações existentes. Entretanto há necessidade que as pesquisas se intensifiquem com relação às fontes alternativas, assim possíveis modificações podem ser realizadas com as mesmas.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

O presente trabalho tem como objetivo geral caracterizar o amido mandioca-salsa nativo e modificado por tratamento oxidativo para possível utilização pela indústria de alimentos.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Caracterizar a composição química das raízes de mandioca-salsa das variedades “Senador Amaral” e “Amarela de Carandaí” obtidas dos municípios de Castro e Pirai do Sul, região dos Campos Gerais;
- Caracterizar as propriedades dos amidos nativos de mandioca-salsa das variedades “Senador Amaral” e “Amarela de Carandaí” de Pirai do Sul e Castro;
- Produzir amidos modificados de mandioca-salsa das variedades “Senador Amaral” e “Amarela de Carandaí” de Pirai do Sul e Castro por oxidação com peróxido de hidrogênio e caracterizar suas propriedades.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 MANDIOQUINHA-SALSA

Os países tropicais como o Brasil possuem uma grande quantidade de espécies amiláceas pouco estudadas e cujas características poderiam atender a determinadas demandas das indústrias de alimentos. O conhecimento da estrutura dos grânulos de amido dessas espécies é importante para o entendimento de suas propriedades físico-químicas, as quais determinam o seu comportamento nos mais diversos processos industriais (PERONI, 2003).

Na América Andina a mandioquinha-salsa é conhecida por vários nomes: *racacha*, *zanória blanca*, *arracacha*, *apio criollo*; na língua inglesa: *arracacha*, *peruvian carrot* e *yellow carrot*. No Brasil conforme a região de cultivo, esta hortaliça recebe vários nomes, como: batata-aipo, batata-baroa, batata-fúza, batata-galinha, batata-salsa, batata-suíça, barão, baroa, carotole, cenoura-amarela, mandioquinha, pastinaca e outras (SANTOS; CARMO, 1998).

No Brasil a mandioquinha-salsa apresenta importância econômica elevada, com volume de comercialização em torno de 90.000 toneladas/ano, e valor ao redor de 50 milhões de dólares. Seu valor alimentício é elevado, sendo rica em minerais, vitaminas e fibras, tendo alto valor energético, sendo importante na dieta de crianças, idosos e convalescentes e também muito apreciada pelo seu sabor e aroma característicos (CÂMARA; SANTOS, 2002).

Conforme Reghin; Otto e Silva (2000), o maior produtor de mandioquinha-salsa do mundo é o Brasil, concentrando-se na Região Centro-Sul, principalmente nas áreas de elevada altitude e de clima ameno de Minas Gerais, Paraná, Santa Catarina, Espírito Santo e São Paulo, onde ocorrem condições similares ao seu local de origem. O seu cultivo tem sido bem sucedido em regiões do Distrito Federal, Goiás e Tocantins, em altitudes inferiores a 1000 m e com inverno pouco rigoroso (SANTOS, 1994).

No Brasil a área cultivada com mandioquinha-salsa é de aproximadamente 16.000 ha, sendo o Paraná e Minas Gerais os maiores produtores, enquanto São Paulo conta com uma área inexpressiva (SANTOS et al. 2000; SANTOS; SILVA, 1998). Entretanto, o maior volume, em nível nacional, é comercializado no entreposto do CEAGESP (Central de abastecimento do estado de São Paulo) em São Paulo, por ser o maior centro de consumo e de distribuição desta hortaliça no país (BUENO, 2004).

Santos et al. (2000) afirmaram que em 1998, o estado do Paraná apresentou uma área cultivada de 7.633 ha, na qual o uso de mão-de-obra familiar foi predominante. O período de plantio e colheita ocorre entre os meses de junho e agosto. A colheita é realizada geralmente após a planta ter completado 12 meses, chegando em alguns casos até 16 meses.

Recentemente nota-se uma tendência de expansão da cultura, uma vez que há possibilidade de alto retorno econômico aos produtores, ser uma cultura rústica, se adaptar bem ao cultivo orgânico, e apresentar a possibilidade de diversas formas de processamento. O preço médio da mandioquinha-salsa pago ao produtor no Brasil situava-se entre R\$ 0,40 e R\$ 0,60/Kg, chegando a R\$ 1,50 para raízes lavadas no Distrito Federal em 1996. Em 2003 o preço pago ao produtor era de cerca de R\$ 1,00/Kg, em São Bento do Sapucaí (São Paulo) e sul de Minas Gerais (BUENO, 2004).

Por ser uma cultura rústica, os produtores não utilizam as práticas recomendadas, as épocas de plantio mais adequadas, de acordo com a região, e não são criteriosos na escolha das variedades e das mudas para o plantio, resultando em baixa produtividade. A média nacional de produtividade está em torno de 8 a 9 t/ha. Trata-se de uma cultura, onde os tratamentos culturais são efetuados, na maioria das vezes, manualmente, demandando considerável mão-de-obra. Atinge elevadas cotações e a oscilação de preço é pequena, quando comparada com outros produtos. Isto diminui o risco, o que é de grande interesse para a agricultura familiar. A mandioquinha-salsa é propagada vegetativamente, para fins comerciais, não sendo utilizadas

as sementes botânicas; é uma cultura que não utiliza, nos seus sistemas produtivos, grandes quantidades de insumos; isso explica a falta de interesse das empresas privadas pela cultura e a falta de informações embasadas em pesquisa (BUENO, 2004).

A produção de mandioquinha-salsa no Brasil é quase que exclusivamente destinada ao consumo direto, com exceção de pequena produção de purê desidratado, utilizado na fabricação de sopas instantâneas (PEREIRA; SANTOS, 1997).

Existem três variedades de mandioquinha-salsa cultivadas comercialmente: a Amarela de Carandaí ou Amarela Comum (Figura 1), a Amarela de Senador Amaral ou Senador Amaral (Figura 2) e a Branca (Figura 3).



Figura 1 - Amarela de Carandaí comum, raiz de cor amarela intensa e formato cônico.

Fonte: CEAGESP, 2002

A Amarela de Carandaí vem sendo cultivada há vários anos. A Amarela de Senador Amaral ou Senador Amaral, lançada em 1999 no Estado do Paraná, apresenta muitas vantagens em relação à Amarela de Carandaí ou Comum, tais como, raízes mais eretas, precocidade de colheita, maior produtividade e qualidade superior (SANTOS et al., 2000).



Figura 2 - Amarela de Senador Amaral ou Senador Amaral, raiz de cor amarela intensa e formato cilíndrico.

Fonte: CEAGESP, 2002

Das três variedades, a branca é a mais produtiva chegando a fornecer 7 Kg de raízes por planta, sendo, porém, em termos nutricionais a mais pobre. Ela tem pouca aceitação no mercado tanto pela coloração da polpa como pela ausência de sabor típico da hortaliça.



Figura 3 - Branca raiz de cor amarela-clara a branca e formato cônico

Fonte: CEAGESP, 2002

Para fins alimentícios, da mandioquinha-salsa são utilizadas apenas as raízes, desprezando-se as porções aéreas, compostas por ramas e pelo pedúnculo. Caracteriza-se como alimento energético apresentando em média 25 g de carboidratos totais por 100 g de raízes (PIRES; VEIGA; FINARDI FILHO, 2002).

Outros fatores determinantes para seu uso em dietas especiais são as características do seu amido, que contém amilose em torno de 23%, grânulos arredondados, variando de 5 a 27  $\mu\text{m}$ , limitada retrogradação e sinérese, fatores que concorrem para sua elevada digestibilidade (PEREIRA, 1997). Além desses fatores, Hurtado et al. (1997) destacou ainda que a temperatura de empastamento é de 65°C, apresenta facilidade de cocção e baixa tendência a retrogradação quando comparado a outras fontes. O amido nativo de mandioquinha-salsa tem grande potencial para incrementar seu processamento industrial, sendo este por sua vez considerado como um substituto promissor dos amidos modificados (HURTADO, et al. 1997).

Os inconvenientes e dificuldades do armazenamento doméstico das raízes de mandioca-salsa estão contribuindo para o aumento, bem como para a diversificação da sua industrialização. A oferta de produtos processados, possivelmente aumentará o consumo e incrementará a produção de mandioca-salsa no Brasil. As características de especial interesse para o processamento de raízes e tubérculos, de modo geral incluem a densidade, teor de sólidos totais e o teor de açúcares redutores. O teor de amido e o tamanho dos grânulos também afetam a qualidade em termos de textura e paladar (PEREIRA; SANTOS, 1997).

Alguns projetos de valorização de culturas americanas têm focado a mandioca-salsa como matéria-prima com alto potencial para o processamento agroindustrial, destacando-se das outras devido ao fato de apresentar grande importância alimentar em certas regiões, substituindo a batata para alguns colonos andinos. Tem uma demanda crescente tanto nos países andinos quanto em outros, se adapta a diversas condições climáticas e vem sendo observada com crescente atenção pelas indústrias de alimentos (CONDENSAN, 1998).

### 3.2 ESTRUTURA E CARACTERÍSTICAS DOS GRÂNULOS DE AMIDO

O amido é a principal substância de reserva nas plantas superiores, fornecendo de 70 a 80% das calorias consumidas pelo homem. É considerado um dos principais componentes da maioria dos vegetais, e os depósitos permanentes de amido nas plantas ocorrem principalmente nos órgãos de reserva como é o caso de grãos de cereais (arroz, milho e trigo) e de leguminosas (feijão, ervilha, lentilha) e em tubérculos e raízes (batata, mandioca, taro, inhame) (CIACCO; CRUZ, 1987; GEBRE-MARIAN; ADABA; SCHMIDT, 1998; JANOUSKOVA et al., 2001). De todos os polissacarídeos, o amido é o único produzido em pequenos agregados individuais, denominados grânulos (WHISTLER; DANIEL, 1993).

A biossíntese do amido ocorre em uma organela subcelular especializada, o

amiloplasto, que possui uma membrana lipoprotéica limitante. Dentro dos amiloplastos estão as enzimas que catalisam a biossíntese da amilose e amilopectina. O material inicial para a biossíntese do amido é a sacarose, que é transportada dos tecidos fotossintéticos da planta em desenvolvimento para os órgãos de armazenamento. A formação das cadeias poliméricas do amido ocorre em uma matriz lipoprotéica e o amiloplasto em desenvolvimento contém materiais lipídicos e protéicos, ambos na membrana que constitui o envoltório do mesmo e nas membranas da matriz interna no interior dos mesmos. O desenvolvimento do grânulo de amido dentro do amiloplasto ocupa uma proporção crescente do volume até que, com o grânulo totalmente desenvolvido, o volume interno é completamente ocupado pelo amido (GALLIARD; BOWLER, 1987).

O amido é constituído de carboidratos, no entanto, substâncias como lipídeos, proteínas, cinzas e sais minerais estão presentes em sua composição em pequenas quantidades. A quantidade destes constituintes no amido depende da composição da planta e do método de extração. Quanto menor o teor dessas substâncias, melhor a qualidade do amido (PERONI, 2003). As proteínas, que também aparecem em menores teores nos amidos de raízes e tubérculos pouco influenciam suas propriedades tecnológicas. Os lipídeos que permanecem nos amidos de cereais são responsáveis pela fixação de cor, desenvolvimento de aromas e complexações que não ocorrem nos amidos de tuberosas. Nestes, os teores de lipídeos são mais baixos, o que faz destes amidos os mais neutros e menos sujeitos a complexação (PERONI, 2003).

O amido é composto por dois polímeros de estruturas diferentes; a amilose é essencialmente linear consistindo de unidades de D-glicose unidas entre si por ligações glicosídicas  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 4) e a amilopectina, molécula muito grande e altamente ramificada constituída de unidades D-glicose ligadas em  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 4), e essas cadeias por sua vez estão ligadas entre si por ligações  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 6) (BELLO-PEREZ et al., 1996; ELLIS et al., 1998;

SASAKI; YASUI; MATSUKI, 2000). A proporção de amilose e amilopectina, e suas respectivas estruturas moleculares diferenciam os amidos de origens botânicas distintas, cultivares e até de mesmo cultivo em diferentes condições (KITAHARA; COPELAND, 2004). O massa molecular da amilose varia de  $1 \times 10^5$  a  $1 \times 10^6$  g/mol e o da amilopectina varia de  $1 \times 10^7$  a  $5 \times 10^8$  g/mol (YOU, et al., 2002). A estrutura e a organização do grânulo é visualizada na Figura 4.

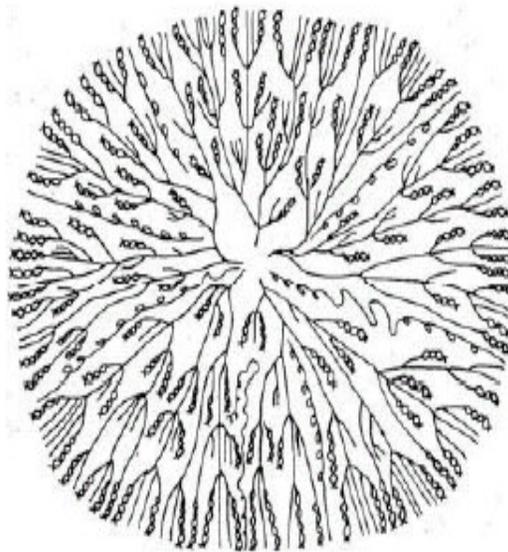


Figura 4 – Representação esquemática do grânulo de amido

Fonte: LINEBACK, 1986 apud FENIMAN, 2004 p.8.

Para que seja possível analisar a estrutura e avaliar as propriedades tecnológicas, em primeiro lugar é necessária a extração do amido. A extração mede a quantidade de amido que se consegue obter das raízes. Em nível de laboratório ou industrial, dificilmente se consegue obter 100% de extração, ou seja, retirar da matéria-prima todo amido que ela contém (FRANCO et al., 2001). O amido de tuberosas possui uma maior facilidade na extração, enquanto que os amidos de cereais necessitam de mais recursos para obtenção. No entanto a eficiência da extração é responsável pela qualidade do produto em questão.

Na literatura são descritos metodologias para extração em laboratório, como Peroni (2003) em sua dissertação de mestrado e Wosiaki e Cereda (1985) na extração de amido de pinhão.

### 3.2.1 Tamanho e organização dos grânulos de amido

O tamanho dos grânulos de amido está compreendido entre 1 a 100  $\mu\text{m}$  (EVANS; HAISMAN, 1979). Tamanho e forma dos grânulos variam com a espécie, enquanto que a distribuição de tamanho varia com o estágio de desenvolvimento da planta e forma de tuberização (Tabela 1).

Nome científico	Forma	Diâmetro( $\mu\text{m}$ )	
		Maior	Menor
<i>Arracacia xanthorrhiza</i>	Elipsóide, truncados	10	8
<i>Artocarpus atlofis</i>	Esférica	7	6
<i>Canna indica</i>	Elipsóide	45	25
<i>Colocasia esculenta</i>	Poliédrica	5	4
<i>Dioscorea alata</i>	Elipsóide, ovóide	18	13
<i>Ipomea batatas</i>	Esférica	15	12
<i>Manihot esculenta</i>	Esférica – semiesférica	12	11
<i>Maranta arundinacea</i>	Elipsóide	10	7
<i>Mauribia sp</i>	Esférica	13	11
<i>Musa paradisiaca</i>	Elipsóide	20	12
<i>Musa sapientum</i>	Elipsóide	16	12
<i>Oryza sativa</i>	Poliédrica	6	6
<i>Oxalis tuberosus</i>	Elipsóide	34	19
<i>Pachyrhizus erosus</i>	Poliédrica	8	6
<i>Solannum tuberosum</i>	Elipsóide	31	23
<i>Sorghum vulgare</i>	Poliédrica	15	14
<i>Trictum aestivum</i>	Lenticular	19	13
<i>Tropaeolum tuberosum</i>	Elipsóide	12	10
<i>Ullucus tuberosus</i>	Elipsóide	12	9
<i>Xanthosoma sagitifolium</i>	Esférica, poliédrica	12	10
<i>Zea mays</i>	Poliédrica	15	12
<i>Zea mays ( Amilo)(*)</i>	Elipsóide	8	6

Tabela 1 - Variação da forma e diâmetro ( $\mu\text{m}$ ) de grânulos de amido

Legenda: (\*): modificado por via genética da planta

Fonte: Hurtado et al., 1997

Todos os grânulos apresentam um hilo, que constitui o centro de nucleação, ao redor do qual desenvolve-se o grânulo, pode ser observado na Figura 5 (WHISTLER; DANIEL, 1993). Os grânulos têm regiões cristalinas e não cristalinas em camadas alternadas. As ramificações agrupadas de amilopectina ocorrem como feixes de dupla hélice. Essas estruturas, a partir de muitas regiões cristalinas pequenas nas camadas densas dos grânulos de amido, se alternam com camadas amorfas (CIACCO;CRUZ, 1987).

Os grânulos de amido são birrefringentes e quando observados sob luz polarizada apresentam a típica cruz de malta. Os diferentes graus de ordenamento estrutural dos grânulos são responsáveis pelas propriedades de birrefringência e cristalinidade. A birrefringência óptica e as propriedades de difração de raios-X fornecem ampla evidência de uma estrutura ordenada do grânulo de amido. Esta estrutura é formada por camadas concêntricas, que podem ser observadas em microscopia eletrônica de grânulos de amido submetidos a tratamento ácido ou a digestão parcial por amilases. Esta técnica ilustra o fato de que o grânulo possui regiões mais cristalinas ordenadas e regiões amorfas, nas quais as cadeias poliméricas estão menos ordenadas e mais susceptíveis ao ataque ácido ou enzimático (ZHOU et al., 1998).

De acordo com Biliaderis (1991), são as áreas cristalinas do amido que mantêm a estrutura do grânulo, controlam o seu comportamento na presença de água e os tornam mais ou menos resistentes aos ataques químicos e enzimáticos. A zona amorfa dos grânulos de amido (figura 5) é a região menos densa, mais suscetível aos ataques enzimáticos e absorve mais água em temperaturas abaixo da temperatura de gelatinização. Segundo este autor não existe uma demarcação forte entre as regiões cristalina e amorfa. Há evidências de uma estrutura supramolecular onde as fases amorfas e cristalinas são interdependentes (Figura 5).

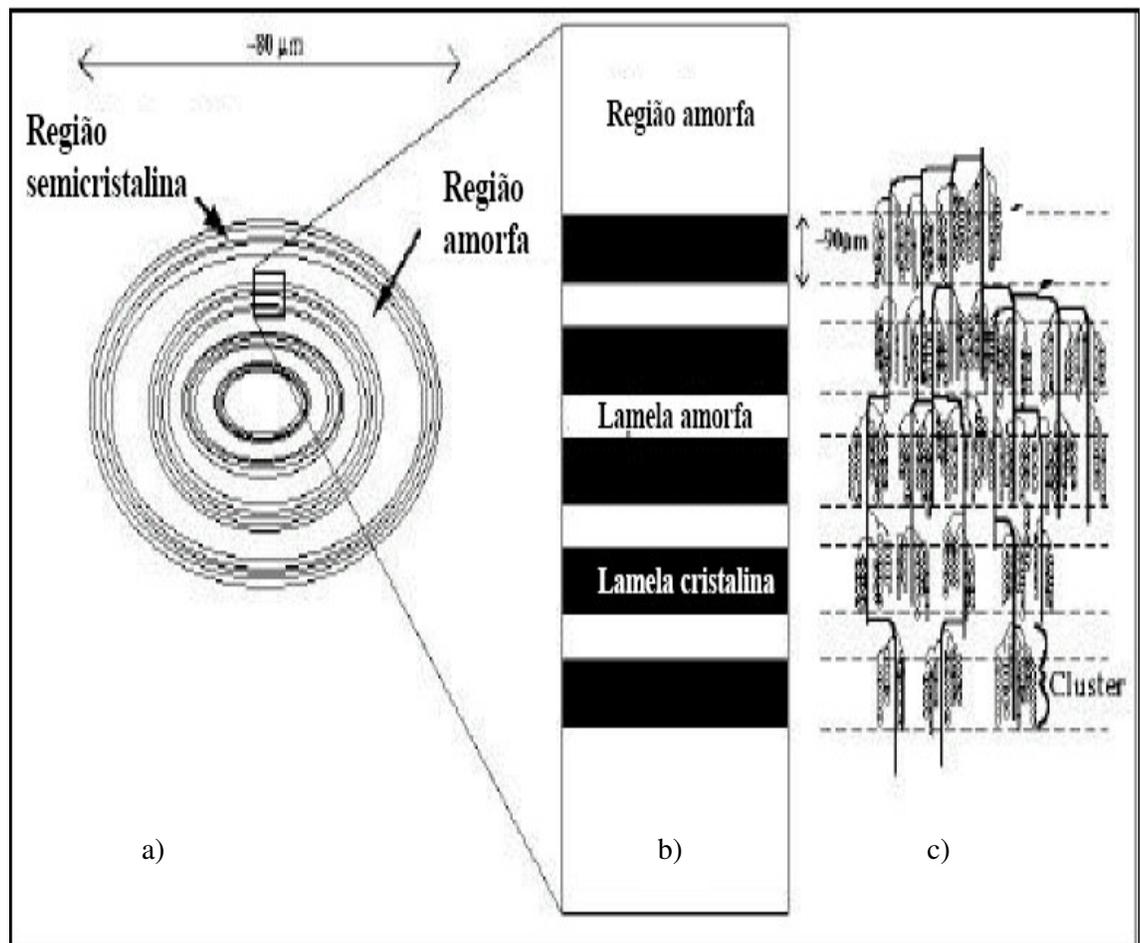


Figura 5 – Diferentes níveis de organização dos grânulos de amido: a) esquema do grânulo de amido inteiro; b) camadas semi-cristalinas constituídas do empilhamento de lamelas amorfas e cristalinas; c) correspondência entre o modelo bioquímico das lamelas cristalinas e amorfas.

Fonte: FRENCH, 1984

### 3.2.2 Amilose

Segundo Thomas e Atwell (1999), a amilose é um polímero essencialmente linear, mas recentemente evidências sugerem a presença de algumas ramificações nesse polímero. Modelos simplificados para a estrutura de amilose são apresentados na Figura 6. Embora ilustrada tipicamente por uma estrutura linear de cadeia, a amilose de fato é freqüentemente

helicoidal. O interior da hélice contém átomos de hidrogênio sendo, portanto, hidrofóbico e permite que a amilose forme complexos com ácidos graxos livres, com componentes glicéridos dos ácidos graxos, com alguns álcoois e com iodo. A complexação com iodo é uma importante ferramenta de diagnóstico para caracterização do amido. Complexos de amilose com gorduras e emulsificantes de alimentos como mono- e di- glicéridos podem alterar as temperaturas de gelatinização do amido, alterando a textura e o perfil da viscosidade da pasta resultante, e limitando a retrogradação.

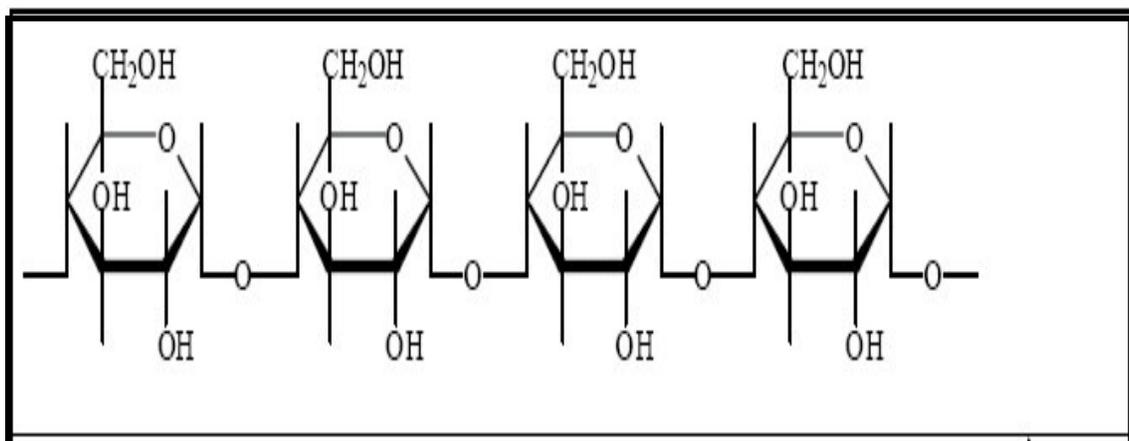


Figura 6 – Estrutura da amilose

Fonte: MATUDA, 2004

Um outro atributo conhecido da amilose é sua habilidade de formar pasta depois do grânulo de amido ter sido cozido, isto é, gelatinizado. Este comportamento é evidente em certos amidos que contêm maiores teores de amilose. Amido de milho, trigo, arroz e particularmente amido de milho com alto teor de amilose (*high-amylose*), isolado de plantas híbridas de milho são usualmente considerados amidos formadores de pasta. A formação da pasta decorre principalmente da reassociação (chamado de retrogradação) dos polímeros de amido solubilizados depois de cozidos e pode acontecer bem rapidamente com polímeros de cadeia linear (THOMAS; ATWEEL, 1999).

A amilose é um dos componentes responsáveis pela estrutura do grânulo de amido e sua quantificação é de grande importância para se entender o comportamento do amido. Apesar dessa importância, dentre as diversas metodologias existentes para a sua quantificação, nenhuma é totalmente aceita. Existem vários dados sobre as metodologias, mas com grandes variações nos resultados o que gera uma falta de confiabilidade nas metodologias empregadas (PERONI, 2003).

De acordo com Gerard et al. (2001), o teor de amilose é comumente medido por métodos que envolvem a reação com iodo, como potenciométricos, amperométricos, ou espectrofotométricos pela medida da absorbância do complexo amido-iodo (*Blue value*). Esses métodos se baseiam na capacidade que a estrutura helicoidal da amilose tem em formar complexos de inclusão com iodo, apresentando uma coloração azul característica, pela absorção máxima no comprimento de onda de 620 nm. Quanto maior a afinidade por iodo, maior será o teor de amilose do amido.

O teor de amilose apresentado em trabalhos científicos é geralmente expresso como teor de amilose aparente, isto devido à capacidade de algumas cadeias ramificadas externas de amilopectina interagirem com o iodo superestimando o teor de amilose (JANE et al., 1999; KASEMSUAWAM, 1995;).

No entanto, muitos autores se referem ao teor de amilose aparente como sendo aquele obtido de amidos que não foram previamente desengordurados, pois a presença de lipídeos do amido interferem na afinidade com o iodo (MORRISON, 1995).

Métodos calorimétricos também dão uma estimativa da formação de complexos com amilose por meio de medidas de entalpia de fusão ou formação de complexos amilose-lipídeos após completa dispersão da estrutura granular na presença de excesso de fosfolipídios ou monoglicérides (FRANCO et al., 2001).

Um outro método que pode ser utilizado na determinação de amilose é a cromatografia

de exclusão estérica por tamanho (SEC). Este método permite separar as moléculas de acordo com seu raio hidrodinâmico. O teor de amilose é calculado comparando a população de cadeias longas (DP>100) atribuídas a amilose com as cadeias mais curtas, geralmente da amilopectina (GERARD et al., 2001).

As características físico-químicas e suas propriedades, podem ser em sua maior parte explicada pelos teores de amilose. Na Tabela 2 é possível visualizar alguns teores de amilose de amidos de fontes tropicais determinados por alguns autores e apresentados resumidamente no trabalho de Takizawa et al.(2004).

Tabela 2– Teores de Amilose de amido de algumas fontes

<b>FONTE</b>	<b>AMILOSE %</b>
<b>Batata</b>	25,4 <sup>1</sup>
<b>Batata-doce</b>	19,1 <sup>1</sup>
<b>Mandioquinha-salsa</b>	23 <sup>2</sup>
<b>Milho</b>	24,5 <sup>3</sup>
<b>Milho ceroso</b>	1,1 <sup>3</sup>
<b>Mandioca</b>	18,6 <sup>1</sup>

Fonte: Takizawa et al., 2004.

<sup>1</sup> Hoover (2001); <sup>2</sup> Leonel e Cereda (2002); <sup>3</sup> Zheng e Sosulski (1998)

### 3.2.3 Amilopectina

A amilopectina foi descrita por Buléon et al.(1998), Franco et al. (2001), Hoover (2001) como uma grande molécula altamente ramificada. As moléculas de amido desenvolvem-se a partir de uma única unidade de  $\alpha$  - D – glucopiranosil que são adicionadas

seqüencialmente, doadas pelas moléculas de adenosina difosfato glicose para produzir uma cadeia de unidades  $\alpha$  - D - glucopiranosil unidas por ligações  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 4), como pode ser observado na Figura 7. Além da enzima que aumenta o tamanho da cadeia, a enzima ramificadora está ativa. Esta por sua vez, precisa de uma cadeia linear de 40 a 50 unidades antes de transferir uma porção de cadeia, que se torna uma ramificação de ligação  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 6), e depois disto, ambos os terminais não redutores podem continuar sendo alongados. Esses pontos de ligação das ramificações constituem 4 a 5% do total de ligações. A molécula de amilopectina é constituída por uma cadeia principal, chamada cadeia C, que possui um grupamento final não redutor e numerosas ramificações, chamadas de cadeias B, nas quais o terceiro tipo de cadeia, as cadeias A, são fixadas. A amilopectina está presente em todos os amidos conhecidos, constituindo em torno de 75% dos amidos mais comuns e possui peso molecular de  $10^7$  a  $10^9$  g/mol, dependendo de sua origem (FRANCO et al., 2001)

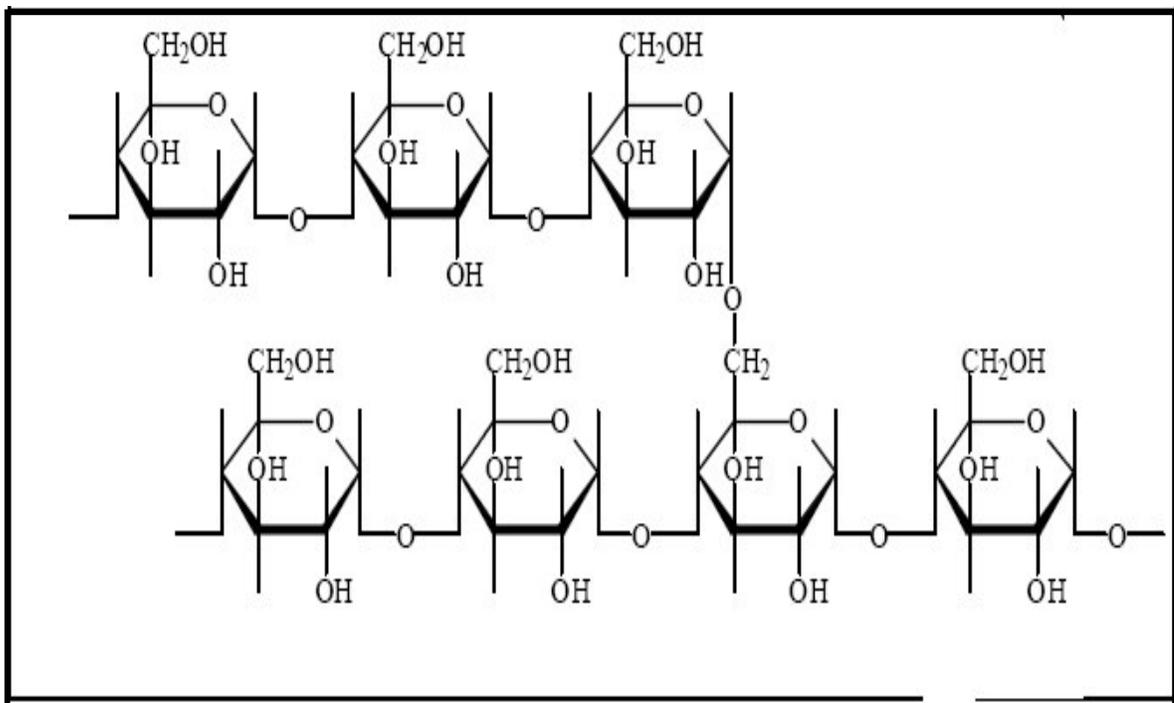


Figura 7 – Estrutura da Amilopectina

FONTE: MATUDA, 2004

A diferença na proporção relativa entre a amilose e amilopectina depende diretamente da cultura. Características relacionadas à estrutura dos grânulos de amido, tais como teor de amilose, entre outros, afetam profundamente as propriedades funcionais do amido (JANE et al., 1999).

A compreensão da estrutura dos grânulos de amido, segundo Peroni (2003) em sua dissertação de mestrado é importante para o entendimento das propriedades físico-químicas, as quais determinam o seu comportamento nos mais diversos processos industriais.

A estrutura fina da amilopectina tem sido assunto de pesquisas durante os últimos anos. Vários modelos estruturais têm sido propostos para explicar o modo das cadeias unitárias arranjarem-se para proporcionar estrutura altamente ramificada (FRANCO et al., 2001; WANG; WHITE; POLLAK, 1993).

### 3.3 PROPRIEDADES DO AMIDO

Os amidos são ingredientes vitais em termos da estrutura dos produtos alimentares e algumas considerações devem ser feitas quanto ao tipo e a concentração de amido empregada. A escolha do amido deve estar baseada na propriedade funcional e a escolha correta terá uma grande influência nas propriedades funcionais do produto (RAPAILLE; VANHEMELRIJK, 1994 apud KARAM, 2003, p.11)

As propriedades funcionais do amido são muito importantes na formulação dos alimentos. A consistência da pasta de amido varia, dependendo do grau de gelatinização e do poder de intumescimento do grânulo. A textura da pasta de amido é determinada pela deformação viscoelástica e depende da força das ligações moleculares e a quantidade de

grânulos rompidos. A claridade de pasta ou gel pode variar de clara a opaca e esta propriedade está relacionada à dispersão da luz resultante da associação da amilose e de outros componentes presentes no amido (RAPAILLE; VANHEMELRIJK, 1994 apud KARAM, 2003, p.12).

### 3.3.1 Inchamento e Solubilidade

Quando o amido é aquecido em excesso de água, acima da temperatura de empastamento, a estrutura cristalina é rompida devido ao relaxamento de pontes de hidrogênio e as moléculas de água interagem com os grupos hidroxilas da amilose e da amilopectina. Isso causa um aumento do tamanho dos grânulos devido ao inchamento e também ocorre parcial solubilização (HOOVER, 2001).

O poder de inchamento dos grânulos, que pode ser determinado pelo aquecimento da amostra de amido em excesso de água, é definido como o peso do sedimento inchado (g) por grama de amido. A solubilidade do amido também pode ser determinada na mesma suspensão; ela é expressa como a porcentagem (em peso) da amostra de amido que é dissolvida após aquecimento (LEACH; McCOWEN; SCHOCH, 1959).

Leach; Mccowen e Schoch (1959) determinaram o poder de inchamento e solubilidade de vários amidos no intervalo de 50 a 95°C a fim de estabelecer evidências do grau de associação molecular dentro do grânulo de amido. Pelos resultados obtidos, esses autores concluíram que o poder de inchamento e solubilidade são fortemente influenciados pela fonte botânica.

Peroni (2003) determinou o poder de inchamento e solubilidade dos amidos de mandioca, batata-doce, araruta, taro, madioquinha-salsa, inhame, biri, açafraão e gengibre nas temperaturas de 60, 70, 80, 90 e 95°C, mas apenas o amido de gengibre foi analisado a

temperatura de 95°C apresentando poder de inchamento de 11,39 e solubilidade de 10,59%. Quanto às outras fontes, estas foram estudadas até temperatura de 90° C apresentando os seguintes resultados para poder de inchamento e solubilidade, respectivamente, mandioca 78,33 e 30,47% , batata-doce 23,71 e 16,53%, araruta 41,06 e 19,47%, taro 19,03 e 5,91%, mandioquinha-salsa 71 e 27,07 % , Inhame 21,19 e 15,05%, Biri 21,81 e 6%, açafão 27,82 e 13,03% e gengibre 9,06 e 2,13%.

O amido de milho, por exemplo, apresenta inchamento limitado, que ocorre em dois estágios. Isto sugere dois tipos de forças envolvidas nas interações entre as cadeias poliméricas que relaxam a diferentes temperaturas. Féculas como a de mandioca e de batata apresentam grande inchamento em temperaturas mais baixas, o que indica interações mais fracas e uniformes. De maneira geral a solubilidade e o poder de inchamento apresentam-se correlacionados (LEACH; McCOWEN; SCHOCH, 1959).

### 3.3.2 Propriedade de pasta

O amido é amplamente utilizado pela indústria de alimentos nacional e internacional para melhorar as propriedades tecnológicas em sistemas alimentícios. Relações entre as características estruturais de amidos e suas propriedades térmicas e de pasta têm recebido muita atenção (PERONI, 2003).

Nas aplicações de amido no processamento de alimentos é muito comum que seja suspenso em água e submetido ao aquecimento (DAIUTO, 2005). Dependendo da severidade das condições do tratamento térmico (tempo, temperatura, pressão e cisalhamento), teor de umidade e presença de outros constituintes, a fase de separação da amilose e amilopectina pode iniciar ainda durante o processamento, resultando num composto heterogêneo (produto e estrutura).

As mudanças que ocorrem nos grânulos de amido durante a gelatinização e retrogradação são os principais determinantes do comportamento de pasta desses amidos, as quais têm sido medidas principalmente pelas mudanças de viscosidade durante o aquecimento e resfriamento de dispersões de amido usando equipamentos como o viscoamilógrafo Brabender e mais recentemente, o viscoamilógrafo rápido ou Rápido Visco Analisador (RVA, Newport Scientific, Narabeen, Austrália) (THOMAS;ATWELL, 1999).

A gelatinização de amido é o colapso do arranjo molecular onde o grânulo de amido sofre mudanças irreversíveis em suas propriedades de modo que o grânulo intumesça, ocorre fusão da cristalinidade nativa, perda de birrefringência e solubilização do amido. O ponto de gelatinização inicial e a proporção sobre o qual ocorre é determinado pela concentração de amido, método de observação, tipo de grânulo e fonte botânica (ATWELL; HOOD; LINEBACK,1998; JANE et al., 1999).

Os grânulos funcionam como absorventes de diversos ingredientes e o seu maior grau de funcionalidade é obtido após o rompimento de sua estrutura (RODIS; WASSWEMN, 1993). Para quebrar a estrutura granular é necessário o fornecimento de energia. O tipo e a quantidade de energia, assim como a presença de outros ingredientes, especialmente a água, determinará a intensidade do rompimento da estrutura granular. O grau de rompimento de estrutura granular influencia a natureza de produto alimentar final (SASAKI;YASUI; MATSUKI, 2000; WANISKA; GOMES, 1992). O grau e o tamanho das ramificações, bem como seu relativo modelo de distribuição pode ser útil para prever o comportamento do amido (FRIEDMAN, 1995; JANE et al., 1999).

As condições de gelatinização, tais como a concentração de amido e quantidade de cisalhamento são importantes para a preparação de sistemas modelos de amido, os quais são usados para investigar diferentes aspectos de amidos em alimentos, dentre as quais

propriedades de textura, interações entre amido e outros componentes alimentares e degradação enzimática do amido (CONDE-PETIT et al., 1988).

A retrogradação é um processo que ocorre quando as moléculas de amido gelatinizado começam a reassociar-se em uma estrutura ordenada. Nesta fase inicial, duas ou mais cadeias de amido podem formar um ponto de junção simples que depois, pode se desenvolver amplamente em mais regiões ordenadas. Conseqüentemente, os géis formados não se tornam rígidos com o avanço do resfriamento (retrogradação). No entanto, outros fatores como temperatura, tamanho e concentração dos grânulos e a presença de componentes, como a presença de lipídeos pode influenciar o comportamento geral do amido. (ATWELL et al., 1988; CIACCO, 1982; JANE, 1999; MUA; JACKSON, 1998).

Em geral é aceito que a amilose é o único componente do amido que intervém na retrogradação, excluindo a contribuição da amilopectina. Estudos mais recentes, mostram que sob determinadas condições experimentais, a retrogradação da amilopectina não pode ser excluída do total da fração do amido retrogradado (JAILLAIS, B., no prelo). Em amidos de genótipos não mutantes, a amilose é responsável por mudanças em menos de 24 horas. A amilopectina é responsável pelas mudanças estruturais e reológicas na pasta de amido em períodos mais longos. A quantidade de água no gel e a temperatura de estocagem podem afetar a taxa e a extensão da retrogradação. A retrogradação aumenta com a elevação da temperatura inicial de aquecimento, dentro do limite da temperatura de gelatinização (LIU; THOMPSON, 1998).

Os parâmetros normalmente determinados para interpretação das propriedades de pasta através da curva de empastamento (Figura 9) são (KARAM,2003; PERONI, 2003):

- Temperatura de pasta: temperatura em °C, calculada com base no tempo de funcionamento do RVA (6°C/min); correspondente ao ponto onde se inicia a formação da curva;

- Viscosidade de pico: valor de máxima viscosidade do amido, durante o ciclo de aquecimento;
- Quebra: diferença de viscosidade entre o pico máximo e a viscosidade mínima a 95°C;
- Viscosidade Final: valor da viscosidade à temperatura final de resfriamento (50°C);
- Retrogradação: diferença de viscosidade mínima a 95°C e a viscosidade final, também chamado de *setback*.

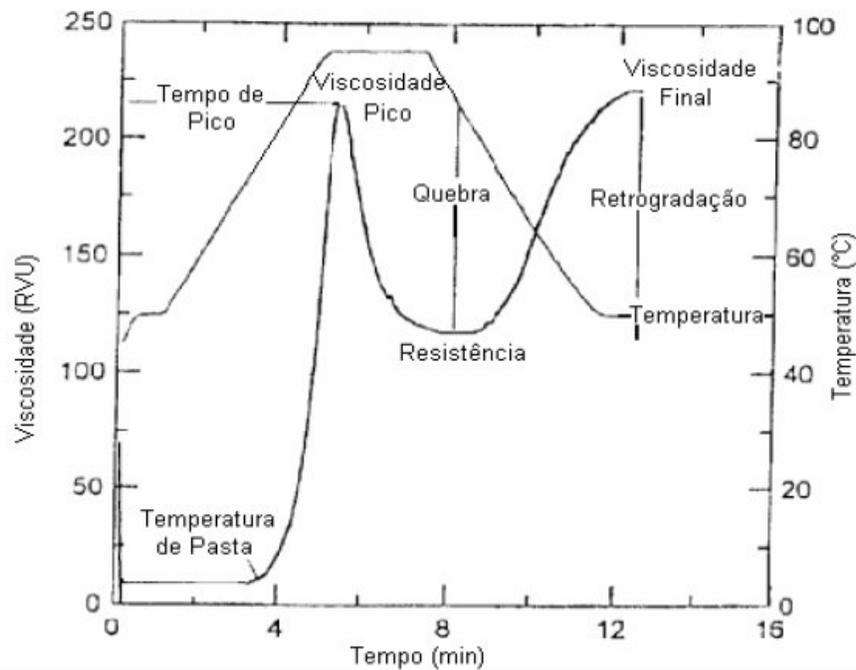


Figura 8 – Curva de empastamento típico, obtido em RVA apresentando os parâmetros comumente medidos e viscosidade em unidade RV.

Fonte: THOMAS; ATWELL, 1999.

No RVA (Rápido Visco Analisador), durante a fase inicial de aquecimento de uma suspensão aquosa de amido, um aumento na viscosidade é registrado quando os grânulos começam a inchar. Neste ponto, polímeros com baixo peso molecular, particularmente

moléculas de amilose, começam a ser lixiviadas dos grânulos. Um pico de viscosidade é obtido durante o empastamento, quando existe a maioria dos grânulos totalmente inchados, grânulos intactos e o alinhamento molecular de qualquer polímero solubilizado ainda não ocorreu dentro do campo de atrito do instrumento (TSAI;LI;LII, 1997). Durante a fase de temperatura constante (95°C) os grânulos começam a se quebrar e a solubilização dos polímeros continua. Neste ponto ocorre uma quebra na viscosidade. Durante a fase de resfriamento, polímeros de amilose e amilopectina solubilizados começam a se re-associar e um outro aumento na viscosidade é registrado. Este segundo aumento da viscosidade é conhecido como tendência a retrogradação ou *set-back* (Figura 8).

Dependendo do tipo de amido (fonte botânica, amido natural ou modificado), do pH da suspensão aquosa e da programação de aquecimento, vários perfis de gelatinização e empastamento podem ser gerados (WHISTLER; BEMILLER, 1997 apud PERONI, 2003, p.35).

### 3.3.3 Sinérese

De modo geral, as raízes e tubérculos apresentam amidos com menor proporção de amilose que a encontrada nos cereais regulares ou não cerosos (HODGE; OSMAN, 1976). Conseqüentemente, os géis formados não se tornam rígidos com o avanço do resfriamento (retrogradação). No entanto, outros fatores como temperatura, tamanho e concentração dos grânulos e a presença de componentes químicos como lipídeos podem influenciar o comportamento geral do amido.

A retrogradação é uma importante propriedade funcional em alimentos que contêm amido. Este atributo envolve a associação intermolecular da amilose, após ter ocorrido o empastamento, resultando num gel firme devido a formação de zonas cristalinas durante o

armazenamento (ATWELL; HOOD; LINEBACK, 1998; CIACCO et al., 1982; JANE et al., 1999; MUA; JACKSON, 1998).

De uma maneira mais detalhada, a retrogradação é um processo que ocorre quando as moléculas de amido gelatinizado começam a se re-associar em uma estrutura ordenada. Nesta fase inicial, duas ou mais cadeias de amido podem formar um ponto de junção simples que depois, pode se desenvolver amplamente em mais regiões ordenadas. Por último, sob condições favoráveis, uma estrutura cristalina aparece (ATWELL; HOOD; LINEBACK 1998) forçando a água a sair do sistema. A expulsão da água da rede do gel é denominada sinérese.

Existe uma demanda muito grande por alimentos congelados no mercado consumidor. Esses alimentos, de forma geral, passam por congelamento e descongelamento durante o período de comercialização, o que causa alterações na textura, perda de fluidos acelerando a perda de qualidade.

A sinérese (perda de água), retrogradação e mudanças de texturas na pasta de amido após congelamento e descongelamento são reportadas por vários pesquisadores (LEE, M.H. et al. 2002; YUAN; THOMPSON, 1993). A liberação de água ou sinérese, que ocorre em consequência da retrogradação é uma propriedade indesejável principalmente para produtos prontos como pudins, flans, entre outros produtos os quais são congelados e descongelados.

### 3.3.4 Claridade de Pasta

Claridade de pasta é um dos importantes atributos do amido para aplicação em alimentos, e pode ser definida como transparência. Amidos usados como espessantes em recheios de tortas devem ser preferencialmente transparentes. Já amidos usados em molhos para saladas devem ser opacos (CRAIG et al., 1989).

Independente destes fatores estéticos, a claridade de pastas de amidos tem relação com outras características tecnológicas. De maneira geral, amidos com alta tendência a retrogradação produzem pastas mais opacas (CIACCO et al., 1982). Portanto, a claridade de pasta varia consideravelmente com a origem botânica e pode ser alterada por modificação química dos grânulos (CRAIG et al., 1989).

Segundo Craig et al. (1989), as características visuais de pastas aquosas de amido podem ser classificadas em três categorias, dependendo da estrutura e comportamento da luz :

- a) Pasta transparente: com pouca ou nenhuma estrutura granular e nenhuma associação de cadeias após a formação de pasta. Estas pastas são extremamente transparentes que quase não refletem luz (baixa brancura) e fornecem imagens fortes e claras de objetos vistos através delas.
- b) Pasta moderadamente transparente: com pouca ou nenhuma estrutura granular com substancial associação das cadeias depois do empastamento. Estas pastas serão moderadamente transparentes por causa de uma deficiência de estrutura granular, mas irão refletir ou dispersar uma quantidade significativa de luz por causa de um grande número de zonas de junções na fase dispersa. Como as pastas têm aparência branca, elas reduzem a nitidez das imagens vistas através delas;
- c) Pasta opaca: apresenta intumescimento granular remanescente com pouca associação de cadeias após a formação de pasta, mostrando-se opaca devido a estrutura granular que permanece e que causa refração da luz em diferentes extensões e distorce imagens. Esta refração reduz a luz em diferentes extensões e distorce imagens. Esta refração reduz a transmitância de luz e a pasta fica moderadamente branca.

A transparência é uma característica altamente vantajosa no que diz respeito a sua aplicação na indústria de alimentos, como por exemplo, na cobertura de torta de frutas (ZHENG; SOSULSKI, 1998).

As pastas de amido são utilizadas quando se deseja, dentre outras características, um produto brilhante, sem que se mude sua coloração inicial. Como por exemplo, citamos sopas prontas, pudins cremes, etc (VILPOUX, 2001 apud GUERREIRO, 2002, p.64).

### 3.3.5 Análise Térmica

Análise térmica é o nome atribuído a um conjunto de técnicas que têm um princípio comum: quando uma determinada amostra é aquecida ou resfriada de acordo com uma programação controlada de temperatura, alguma propriedade física ou química pode ser observada e registrada. Segundo Krieger et al. (1997), as propriedades térmicas de amidos podem ajudar a determinar sua funcionalidade específica e, portanto, sua utilidade na indústria de alimentos.

A análise termogravimétrica pode ser empregada para determinar temperaturas e relações de pirólise e curvas de análise térmica diferencial, mostrando reações naturais endotérmicas e exotérmicas que acompanham pirólise e combustão. Tal informação é muito valiosa no acesso da química de decomposição térmica de diferentes produtos (SOLIMAN; EI-SHINNAWY; MORABAK, 1997).

A termogravimetria (TG) é a técnica na qual a variação de massa de uma substância é medida em função da temperatura (aquecimento ou resfriamento) enquanto esta substância é submetida a uma programação controlada de temperatura. O registro é a curva termogravimétrica ou curva TG. O equipamento utilizado na termogravimetria é a termobalança. As curvas TG permitem obter conclusões quanto a estequiometria, estabilidade térmica da amostra, composição e estabilidade de compostos intermediários, bem como composição do produto final.

A análise térmica diferencial (DTA) é a técnica na qual a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência é medida em função da temperatura, enquanto

ambos (amostra e referência) são aquecidos de acordo com uma programação controlada de temperatura. O registro é a curva térmica diferencial ou curva DTA.

A caracterização de amidos por análise térmica é uma importante aproximação do entendimento da funcionalidade do amido em sua estrutura e nível molecular (AGGARWAL; DOLLIMORE, 1998).

Soliman; El- Shinnawy e Morabak (1997) estudaram o efeito da modificação no amido com diferentes concentrações de hipoclorito de sódio (4,6 e 8g) com análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA). No referido trabalho o percentual de volatilização a 250, 350, 550°C foi usado para indicar a razão de degradação da massa do amido e definido como uma proporção percentual da perda de peso a temperatura específica dividida pelo peso inicial. O percentual de volatilização do amido oxidado com maior concentração de hipoclorito de sódio (8g) foi mais alto do que aquelas com as concentrações mais baixas (6g e 4g) e o amido nativo.

### 3.3.6 Perfil Reológico

Reologia é o ramo da física que estuda a deformação e o fluxo da matéria, apresentando um vasto campo de aplicação na área analítica e no desenvolvimento de produtos (SHOTT, 1992 apud MARCON, 2004, p.34).

Entre os polissacarídeos existentes, há aqueles importantes que são solúveis em água de utilização na área alimentícia e outros ramos industriais. Todas as aplicações dependem das propriedades fornecidas pela elevada massa molecular em vários estados de hidratação e principalmente pelas propriedades conferidas às soluções e géis. A utilização desses polissacarídeos, nesta área deve-se principalmente ao fato de possibilitarem o controle reológico de fases aquosas, aliado à ampla disponibilidade, custos relativamente baixos

(menores do que os polímeros sintéticos) e baixa toxicidade em sua utilização (WHISTLER; DANIEL 1993).

Um material em forma de cubo firmemente aderido a superfície, ao se aplicar uma força perpendicular à superfície sobre esse material, é possível esticá-lo (tensão) ou comprimi-lo (compressão). A força aplicada por unidade da área é conhecida com stress (tensão) ( $\tau$ ), e o aumento ou decréscimo resultante na altura do material é conhecido como deformação ( $\gamma$ ) ou taxa de deformação (1/s), e é adimensional (MORRIS, 1984 apud MARCON, 2004, p.32).

O que distingue um fluido do outro é a velocidade com a qual a deformação aumenta em relação ao tempo, que é denominada velocidade de cisalhamento, cuja unidade é s<sup>-1</sup>. Para os fluidos newtonianos seu comportamento independe do tempo de aplicação da tensão de cisalhamento, já para os fluidos não newtonianos cujo comportamento reológico é dependente do tempo de cisalhamento, a viscosidade é uma função não somente da velocidade de cisalhamento mas do tempo de aplicação (SHOTT, 1992 apud MARCON, 2004, p.34).

Reologia tem sido definida como a deformação dos objetos sob a influência de forças aplicadas a eles (LEWIS, 1993). As características reológicas das pastas ou géis de amido dependem, dentre outros fatores, da configuração e poder de intumescimento dos grânulos, quantidade de amilose e amilopectina lixiviada durante o rompimento do grânulo, embaraço da rede e a interação entre os componentes da pasta (NAVARRO; MARTINO; ZARITZKY, 1996).

O comportamento viscoelástico de pastas pode ser determinado utilizando métodos oscilatórios. Neste, a amostra é submetida a uma deformação por cisalhamento e é medida a tensão de cisalhamento correspondente. Para serem realizadas essas análises são utilizados reômetros oscilatórios de cone-prato ou de cilindros concêntricos, colocando-se a amostra entre as unidades de medição. A partir dessa deformação, força de cisalhamento e ângulo de

defasagem são definidos de módulo dinâmico elástico ( $G'$ ) e o módulo dinâmico viscoso ( $G''$ ), também chamado de módulo de armazenamento e módulo de perda, respectivamente (KARAM, 2003).

Pela variação das condições de gelatinização do amido, uma ampla faixa de microestruturas pode ser produzida, a qual determina as propriedades reológicas dos sistemas. O grânulo de amido é o principal elemento estrutural que contribui para as diferenças nas propriedades reológicas devido aos seus diferentes estados de intumescimento, desintegração, pelo acúmulo de cadeias de amilose no espaço intergranular e amilopectina dentro do grânulo de amido (CONDE-PETIT et al., 1988).

Amilose e amilopectina contribuem no comportamento reológico e sinérese, que é uma consequência atribuível a retrogradação. A amilose está associada com as alterações em curto prazo. O enrijecimento da pasta está correlacionado com a quantidade de amilose lixiviada do grânulo. A amilopectina é responsável pelo aumento, em longo prazo, na rigidez das pastas (NAVVARO; MARTINO; ZARITZKY, 1996). Quanto maior a quantidade de cadeias longas da amilopectina, maior será a dureza do gel (LIN et al., 2002).

### 3.3.7 Espectroscopia

A análise de amidos por espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR) tem sido associada a quimiometria para caracterização de diferenças estruturais em amidos quimicamente modificados. A espectroscopia FTIR é uma técnica acessível e quando seus resultados são explorados adequadamente fornece informações estruturais importantes que somente poderiam ser acessadas com outras técnicas de custos mais elevados tais como ressonância magnética nuclear (RMN) (TAKIZAWA et al., 2002).

Forrest e Cove (1992) afirmaram que a espectroscopia de FTIR tem sido sugerida para amidos como uma técnica adequada para estimar ao grau de substituição de vários métodos de modificação de amido.

SILVA et al. (no prelo), realizaram a análise de espectroscopia de FTIR de amidos modificados de grau alimentício comercializados no Brasil e encontraram picos na região próxima a  $1730\text{ cm}^{-1}$ , o que pode ser atribuído a presença de grupos carbonilas, que não existem no amido nativo.

Demiante et al (2000), Domaltova et al. (1998), Dupuy et al (1997) relataram o uso de espectroscopia no infravermelho médio como forma de obter a separação entre as classes dos amidos. Essa técnica tem se mostrado útil, sobretudo em indicar alterações na rede cristalina, permitindo uma separação rápida dos amidos nativos e modificados.

### 3.4 AMIDOS MODIFICADOS

Freqüentemente os amidos nativos ou naturais não são os mais adequados para processamentos específicos. As modificações do amido nativo são feitas para obtenção de ingredientes com as propriedades necessárias para usos industriais. As várias formas de modificar os amidos nativos visam a alteração de uma ou mais das seguintes propriedades: temperatura de pasta, relação sólidos/viscosidade, resistência das pastas de amido à quebra de viscosidade por ácidos, calor e/ou agitação mecânica (cisalhamento), tendência de retrogradação, caráter iônico e hidrofílico (SWINKELS, 1996).

As razões que levam a modificação, segundo BeMiller (1997), são: modificar as características de cozimento (gelatinização); diminuir a retrogradação; reduzir a tendência das pastas em formarem géis; aumentar a estabilidade das pastas ao resfriamento e congelamento; aumentar a transparência e melhor textura das pastas ou géis; melhorar a formação de filmes;

aumentar a adesividade; adicionar grupamentos hidrofóbicos e introduzir poder emulsificante. Os amidos modificados podem ser obtidos por processos físicos tais como tratamento térmico, e exposição a radiações, ou químico nos quais empregam-se reagentes específicos para alterar a estrutura química das macromoléculas componentes do amido.

Segundo Cereda; Vilpoux e Demiate (2003), existem várias formas para a classificação das modificações do amido. Uma delas separa as modificações entre físicas e químicas, outra em reações degradativas e não degradativas. As reações degradativas alteram a estrutura física e química do amido, de forma que suas propriedades não são mais reconhecidas. Nas reações não degradativas a aparência e até algumas características da estrutura física e química do amido são mantidas, de forma que pode ser difícil identificar se o amido foi ou não modificado.

Dentre os amidos modificados mais comuns estão: pirodextrinas, ácido-modificados, catiônicos, oxidados e intercruzados.

A oxidação é um dos métodos de obtenção de amidos modificados com baixa viscosidade e propriedade de formação de filme. O amido modificado por oxidação é preparado com um reagente oxidante, controle de temperatura e pH (KUAKPETOON; WANG; WANG, 2001; WANG; WANG, 2003). Com essa alteração ocorrem modificações estruturais, principalmente a formação de grupos carbonila e/ou carboxila (KANTOUCH; TAWFIK, 1998; PAROVUORI, et al., 1995; WANG; WANG, 2003).

O número de grupos carboxilas e carbonilas gerados pela oxidação do amido indicam a intensidade do tratamento. Há relatos de que primeiramente os grupos hidroxila dos carbonos C2, C3 e C6 são oxidados (WURZBURG, 1986).

Kuakpetoon e Wang; Wang (2001) caracterizaram diferentes amidos oxidados por hipoclorito, que apresentaram um conteúdo de 0,21% de carboxilas para batata, 0,05% de carboxilas para milho e 0,07 % para arroz.

Daiuto (2005) em sua caracterização de féculas de tuberosas nativas analisou os teores de carboxilas e encontrou 0,27% para açafrão, 0,16% para mandioca modificada 1 (amidomax 5500) a 0,18% e 0,11% para inhame, 0,14% para gengibre, milho, zedoária, biri, taioba e batata doce e entre 0,07 a 0,09% para ahipa.

Takizawa et al. (2004) estudando amidos de algumas fontes botânicas, relataram os seguintes resultados 0,25; 0,17; 0,23; 0,27; 0,23 e 0,16%, respectivamente, para os amidos nativos de mandioquinha-salsa, mandioca, milho, batata, batata doce e milho ceroso.

Durante a oxidação ocorre a quebra das ligações D – glucana  $\alpha$  (1→4) e D – glucana  $\alpha$  (1→6). Como a ligação  $\alpha$  (1→4) é a responsável pela ligação entre monômeros de glicose, a oxidação causa a despolimerização e ao mesmo tempo pode haver inclusão de grupos carboxílicos, que evitam a retrogradação. Os grupos carboxílicos por serem mais volumosos que as hidroxilas aumentam o espaço entre as cadeias de amilose evitando que estas se aproximem o suficiente para retrogradar (DIAS, 2001).

Este surgimento dos grupos carboxílicos, segundo Parovuori et al. (1995), tem grande importância em estabilizar as moléculas lineares da amilose minimizando a retrogradação.

Nas modificações devem ser consideradas as propriedades físicas ou químicas dos amidos naturais ou nativos, dos quais são derivados. No entanto, Boruch (1985) apresenta alterações físico-químicas ocorridas na fécula de batata pela oxidação com hipoclorito de sódio, destacando a formação de grupamentos carboxilas nos carbonos 6 e 1. A quebra de ligações glicosídicas causou aumento do terminal redutor, conseqüente redução da viscosidade, menor formação de complexos coloridos com iodo e a geração de pastas muito claras.

Takizawa et al. (2004) afirmaram que as amostras de amidos modificados por tratamento oxidativo têm um alto poder redutor se comparadas aos respectivos amidos nativos. Polímeros de glicose foram fragmentados pelo tratamento oxidativo havendo redução

do peso molecular e exposição de um alto número de terminais redutores (Figura 9).

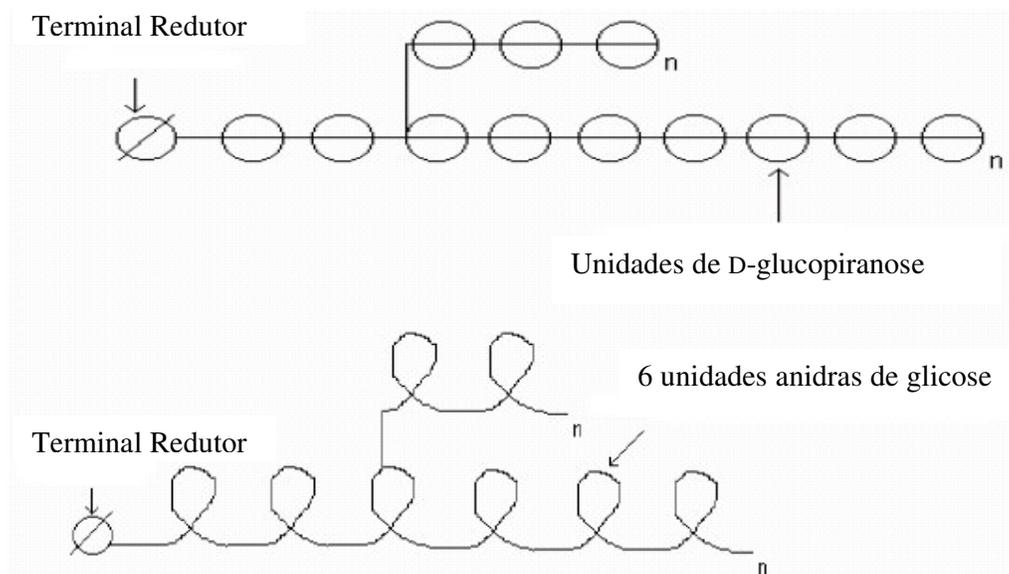


Figura 9 – Representação esquemática da estrutura do amido com terminais redutores  
Fonte: THOMAS; ATWELL, 1999.

A despolimerização foi confirmada por Demiate e Cereda (2000) que detectaram redução da viscosidade intrínseca para amidos de mandioca modificados por tratamentos químicos com permanganato de potássio e ácido láctico.

Para amidos nativos de mandioquinha-salsa, mandioca, milho, batata, batata-doce e milho ceroso foram apresentados valores de poder redutor de 5,2; 2,7; 2,9; 0,0; 2,8; 8,5 mgCu/g, respectivamente. Para amidos modificados destas fontes citadas os valores foram de 26,2; 38,9; 35,9; 28,0; 26,4; 38,1mgCu/g respectivamente. Todos esses valores foram apresentados por Takizawa et al (2004).

Segundo Dias (2001) a oxidação do amido com peróxido de hidrogênio tem sido fonte de pesquisas em virtude da complexidade das reações frente as modificações ocorridas no meio e no substrato.

Outros métodos de oxidação são utilizados, com hipoclorito de sódio (HENRIKSNÄS;

BRUUN, 1978), permanganato de potássio (DEMIATE; CEREDA, 2000), além de outros agentes oxidantes.

Na revisão de Dias (2001) são representados alguns mecanismos da reação de oxidação de amido com peróxido de hidrogênio e que são apresentadas Figura 10.

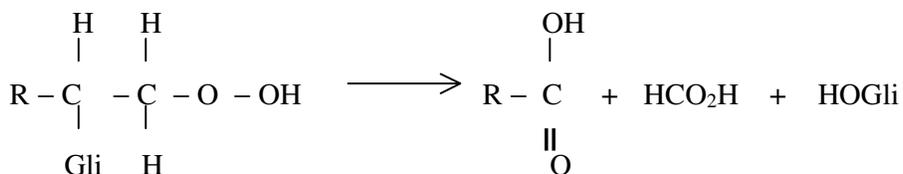
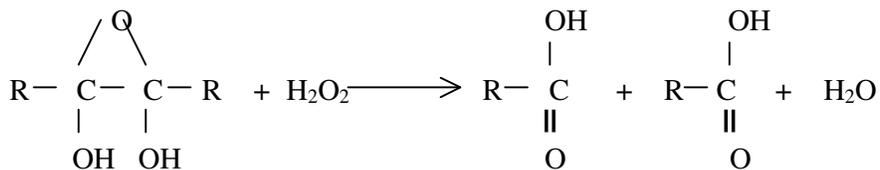
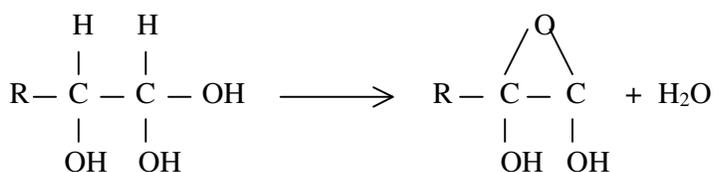
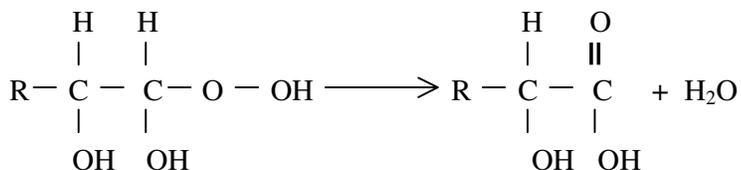
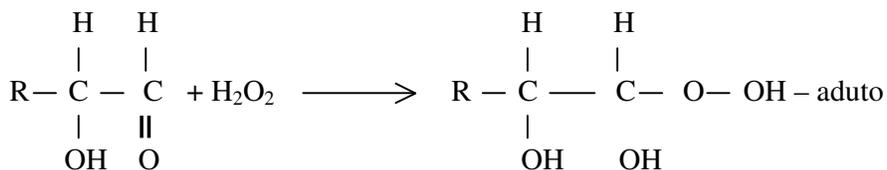
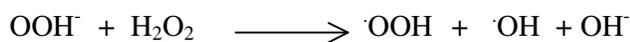


Figura 10 Mecanismos de oxidação dos carboidratos com peróxido de hidrogênio

Fonte: ISBELL; FRUSCH, 1987 apud DIAS, 2001, p.23

De maneira geral, ocorre primeiramente formação de íon hidroperóxido, que em reações posteriores reage com o peróxido de hidrogênio formando radical hidroxila, radical hidroperóxido e ânion hidroxila. O ânion também forma aductos com os grupos carbonilas do substrato. No decorrer da reação as ligações O-O são rompidas, e os adutos são decompostos.

Segundo Moorthy (1994) a oxidação pode dar origem a diferentes produtos, dependendo do agente utilizado. A oxidação do amido dá um pasta clara, fluída e adesiva, que não forma um gel rígido ao resfriar, mas retém sua natureza adesiva e de fluidez.

A indústria de alimentos consome menos de 10% dos amidos modificados produzidos no Brasil, excluindo o polvilho azedo e os amidos hidrolisados (maltodextrinas, maltose e glicose), num total em torno de 20.000 toneladas. O mercado de amidos modificados para uso em alimentos ainda é pouco desenvolvido no Brasil, por falta de conhecimento dos consumidores e baixo interesse das empresas produtoras (CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003).

O amido, sendo de ampla utilização na indústria, apresenta a necessidade de definição e conhecimento de suas propriedades tecnológicas, pois seu emprego é função das mesmas. Assim sendo, amidos provenientes de produtos agrícolas pouco estudados devem ser conhecidos e caracterizados para suprir as exigências do mercado (CONTIERO; NOVY, 1993).

Os amidos oxidados diferem de seus respectivos amidos nativos pelas seguintes características: viscosidade de pasta à quente mais baixa devido à menor massa molecular média; baixas taxas de retrogradação de pastas aquecidas, devido aos grupos carboxilas nas moléculas de amilose; baixas temperaturas de pasta, taxas de gelificação mais rápidas e picos mais baixos de viscosidade; maior claridade das pastas, soluções e filmes; baixas tensões de

estiramento de filmes secos; maior índice de brancura, melhoria de sabor aroma, baixas contagens microbianas; caráter aniônico devido aos grupos carboxílicos (SWINKLES, 1996 apud CEREDA, VILPOUX, DEMIATE,2003, p.275).

## **4 MATERIAL E MÉTODOS**

### **4.1 MATERIAL**

#### **4.1.1 Matéria-prima**

Foram analisadas duas variedades de mandiocquinha-salsa cultivadas em dois municípios da região dos Campos Gerais do Paraná. A variedade ‘Amarela de Carandaí’ dos municípios de Castro e Piraí do Sul e a variedade ‘Senador Amaral’ de Piraí do Sul. As amostras foram gentilmente doadas por produtores dos municípios.

#### **4.1.2 Reagentes químicos**

Todos os reagentes utilizados nas análises das amostras de amido, farelo e raiz, tinham as especificações requeridas para as metodologias empregadas.

#### **4.1.3 Enzimas**

Foram utilizadas uma alfa-amilase bacteriana termoestável (Termamyl<sup>®</sup>) e amiloglucosidase (AMG<sup>®</sup>), ambas cedidas pela Novozymes (Araucária PR).

### **4.2 MÉTODOS**

#### **4.2.1 Obtenção das amostras**

A extração do amido de mandiocquinha-salsa foi efetuada conforme Sarmento (1997), com algumas modificações, conforme ilustrado na Figura 11. A adição de água gelada foi

utilizada como recurso para minimizar o escurecimento enzimático e fermentação do material.

O amido e o resíduo (farelo) foram secos e caracterizados em relação à composição química.

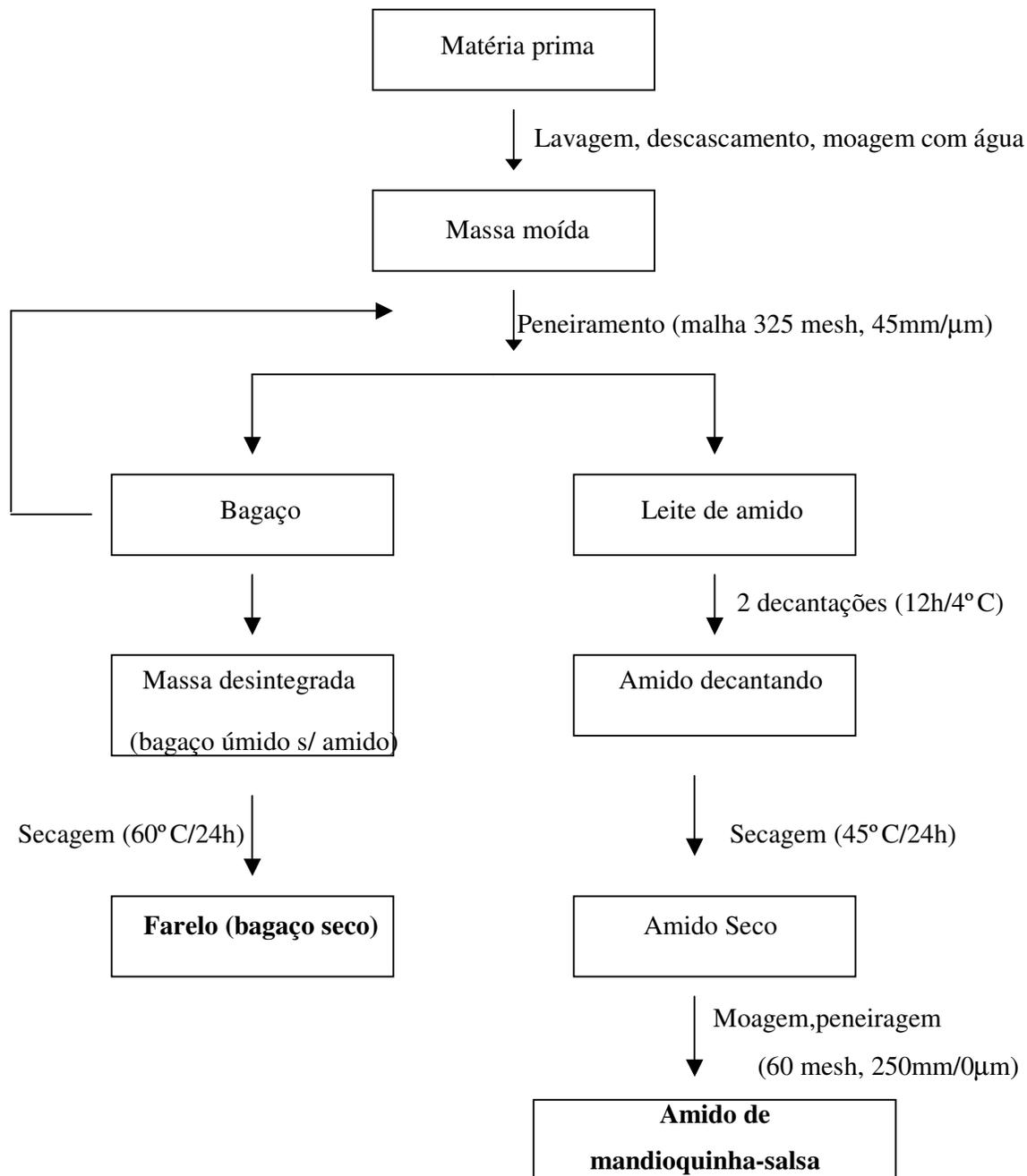


Figura 11 - Extração do amido de mandiquinha-salsa em laboratório.

#### 4.2.2 Modificação das amostras de amido

Os amidos de mandioca-salsa foram modificados por tratamento oxidativo com peróxido de hidrogênio, conforme metodologia de Parovuori et al. (1995). Primeiramente foi verificada a concentração de peróxido de hidrogênio na água oxigenada comercial. Após esta determinação pesou-se o catalisador  $\text{FeSO}_4$  (0,01%) adicionou-se água e corrigiu-se o pH para 3,0, adicionando-se então a massa de amido. Após homogeneização da suspensão, acrescentou-se o peróxido de hidrogênio (1,25%) e deixou-se reagir por 15 minutos a 20°C, sendo o amido recuperado por filtração. O amido então foi para secagem em estufa a 45°C por 24 horas com circulação de ar.

#### 4.2.3 Caracterização do amido, farelo e raiz da mandioca-salsa

##### 4.2.3.1 Teor de umidade

As determinações de umidade foram realizadas em estufa à 105°C de acordo com o método AOAC (1994).

##### 4.2.3.2 Teor de lipídeos

O teor de lipídeos das amostras foi obtido após extração com hexano em extrator Soxhlet, conforme método AOAC (1994).

##### 4.2.3.3 Teor de Proteínas

O teor de proteínas das amostras foi determinado pelo método de Micro-Kjedahl conforme a AOAC (1994), empregando-se o fator 6,25 para a conversão do nitrogênio em proteína bruta.

#### 4.2.3.4 Teor de Cinzas

A quantidade de cinzas das amostras foi determinada em mufla a 550°C pelo método AOAC (1994).

#### 4.2.3.5 Teor de Fibras

O teor de fibras foi determinado e em seqüência foi realizada a determinação de amido. A metodologia empregada foi aquela denominada fibra alimentar (AOAC, 1997) com algumas modificações. Ao invés de preparar a amostra para hidrólise enzimática, primeiramente realizou-se uma diálise, e apenas o material de elevado peso molecular (>14.000Da) que restou da diálise seguiu para a hidrólise (DEMIATE, et al.,2001). Terminada esta etapa de hidrólise, foi coletada uma alíquota para determinação de amido. A amostra restante foi pesada, filtrada e lavada com álcool 78°GL, álcool 92° GL e acetona em cadinho de filtro poroso nº 2 o qual foi deixado por 24 horas em estufa a 105°C. Os teores de cinzas e de proteínas foram obtidos e descontados da massa total, calculando-se assim o teor de fibras.

#### 4.2.3.6 Teor de Amido

Os teores de amido na raiz, farelo e no amido foram determinados após uma diálise em água corrente (DEMIATE, et al.,2001). Após a diálise a amostra foi submetida a uma hidrólise com Termamyl® e AMG® e em seguida empregou-se a metodologia colorimétrica glicose oxidase (DAHLQUIST, 1961) para a quantificação do amido.

### 4.2.4 Caracterização do amido nativo e modificado

#### 4.2.4.1 Coloração diferencial e microscopia dos grânulos

Os grânulos das amostras foram examinados em microscopia de luz após coloração diferencial com azul de metileno (CHRISTIANSON et al., 1969; SNYDER, 1984) a fim de observar qualitativamente cargas negativas relativas a grupamentos carboxila. As amostras (cerca de 100 mg) foram suspensas em 25 mL de solução de azul de metileno 0,1% e mantidas sob agitação por 10 minutos. Após este período, as amostras foram exaustivamente lavadas com água deionizada e recuperadas por centrifugação. As amostras foram secas a 45°C por 24 horas e observadas em microscópio Olympus BX41, sendo as fotos tiradas com uma câmera digital (C 5060 ADU) de 5.1 *megapixels*, aclopada ao microscópio.

#### 4.2.4.2 Teor de Carboxilas

A determinação do conteúdo de carboxilas nas amostras foi realizada conforme descrito por Smith (1967) e empregado por Parovuori et al (1995). A fim de acidificar todas as carboxilas existentes, 500 mg de amostra foram suspensos em 30 mL de solução de HCl 0,1 mol/L por 30 minutos em temperatura ambiente (cerca de 20°C) e mantidos sob agitação mecânica. Após essa acidificação a amostra foi recuperada e lavada exaustivamente com água deionizada através de centrifugação, até que o pH da água de lavagem estivesse neutro. Segundo Smith (1967) esse procedimento é denominado desmineralização. A amostra era então transferida quantitativamente para um erlenmeyer e dispersa em 300 mL de água deionizada. A suspensão a seguir foi aquecida até ebulição com agitação contínua para promover a gelatinização do amido. Após esse período a pasta ainda quente foi titulada com solução padrão hidróxido de sódio 0,002 mol/L até a viragem do indicador de fenofaleína. Os resultados obtidos por esse método representaram os grupamentos carboxila, podendo incluir ácidos graxos complexados com a amilose. O cálculo do teor de carboxilas no amido é feito pelo emprego da Equação 1:

$\% \text{COOH} = \text{mL de hidróxido de sódio gastos com a amostra} \times \text{molaridade do álcali} \times 0,045 \times 100 / \text{g amostra seca.}$  (Equação 1)

#### 4.2.4.3 Poder Redutor

Foram pesados 250 mg da amostra, transferindo-se para um erlenmeyer de 250 mL. Foram adicionadas 25 mL de água destilada e a amostra foi gelatinizada, mantendo-se a temperatura de 70°C por 5 minutos. Adicionaram-se 25 mL de ferricianeto de potássio (0,05 mol/L) sob agitação. Manteve-se por 15 minutos em temperatura de ebulição, resfriou-se e foram adicionados 60 mL da solução de zinco (200 mL de ácido acético glacial, 70g de KCl e 20 g ZnSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O, em 1 litro) e 4 g de iodeto de potássio e titulou-se com tiossulfato de sódio (0,05 mol/L). Preparou-se também um branco, sem amostra. Para se calcular o poder redutor, empregou-se a Equação 2 (*International Starch Institute*, 2005):

**Poder redutor** = (B-A) x 1000 x N x 6,354 / g x D, onde (Equação 2)

B = mL de tiossulfato de sódio do branco

A = mL de tiossulfato de sódio da amostra

N = normalidade do tiossulfato de sódio

g = gramas da amostra

D = % de matéria seca

#### 4.2.4.4 Poder de Inchamento e Solubilidade

O poder de inchamento e a solubilidade dos amidos foram determinados de acordo com o método descrito por Leach; Mccowen e Schoch (1959), com algumas modificações. Para esta análise pesou-se 0,2 g de amido (base úmida) em tubos de centrífuga previamente tarados e adicionaram-se 18 g de água destilada. A suspensão foi agitada algumas vezes e levada ao banho com agitação constante por 30 minutos a temperaturas de 65 a 95°C. Em seguida, os tubos foram retirados do banho, as paredes externas foram secas e os tubos pesados. Adicionou-se água destilada para completar 20g, considerando o peso inicial de cada amostra. Os tubos foram fechados, homogeneizados e centrifugados por 15 minutos a 3400 rpm. Uma alíquota de 5 mL foi retirada do sobrenadante e colocada em béquer previamente tarados que foram levados à estufa a 105° C por 24 horas, para determinação do peso de amido solubilizado. O amido sedimentado no tubo de centrífuga foi cuidadosamente pesado e o poder de inchamento e solubilidade determinados segundo a Equação 3 e 4.

$$\% \text{ Sólidos Solúveis} = \text{peso de amido solúvel} \times 400 / \text{peso da amostra} \quad (\text{Equação 3})$$

$$\text{Poder de Inchamento} = \frac{\text{peso do material sedimentado} \times 100}{\text{peso da amostra (base seca)} \times (100 - \% \text{ sólidos solúveis})} \quad (\text{Equação 4})$$

#### 4.2.4.5 Propriedade de pasta

As propriedades de pasta dos amidos foram determinadas pela utilização do aparelho Rápido Visco Analisador (RVA), série 4, da *Newport Scientific* (Austrália). As amostras (2 g em peso seco) foram suspensas em 28 g de água deionizada e em tampões acetato e fosfato 0,2 M, pH 4,0 e pH 7,0, respectivamente.

As suspensões foram homogeneizadas no recipiente de alumínio do equipamento, equilibradas a 50° C por 2 minutos, e aquecidas a 95° C numa taxa de 6° C /minuto, permanecendo nesta temperatura por 5 minutos. Em seguida, as pastas foram resfriadas a 50° C, numa taxa de 6° C/min.

A partir dos amilogramas obtidos no RVA, foram avaliados os seguintes parâmetros: temperatura de pasta (°C), viscosidade máxima (RVU), *set back* ou retrogradação (RVU), quebra (RVU), viscosidade final (RVU) e tempo (minutos) para se atingir o pico de viscosidade máxima. As mudanças de viscosidades aparentes registradas nos amilogramas apresentam unidades arbitrárias RVU (DEMIATE et al, 2005; FRANCO et al., 2002).

#### 4.2.4.6 Sinérese

As amostras foram suspensas na proporção de 8% (p/p) em água deionizada, gelatinizadas e mantidas em água fervente e agitação por 10 minutos. O gel foi dividido em três porções de 50 g e congelado (-18° C) em embalagens plásticas herméticas. As amostras foram submetidas a três ciclos de congelamento, cada um de 72 horas.

Todas as amostras, do primeiro, segundo e terceiro ciclo, foram congeladas a -18° C e descongeladas em 45° C por três horas (CEREDA; WOSIACKI, 1985). A quantidade de água liberada sob vácuo (490 mmHg) das pastas foi determinada gravimetricamente após o descongelamento sendo os resultados expressos em porcentagem de água liberada em relação à massa inicial.

#### 4.2.4.7 Claridade de Pasta

A claridade de pasta foi determinada por transmitância (%T), como descrito por Craig et al. (1989) utilizando suspensões de amido (1% p/v) em 10mL de água. A suspensão foi

aquecida, durante 30 minutos, em banho com água fervente com agitação de 30 segundos a cada 5 minutos. A solução foi então agitada e resfriada à temperatura ambiente e a transmitância foi determinada a 650 nm utilizando-se um espectrofotômetro FEMTO, modelo 432.

#### 4.2.4.8 Análise Térmica

As análises de termogravimetria (TG) foram feitas usando simultaneamente TG-DTA SHIMADZU modelo TG 60 (Kyoto, Japão). O experimento foi conduzido em uma atmosfera de ar sintético, e cadinhos de alfa-alumina abertos com uma massa de aproximadamente 5 mg com um fluxo 100 mL/min., numa razão de aquecimento de 10° C/min. A análise foi iniciada a temperatura de 30° C e a temperatura final atingiu de 600° C.

#### 4.2.4.9 Perfil reológico

As medidas reológicas foram feitas em Reômetro Haake Rheostress 75 acoplado a um banho termo-estabilizado Peltier (TC81) com termo-circulador de água DC5B3, utilizando um sensor cone placa 60 2ti. Este último consiste em uma placa plana inferior estacionária e um cone rotatório superior com diâmetro de 60 mm e ângulo DE 2° (ALFA). O fluido permanece entre a placa e o cone sem derramar devido à sua tensão superficial, e deve preencher inteiramente o espaço entre eles, de modo que as medidas não sejam alteradas (aproximadamente 2,5 mL).

O cone atua em velocidades de cisalhamento controladas e o arraste viscoso sob o cone rotativo exerce uma força de rotação proporcional à tensão de cisalhamento (SCHOTT, 1992).

Antecedendo as análises reológicas, foi determinada a inércia do aparelho com o sensor cone e placa em posição, para descontar os valores das forças centrífuga e centrípeta geradas durante os experimentos. Durante as análises a temperatura ambiente manteve-se entre 25 e 27°C.

Foram usadas suspensões de 50 g.L<sup>-1</sup> de amido em água, usando uma temperatura de 18 a 85°C, aquecimento de 4°C/min, com uma frequência de 1 Hz.

#### 4.2.4.10 Espectroscopia FTIR

A técnica mais comum para amostragem de pós é a produção de pastilhas de KBr, que foi empregada nesse estudo. As pastilhas de 13 mm de diâmetro, foram obtidos com 100 mg de KBr seco e 2 mg (base seca) de amostra em prensa hidráulica manual. O KBr puro é usado como referência para a coleta dos espectros das amostras (HARRICK, 1979).

As análises espectroscópicas foram feitas empregando-se um espectrofotômetro Shimadzu 8400 FTIR com 4 cm<sup>-1</sup> de resolução, sendo os espectros coletados na região 4000-700cm<sup>-1</sup>. A análise multivariada destes dados foi desenvolvida através do programa computacional Pirouette versão 3.11 (*Infometrix, EUA*), empregando-se a análise de componentes principais (PCA), na tentativa de discriminar os amidos nativos e modificados (DEMIATE et al., 2000).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 EXTRAÇÃO DOS AMIDOS DE MANDIOQUINHA-SALSA

Embora não tenha sido objetivo desta pesquisa analisar a eficiência das extrações, os resultados obtidos nos experimentos são apresentados na Tabela 3 como elemento de comparação:

Tabela 3 - Extração dos amidos das variedades de mandioca-salsa

<b>RAIZ</b>	<b>Peso da raiz<sup>1</sup> (Kg)</b>	<b>Peso do Farelo<sup>2</sup> (Kg)</b>	<b>Peso da Fécula<sup>3</sup> (Kg)</b>	<b>Rendimento (%)</b>
Amarela de Carandaí – Castro	24,346	1,579	2,510	10,3
Amarela de Carandaí – Pirai do Sul	14,574	0,858	1,0074	6,91
Senador Amaral – Pirai do Sul	10,564	1,052	0,892	8,52

<sup>1</sup> umidade média das raízes 72,55 %; <sup>2</sup> umidade média do farelo 6,9 % ; <sup>3</sup> umidade média do amido 9,27%

A extração foi realizada em processo de bancada, com secagem em estufa. A fécula de mandioca-salsa por ser fonte alternativa de amido não é muito citada na literatura, no entanto Bermudez (1997) relata que a tecnologia de extração influencia muito o rendimento

Os rendimentos de extração para todas as amostras estudadas foram de 6,9% (Amarela de Carandaí de Pirai do Sul), 10,3% (Amarela de Carandaí de Castro) e 8,5% (Senador Amaral de Pirai do Sul). Hurtado et al. (1997) citaram rendimentos teóricos entre 20 e 30 g/100 g, mas na extração laboratório, encontraram rendimentos bem menores variando de 6 a

13%; Ao revisar a importância nutricional da mandioca-salsa, Pereira (1997) citou valores médios para amido de cerca de 23 g/100 g.

Ao se comparar esses rendimentos de extração de amido de mandioca com o processamento de mandioca, percebe-se uma considerável diferença. No caso da mandioca, em função de sua composição química (FENIMAN, 2004), com menores teores de proteínas (cerca de 2%) e de fibras (cerca de 3%), e também em função da existência de processos industriais bem estabelecidos, os rendimentos obtidos chegam a 25% (SARMENTO; LEONEL; CEREDA, 1999).

Guerreiro (2002), apresentou um rendimento de mandioca-salsa de 12,5%, no qual a autora compara com o trabalho de Bermudez (1997) que obteve um rendimento entre 9,2 e 13,7%, extraído o amido em laboratório. Este último autor utilizou um processador com 15.500 rpm, secou as féculas em estufas e utilizou centrífuga de laboratório para a decantação das féculas. Guerreiro (2002), por sua vez, trabalhou em laboratório e com secagem em "*Flash drier*".

O tamanho dos grânulos e sua distribuição estão entre os fatores que influenciam as propriedades funcionais dos amidos, além disto, é um importante parâmetro para se definir etapas do processo de extração deste polissacarídeo. Viera (2004) em sua dissertação de mestrado mensurou amplitude de variação de tamanho dos grânulos de amido extraído da mandioca-salsa foi de 3,2 e 26,4 $\mu$ m (diâmetro menor) e de 4,1 a 29,7 $\mu$ m (diâmetro maior).

A facilidade da extração está relacionada, além de outros fatores, com o tamanho e a densidade do grânulo, pois quanto menor o grânulo mais demorada e difícil será sua decantação (HOOVER, 2001).

## 5.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS RAÍZES, FARELO E AMIDO DAS DIFERENTES VARIEDADES DE MANDIOQUINHA-SALSA

As condições climáticas durante o desenvolvimento da cultura e período da colheita podem afetar a qualidade das raízes, do farelo e do amido. A influência desses fatores decorre dos processos fisiológicos de crescimento, acúmulo e mobilização de substâncias nas raízes tuberosas dessa planta, que irão interferir na composição das variedades (FENIMAN, 2004).

As amostras da variedade Amarela de Carandaí de Piraí do Sul , Amarela de Carandaí Castro e Senador Amaral de Piraí do Sul foram plantadas entre a época de 10 a 30 de julho de 2003 e colhidas em agosto de 2004. O solo que tais variedades foram plantadas foi argiloso e a adubação foi feita com fósforo e cloreto de potássio. O plantio foi realizado com a muda da mesma colheita utilizando a cepa.

Os resultados apresentados da composição química das raízes de mandioquinha-salsa na Tabela 4, são compatíveis com aqueles encontrados por Pereira (1997).

As amostras de raízes das variedades de mandioquinha-salsa apresentaram valores em média de cinzas de 4,47%; quanto às proteínas a amostra da variedade Amarela de Carandaí tanto de Castro como Piraí do Sul apresentaram valores mais próximos entre si e por volta de 4,5%, enquanto que o teor encontrado para a amostra variedade Senador Amaral foi mais alto sendo de 6,11%. Esta diferença entre as amostras da variedade Amarela de Carandaí e Senadores Amaral foi evidenciada também no teor de carboidratos totais, onde teores entre 82,2 e 81,8% foram apresentados para amostra da variedade de Amarela de Carandaí e teores mais baixos de 77,6% foi apresentado para amostra da variedade Senador Amaral. Os teores de lipídeos foram mais altos para as amostras da variedade Amarela de Carandaí (1,39 e 1,05%) e menores teores para as amostras de Senador Amaral (0,61%).

Da mesma forma, as composições do farelo e do amido estão de acordo com os dados obtidos por Sarmiento; Leonel e Cereda (1999) e Peroni (2003).

O farelo apresentou para as três amostras estudadas elevado teor de fibras e de amido, podendo ser aproveitado como fonte de fibra dietética, segundo Leonel; Cereda e Roau (1998). Os teores de fibras, proteínas, cinzas, amido, lipídeos e até mesmo a umidade da fração farelo, foram influenciadas diretamente pela extração realizada.

Tabela 4 – Composição química das frações raiz, farelo e amido de mandioca-salsa\*\*\*\*

	Amarela de Carandaí - Castro			Amarela de Carandaí – Pirai do Sul			Senador Amaral – Pirai do Sul		
	RAIZ	FARELO	AMIDO	RAIZ	FARELO	AMIDO	RAIZ	FARELO	AMIDO
<b>Cinzas (%)**</b>	4,23 ± 0,04	1,62 ± 0,01	0,08 ± 0,02	4,34 ± 0,05	1,44 ± 0,05	0,31 ± 0,01	4,85 ± 0,02	1,83 ± 0,06	0,05 ± 0,02
<b>Proteínas (%)**</b>	4,69 ± 0,05	1,83 ± 0,02	0,14 ± 0,03	4,18 ± 0,04	2,10 ± 0,06	0,26 ± 0,07	6,11 ± 0,12	2,52 ± 0,27	0,20 ± 0,03
<b>Carboidratos totais*</b>	82,2	76,2	99,4	80,3	81,8	99,0	77,5	75,3	99,3
<b>Amido (%)***</b>	82,2	67,6	98,7	80,3	68,2	97,6	77,5	69,2	98,5
<b>Lipídeos (%)</b>	1,39 ± 0,02	0,73 ± 0,01	0,39 ± 0,01	1,05 ± 0,01	0,65 ± 0,01	0,40 ± 0,01	0,61 ± 0,03	0,30 ± 0	0,42 ± 0
<b>Fibras (%)***</b>	9,17	19,5	0	10,8	14,0	0	10,9	20,1	0
<b>Umidade (%)**</b>	73,2 ± 0,01	6,25 ± 0,02	8,70 ± 0,02	74,5 ± 0,03	6,85 ± 0,05	10,0 ± 0,02	69,9 ± 0,01	7,8 ± 0,01	6,86 ± 0,02

\* calculado por diferença

\*\* cada valor representa a média e desvio de três determinações

\*\*\*os valores que não possuem desvios foram realizadas sem repetições

\*\*\*\* valores em base seca

O amido é constituído praticamente de carboidratos, no entanto, substâncias como lipídeos, proteínas, e cinzas estão presentes em sua composição. A quantidade destes constituintes no amido depende da composição da planta e do método de extração e purificação (PERONI, 2003).

O amido apresentou baixos valores de proteínas, cinzas, lipídeos, fibras e açúcares revelando a facilidade com que pode ser extraído e purificado. Conforme Peroni (2003) a pureza do amido é um importante indicativo de sua qualidade, facilitando as aplicações industriais.

O teor médio de proteína encontrado no amido de mandioquinha-salsa foi de 0,20% teor este que segundo Mestres (1996, apud Guerreiro, 2002, p.89), não interferem nas propriedades funcionais dos amidos.

Como pode ser observado na Tabela 4 o teor de lipídeos no amido foi de 0,39% a 0,42%, Peroni (2003) encontrou valor de 0,13%, enquanto Vieira (2004) encontrou valor de 0,19%.

A umidade do amido de todas as variedades mandioquinha-salsa, foi menor que 18%, valor que a legislação brasileira (Brasil, 2005) estabelece como limite para uma boa conservação.

Segundo Franco et al. (2001), é importante que a matéria-prima apresente baixos teores de constituintes menores e um alto teor de amido, características essas que podem ser encontradas em tuberosas, de acordo com a maioria dos autores.

O estudo das variedades de mandioquinha salsa plantadas no municípios da região revelou diferenças na composição química das frações analisadas, o que influencia diretamente na aplicação, o que pode estar relacionado a fatores agrônômicos e genéticos.

### 5.3 TEOR DE CARBOXILAS

Na literatura existem poucas informações sobre a origem dos grupos carboxílicos nos amidos nativos e a influência destes grupos sobre as propriedades do amido.

A literatura aponta vários tipos de amidos modificados por oxidação, entre os quais os modificados com ácidos e sais, radiação ultravioleta, hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio (CEREDA;VILPOUX; DEMIATE,2003), no entanto, não é explorado o fato de ocorrerem oxidações naturalmente ou de amidos possuírem naturalmente determinado números de grupos carboxilas por oxidação natural.

Os teores de carboxilas dos amidos, expresso em g.COOH/100 de amido, podem ser observados na Tabela 5.

Tabela 5 – Teor de carboxilas dos amidos de mandioquinha-salsa\*

<b>Amostra</b>	<b>Carboxilas % (p/p)</b>
Amarela de Carandaí de Castro - nativo	0,21 ± 0,01
Amarela de Carandaí de Castro –modificado	0,29 ± 0,02
Amarela de Carandaí de Pirai do Sul – nativo	0,18 ± 0,01
Amarela de Carandaí de Pirai do Sul –modificado	0,34 ± 0,04
Senador Amaral de Pirai do Sul – nativo	0,19 ± 0,01
Senador Amaral de Pirai do Sul – modificado	0,33 ± 0,02

\* cada valor representa a média e o desvio entre três determinações; valores em base úmida

Percebe-se que são valores coerentes entre o amido nativo e o modificado, ou seja, os valores são mais altos para os amidos modificados do que para os amidos nativos. O alto teor de carboxilas para os amidos modificados pode ser relacionado diretamente com a fragmentação molecular devido ao tratamento oxidativo.

Os teores de carboxilas encontrados para as amostras de amidos nativos foram de 0,21; 0,18 e 0,19 enquanto que as amostras de amidos modificados foram de 0,29; 0,34 e 0,33.

Apesar de não haver muita literatura sobre o assunto, alguns autores como Daiuto (2005) encontrou para o amido de mandioquinha-salsa nativo valor entre 0,07% a 0,09% de carboxilas. Já Takizawa et al. (2004) encontrou 0,25% de carboxilas para o amido de mandioquinha-salsa nativo; para outras fontes como amido mandioca nativa 0,16% de carboxilas e amido de milho nativo, 0,23% de carboxilas.

Para as amostras modificadas com permanganato de potássio e ácido láctico foi 0,31% para mandioca-salsa, 0,42% para mandioca e 0,32 % para o milho (TAKIZAWA et al., 2004). Quanto aos amidos modificados estes valores diferem-se por sua vez devido ao tipo de modificação que apesar de ambas serem uma oxidação, o reagente pode contribuir no número de carboxilas presente.

Independente do tipo de modificação a quantidade de carboxilas nos amidos nativos é bem inferior àquelas dos amidos que recebem este tipo de modificação, no entanto a determinação fica aquém dos limites da metodologia, o que ocasiona as flutuações encontradas entre o presente estudo e outras pesquisas realizadas.

Amidos oxidados que possuem teores elevados de carboxilas, apresentam baixa viscosidade de pasta, menor massa molecular e baixa tendência à retrogradação. O grupos carboxilas, ao serem introduzidos na molécula de amilose, por serem mais volumosos que as hidroxilas aumentam o espaço entre as cadeias de amilose evitando que as mesmas se aproximem o suficiente para retrogradar (DAIUTO, 2005).

#### 5.4 PODER REDUTOR

Na Tabela 6 são apresentados os valores de poder redutor encontrados para as amostras nativos e modificados. Valores mais elevados foram observados para as amostras de amido modificados por peróxido de hidrogênio.

Tabela 6 – Poder redutor (PR, mg Cu/g amido em base seca) dos amidos.

Amostras	PR (mgCu/g)
Amarela de Carandaí de Castro – modificado	47,4 ± 9,60
Amarela de Carandaí de castro – nativo	23,5 ± 0,42
Amarela de Carandaí de Pirai do Sul – modificado	60,8 ± 1,08

Amarela de Carandaí de Pirai do Sul – nativo	49,4 ± 5,71
Senador Amaral de Pirai do Sul – modificado	73,4 ± 0,37
Senador Amaral de Pirai do Sul – nativo	28,2 ± 3,50

\* cada valor representa a média e o desvio de três determinações; base seca

Este aumento no poder redutor é explicado pela fragmentação dos polímeros de glicose durante o tratamento de oxidação, ocasionando o decréscimo da massa molecular e exposição de um maior número de terminais redutores, os quais são facilmente oxidados para ácidos carboxílicos.

Em revisão realizada por Dias (2001), a oxidação do amido implica na transformação dos grupos hidroxilas, localizadas nos grupos com final não redutor da unidade glicopiranosil, em grupos carboxilas, cetona ou aldeído e dos grupos aldeídos do terminal redutor do amido em radical carboxila, isto resulta em grande aumento dos terminais redutores

Silva et al. (no prelo), avaliaram amidos modificados comerciais, observaram valores de poder redutor mais altos para os produtos os quais continham amidos ácido-modificados.

Takizawa et al.(2004), comparando amidos nativos e modificados, encontraram valores mais elevados para os amidos modificados do que para os amidos nativos. O valor encontrado para o amido nativo de mandioquinha-salsa foi de 5,2 mgCu.g<sup>-1</sup> e para o modificado foi de 26,2 mgCu.g<sup>-1</sup> . No entanto, a modificação realizada no trabalho de Takizawa et al. (2004) foi realizado com o permanganato de potássio e ácido láctico.

## 5.5 COLORAÇÃO DIFERENCIAL E MICROSCOPIA DOS GRÂNULOS

O grau de coloração é um indicador qualitativo da densidade de carga iônica no amido (CHRISTIANSON et al., 1969). A Figura 12 ilustra a diferença entre as amostras de amido nativo e modificado.

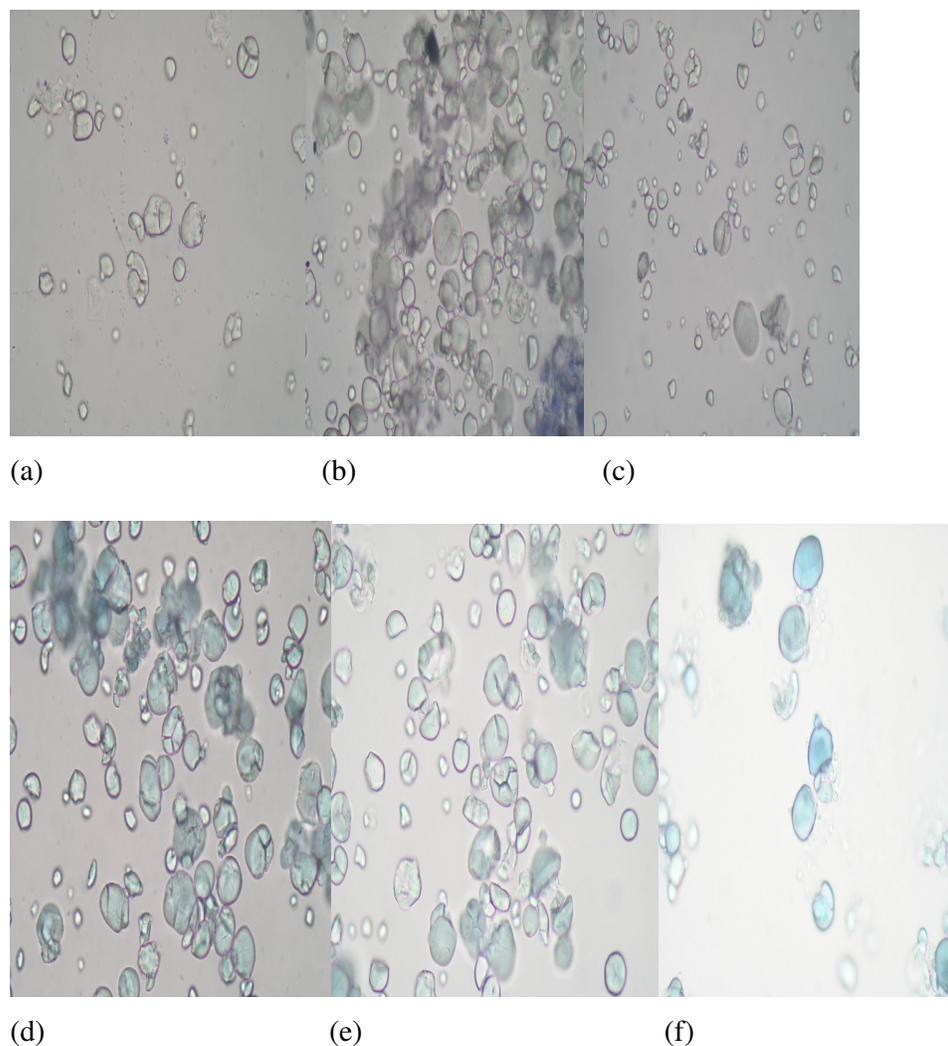


Figura 12 – Amostras de mandioca-salsa expostas ao corante catiônico de azul de metileno e observadas em microscópio de luz (400X). (a) “Amarela de carandaí de Ca stro” nativo, (b) “Amarela de carandaí de Pirai do Sul” nativo, (c) “Senador Amaral de Pirai do Sul”, nativo (d) “Amarela de carandaí de Castro” modificado, (e) “Amarela de carandaí de Pirai do Sul” modificado,, (f) “Senador Amaral de Pirai do Sul” modificado,.

Demiate (1999) trabalhou com amido de mandioca nativo e amido de mandioca quimicamente modificada por permanganato de potássio e ácido láctico: sendo que estes últimos apresentaram intensa coloração com corante azul de metileno, enquanto as amostras de amido de mandioca nativo apresentaram-se levemente coradas ou descoradas.

Sabe-se que os grupos hidroxilas presentes nas moléculas de glicose conferem ao amido uma característica aniônica fraca. No entanto amidos modificados e derivados de

amidos que apresentam cargas elétricas adsorvem corantes iônicos. O caráter aniônico pode ser produzido por amidos oxidados. A presença de carboxilas em alguns amidos modificados em diferenças na adsorção do corante azul de metileno, ou seja, a intensidade observada no amido colocado em contato com solução de corante iônico é um indicador da extensão da modificação ocorrida.

No seguinte trabalho é observada tal diferença na coloração entre o amido de mandioca-salsa nativo e modificado devido à presença dos grupamentos carboxila em maior concentração nas variedades modificadas quimicamente, conforme foi determinado por titulação. Os grupos carboxilas aniônicos que estão presentes nos amidos modificados, têm alta afinidade com azul de metileno que é catiônico.

## 5.6 PODER DE INCHAMENTO E SOLUBILIDADE

Para se obter informação fundamental sobre o inchamento do grânulo é necessário que a gelatinização do amido seja conduzida em excesso de água, permitindo que os grânulos possam inchar livremente e sem desintegração mecânica (CIACCO et al., 1982).

O poder de inchamento é uma medida da capacidade de hidratação dos grânulos, porque a determinação é feita pelo peso do grânulo de amido intumescido (inchado ou expandido) e de sua água oclusa (ASAOKA; BLANSHARD; RICKARD, 1992). A qualidade de um alimento está freqüentemente associada com a retenção de água pelos grânulos de amido expandidos. A consequência direta do intumescimento é o aumento na solubilidade, transparência e viscosidade da pasta de amido (CIACCO; CRUZ, 1982).

Amidos ricos em amilose mostram inchamento e solubilidade restritos, mesmo após um período prolongado de aquecimento. As curvas de inchamento e solubilidade dos grânulos

indicam um elevado grau de associação nesses amidos (LEACH; McCOWEN; SCHUCH, 1959).

Os valores de poder de inchamento e solubilidade nas temperaturas de 65, 75 e 85°C das diferentes variedades, estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 –Poder de Inchamento e solubilidade dos amidos de mandioquinha-salsa

Amostras	65°C		75°C		85°C	
	PI (x)	%S	PI (x)	%S	PI (x)	%S
Amarela de Carandaí de Castro	16,1 ± 1,58	10,4 ± 5,39	21,4 ± 0,74	16,9 ± 6,97	56,9 ± 4,12	82,8 ± 10,9
Amarela de Carandaí de Pirai do Sul	14,5 ± 1,91	9,60 ± ,048	18,9 ± 0,72	18,1 ± 1,33	35,4 ± 2,64	39,2 ± 0,28
Senador Amaral de Pirai do Sul	21,0 ± 4,61	10,4 ± 3,15	26,5 ± 0,54	30,1 ± 10,4	50,5 ± 0,80	80,8 ± 6,39

\*cada valor representa a média e desvio entre duas determinações

Os valores apresentados na Tabela 9 comparados aos valores que Peroni (2003) encontrou para a mandioquinha-salsa são próximos, apesar das temperaturas terem diferenças de 5°C. Os valores de poder de inchamento das amostras de variedades estudadas neste trabalho tiveram variação de 14,5 a 21 a 65°C. Para Peroni (2003), foi 12,12 a 60°C. A 75°C teve variação de 18,9 a 26,5 e para Peroni (2003) a 70°C encontrou 25,36. A 80°C Peroni (2003) já obteve 36,64, enquanto que neste estudo os valores a 85°C foram entre 35,4 a 56,9.

Em nível molecular, muitos fatores podem interferir no grau de associação, composição e distribuição das zonas cristalinas, dentre eles a proporção de amilose e amilopectina, peso molecular das frações, distribuição do peso molecular, grau de

ramificação, conformação e extensão das cadeias externas da amilopectina (ASAOKA et al., 1992; LEACH et al, 1959).

Nas amostras de amido modificado não foi possível quantificar o poder de inchamento e a solubilidade pela metodologia utilizada, pois não ocorreu separação das fases, o que indica que ou o poder de inchamento foi máximo (90 vezes) ou a solubilidade foi de 100%.

De acordo Hashim et al. (1992), durante a faixa de temperatura de gelatinização o grânulo de amido tem um limitado inchamento onde somente uma pequena quantidade de carboidratos é solubilizado, mas a 90°C existe um aumento do poder de inchamento e uma grande quantidade de carboidratos é lixiviada a partir do grânulo de amido.

A solubilidade dos amidos se deve em grande parte à solubilização da amilose que é lixiviada do grânulo de amido durante a gelatinização. Podemos perceber na Tabela 7, que as amostras de amido tornam-se mais solúveis conforme o aumento da temperatura.

O aumento da solubilidade com a gelatinização é base para a confecção de alimentos amiláceos pré-preparados. Após a cocção, algumas farinhas de cereais são secas, e vendidas como farinhas pré-gelatinizadas. Estas farinhas, devido à gelatinização prévia, são parcialmente solúveis em água fria facilitando o preparo de certos alimentos, como por exemplo, pudins, purê de batata pré-preparado, polenta, cuscuz (CIACCO et al., 1982).

## 5.7 PROPRIEDADE DE PASTA

De acordo com Jane et al. (1999), as propriedades de pasta de amidos são afetadas pelos teores de amilose, lipídeos e fósforo e pela distribuição dos comprimentos de cadeias ramificadas da amilopectina. A amilopectina favorece o inchamento do grânulo de amido e empastamento, enquanto a amilose e lipídeos os inibem.

Nas Figuras 13, 14 e 15 são apresentados os viscoamilogramas obtidos em RVA (Rápido Visco Analisador) dos amidos nativos e modificados das três variedades de mandioca-salsa em água deionizada e tampões pH 4,0 e 7,0.

Quanto aos valores do pH utilizados nas variedades das amostras de amidos nativos e modificados, percebe-se nas Figuras 13, 14 e 15 o efeito do pH é mais pronunciado nas amostras de amido modificado.

Os viscoamilogramas das amostras nativas de amido das variedades de mandioca-salsa apresentaram pico de viscosidade médio de 431,966 (valores encontrados na Tabela 8). Em pH 4 as amostras nativas de amido tiveram picos de viscosidade muito parecidos com as amostras nativas de amido em água deionizada, enquanto que em pH 7 os picos foram mais elevados, ou seja em meio mais ácido os picos possuem viscosidade menor sendo em pH básico, as pastas de amido são mais viscosas.

A amostra de amido nativo da variedade Senador Amaral apresentaram pico de viscosidade com diferenças interessantes. As amostras nativas de amido em pH 4 apresentou picos elevados comparados as amostras de amido nativos em pH7 e água deionizada, onde podemos observar claramente na figura 15 e os respectivos valores encontrar na tabela 8.

Os picos de viscosidade em água deionizada das amostras modificadas das variedades Amarela de Carandaí de Castro (Figura 13) e Pirai do Sul (Figura 14) foram de 433,7 RVU e 449,2 RVU respectivamente. Já amostra de amido modificado da variedade Senador Amaral de Pirai do Sul (Figura 15) apresentou queda de pico de viscosidade sendo de 175,2 RVU.

O fato da amostra de amido modificado da variedade Senador Amaral apresentar picos mais baixos de viscosidade relacionadas as outras amostra de amido modificado não está ligado diretamente apenas a variedade ser diferente mas também pela oxidação, pois pastas fluídas são obtidas com amidos oxidados, que apresentam maiores teores de carboxilas, e tal variedade Senador Amaral conforme Tabela 5 apresentou uma dos maiores percentagens de

carboxilas (0,33%) e menor massa molecular o que pode ser comparada com o grande aumento de terminais redutores que foi de 73,4 mgCu/g.

As diferenças encontradas nos picos de viscosidade entre as amostras de amidos nativos e modificados das variedades estudadas estão relacionadas diretamente com a oxidação, que por sua vez promove degradação das macromoléculas componentes da fécula alterando suas propriedades funcionais. Em amidos oxidados, ocorre, por exemplo, acentuada diminuição da viscosidade em relação aos nativos (MUHRBECK; WISCHMANN, 1998).

Os viscoamilogramas mostram que os amidos de todas as variedades de mandioca-salsa modificados têm temperaturas de pasta mais baixas que a dos amidos nativos. No entanto é possível observar que ambos mostram-se instáveis ao cozimento, apresentando pico de viscosidade máxima e rápido decréscimo. O aquecimento de dispersões de amidos ou féculas a elevadas temperaturas por longos períodos resulta em rompimento dos grânulos com liberação de material granular.

A temperatura de empastamento baixa representa um potencial favorável para seu uso em alimentos de preparo instantâneo como macarrões, sopas e sobremesas como pudins. Segundo Peroni (2003) o teor de amilose aliado as suas propriedades de pasta o torna muito útil para uso culinário em dietas para crianças e idosos decorrente de sua limitada retrogradação e sinérese, o que contribui para sua fácil digestibilidade.

Thomas; Atwell (1999) relataram que amidos de raízes tuberosas têm baixa temperatura de pasta em relação aos amidos de cereais.

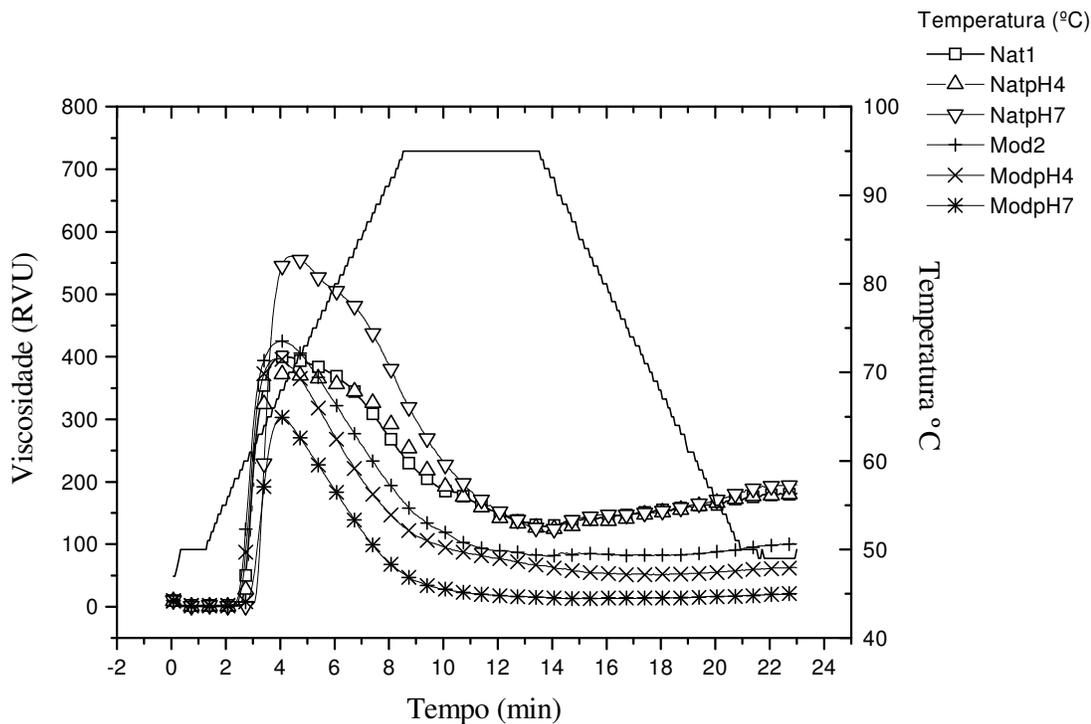


Figura 13 - Viscoamilograma de amido nativo e modificado da variedade “Amarela de Carandaí de Castro”  
 \* Nat1: nativo; NatpH4: nativo em pH 4,0; NatpH7: nativo em pH 7,0; Mod2: modificado; ModpH4: modificado em pH 4,0; ModpH7: modificado em pH 7,0.

Conforme resultados mostrados na Tabela 8, percebe-se que os amidos nativos em água deionizada, pH 4,0 e pH 7,0 de todas as variedades de mandioca-salsa apresentaram maior tendência a retrogradação (variação de 40 a 72,25 RVU) que os amidos modificados (variação de 0,67 a 21,25).

A baixa tendência a retrogradação das amostras de amido modificados das variedades pode ser explicado devido a formação dos grupos carboxilas, sendo que após a gelatinização do amido a re-associação das moléculas de amilose com a presença de grupos carboxilas tendem a diminuir resultando e sendo observado tal propriedade nas Figuras 13,14 e 15.

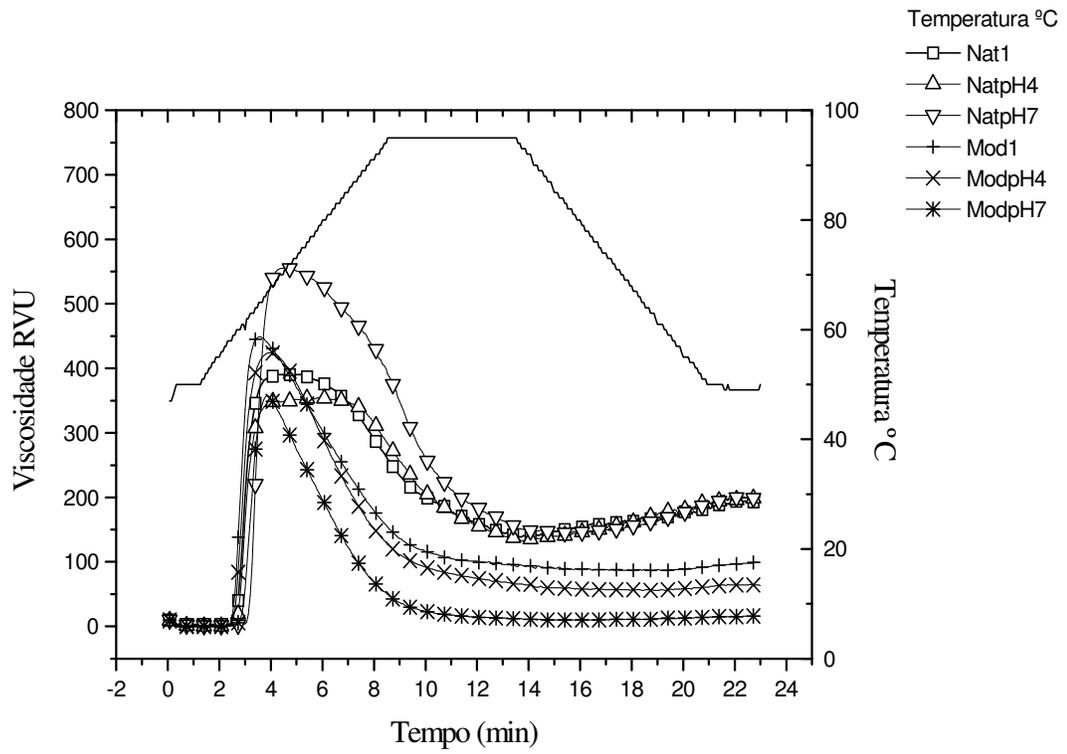


Figura 14 – Viscoamilograma de amido nativo e modificado da variedade “Amarela de Carandaí de Pirai do Sul”  
 \* Nat1: nativo; NatpH4: nativo em pH 4,0; NatpH7: nativo em pH 7,0; Mod2: modificado; ModpH4: modificado em pH 4,0; ModpH7: modificado em pH 7,0.

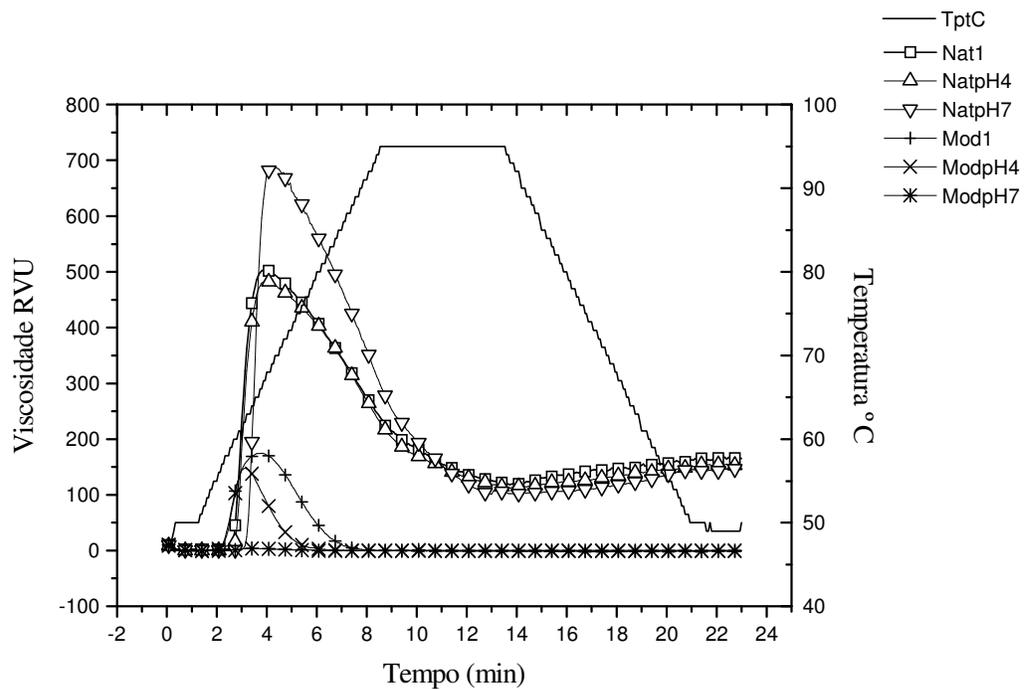


Figura 15 – Viscoamilograma de amido nativo e modificado da variedade ‘Senador Amaral de Pirai do Sul’

\* Nat1: nativo; NatpH4: nativo em pH 4,0; NatpH7: nativo em pH 7,0; Mod2: modificado; ModpH4: modificado em pH 4,0; ModpH7: modificado em pH 7,0.

Comparando a outras fontes de amidos, como mandioca (2,5 g, b.s.), Peroni (2003) apresentou condições de viscosidade bem diferentes aos da mandiquinha-salsa. PERONI (2003), trabalhando com amido nativo de mandioca, encontrou valores de pico de viscosidade de 263 RVU e temperatura de pasta de 67,4°C, com baixa tendência a retrogradação (61 RVU). Percebe-se que o valor o pico de viscosidade da mandioca é bem menor do que os encontrados com a análise das variedades de amido da madioquinha-salsa como pode ser visto Tabela 8. Esta diferença entre as fontes de amido é devida à distribuição das cadeias de amilose e amilopectina e teor de amilose.

Tabela 8 – Propriedades de pasta dos amidos de mandioca-salsa.

Amostras	Viscosidade (RVU) <sup>(*)</sup>				Tempo de pico (min)	Temperatura de pasta (°C)
	Pico	Quebra	Visc. Final	Retrogradação		
<b>Amarela de Carandaí Castro modificado</b>	433,7	352,7	102,2	21,2	4	58,4
<b>Amarela de Carandaí Castro modificado pH 4,0</b>	397,7	346,1	62,5	10,9	3,87	58,4
<b>Amarela de Carandaí Castro modificado pH 7,0</b>	303,8	290,5	21,08	7,75	4,07	60,7
<b>Amarela de Carandaí Castro nativo</b>	400,5	271,3	181,7	52,1	4,07	59,1
<b>Amarela de Carandaí Castro nativo pH 4,0</b>	373,2	250,0	181,3	58,1	4,27	59,6
<b>Amarela de Carandaí Castro nativo pH 7,0</b>	561,2	440,7	195,8	75,2	4,4	61,9
<b>Amarela de Carandaí Piraí do Sul modificado</b>	449,2	362,7	99,17	12,7	3,6	58,4
<b>Amarela de Carandaí Piraí do Sul modificado pH 4,0</b>	424,7	368,5	63,92	7,67	4	58,8
<b>Amarela de Carandaí Piraí do Sul modificado pH 7,0</b>	358,9	348,7	16,58	6,33	3,87	60,4
<b>Amarela de Carandaí Piraí do Sul nativo</b>	391,0	252,5	194,3	55,6	4,8	59,5
<b>Amarela de Carandaí Piraí do Sul nativo pH 4,0</b>	354,3	221,1	202,3	69,1	5,47	60,1
<b>Amarela de Carandaí Piraí do Sul nativo pH 7,0</b>	556,4	410,5	200,2	54,3	4,53	62,5
<b>Senador Amaral Piraí do Sul modificado</b>	175,2	177,9	-1,92	0,67	3,8	57,2
<b>Senador Amaral Piraí do Sul modificado pH 4,0</b>	148,8	149,9	-0,5	0,67	3,13	57,2
<b>Senador Amaral Piraí do Sul modificado pH 7,0</b>	4,42	5,42	-0,17	0,83	3,53	Err
<b>Senador Amaral Piraí do Sul nativo</b>	504,3	386,2	165,1	47	3,87	59,6
<b>Senador Amaral Piraí do Sul nativo pH 4,0</b>	690,9	589,2	146,3	44,7	4,27	62,5
<b>Senador Amaral Piraí do Sul nativo pH 7,0</b>	483,5	371,3	152,2	40	3,93	60,1

\*Viscosidade unidade RVU

A viscosidade final é um parâmetro importante no uso de amido em alimentos porque corresponde à viscosidade a ser desenvolvida no produto final, portanto, apreciada pelo consumidor. Não se pode descartar um amido ou fécula por sua característica viscosidade de pasta, pois de acordo com o tipo de alimento uma viscosidade maior ou menor pode ser desejável. Uma sopa pronta, por exemplo, não deve apresentar viscosidade final muito elevada, o que causaria uma sensação desagradável. Mas para o recheio de tortas, uma maior

viscosidade evitaria o transbordamento no transporte. Deve ser considerado também que o processamento industrial reduz a viscosidade e, portanto, essa queda deve ser considerada no cálculo da viscosidade desejada para o produto final. Outras características serão sempre desejáveis, tais como estabilidade a altas temperaturas sob acidez e estabilidade à ação mecânica, o que favorece o uso como ingrediente em diversos alimentos (DAIUTO, 2005).

## 5.8 SÍNERESE

As pastas de amido formadas não são estáveis e sofrem transformações estruturais por resfriamento e/ou armazenamento que, no conjunto, são relatadas como retrogradação. A retrogradação ocorre quando as moléculas de amido se re-associam e formam uma estrutura ordenada. Sob condições favoráveis, uma ordem cristalina aparece e ocorre separação da fase líquida. Durante essa re-associação, há liberação de água, processo que recebe o nome de sinérese (ATWELL; HOOD; LINEBACK 1998).

As percentagens de liberação de líquido pelas pastas analisadas são mostradas na Tabela 9.

Tabela 9 – Percentagem de liberação de água nos ciclos de congelamento e descongelamento

<b>Amostras</b>	<b>1º CICLO</b>	<b>2º CICLO</b>	<b>3º CICLO</b>
Amarela de Carandaí de Castro - nativo	10,1 ± 0,71	49,3 ± 6,42	70,2 ± 0,64
Amarela de Carandaí de Castro - modificado	43,3 ± 0,32	74,1 ± 2,06	75,6 ± 0,72
Amarela de Pirai do Sul - nativo	22,8 ± 0,36	58,8 ± 7,51	62,4 ± 0,21
Amarela de Pirai do Sul - modificado	73,4 ± 0,00	75,0 ± 1,62	87,8 ± 3,31
Senador Amaral Pirai do Sul - nativo	3,70 ± 0,43	34,4 ± 8,21	52,7 ± 0,02
Senador Amaral Pirai do Sul - modificado	56,7 ± 1,04	76,9 ± 2,30	79,1 ± 1,42

\*cada valor representa a média e desvio entre três determinações

No presente estudo, foi medida a sinérese da pasta pelo peso do líquido liberado em relação ao peso total da amostra e expresso em porcentagem.

Os amidos modificados apresentaram nos três ciclos de congelamento e descongelamento valores mais elevados do que seus amidos originais.

Para os amidos nativos no primeiro ciclo (primeira 72 horas) a porcentagem de liberação de água foi 3,7 a 22,8% enquanto que para os amidos modificados foi de 43,2 a 72,2%. No segundo ciclo (após 72 horas) para os amidos nativos foi de 34,4 a 58,8%, porcentagens baixas se comparadas aos valores encontrados para o segundo ciclo dos amidos modificados, de 74,1 a 76,9%. No terceiro ciclo os valores encontrados para os nativos foram 52,7 a 70,2%, sendo que para os modificados a menor porcentagem de liberação de água foi 75,6 e o maior 87,8 %. No entanto se relacionar o teor de carboxilas e a tendência a retrogradação conforme análise de viscosidade por RVA, o teor de carboxilas foram mais elevados para os amidos modificados e a tendência a retrogradação foram os menores entre 0,67 e 21,25 RVU, isto resultaria em pastas de amido modificado com menores tendências à liberação de água, sendo contraditório ao resultado obtido.

Parovuori et al.(1995) explica que esta maior tendência em liberar água dos amidos modificados é que o aumento da oxidação proporciona uma diminuição da massa molecular e formação de pastas mais frágeis.

É possível perceber que quanto maior número de ciclos de congelamento (ciclo de 72 horas), maior a porcentagem de água liberada, característica que se verifica para todas as amostras.

O preparo e armazenamento das pastas influenciaram na sinérese, ocorrendo um aumento conforme o aumento do número do ciclo de armazenamento, o que é explicado por Yuan; Thompson (1993) , que citam que numa pasta de amido ocorre separação de fases com a formação de cristais de gelo. No descongelamento, a pasta de amido continua sendo

composta de uma fase aquosa rica em amido e outra deficiente. Para os autores, esta separação de fases é evidenciada com o aumento do número de ciclos de congelamento/descongelamento devido o aumento da quantidade de amilopectina retrogradada, na fase aquosa, rica em amido.

A propriedade funcional de resistir a sinérese tem sido relacionada com diferentes componentes ou características dos amidos. A sinérese foi primeiramente atribuída às moléculas de amilose, agregadas através das pontes de hidrogênio intra ou intermoleculares (DREHER et al., 1983). Hoover; Sosulski (1991) sugerem que a intensidade da sinérese pode ser atribuída a combinação do conteúdo de amilose, ao grau de associação entre os componentes do amido, ao comprimento das cadeias de amilopectina e ao grau de polimerização da amilose e amilopectina.

Takizawa et al. (2004) caracterizaram amidos nativos e modificados e também encontraram maiores valores de liberação de água das pastas para os amidos modificados com permanganato de potássio e ácido láctico, o que deve estar associado à despolimerização promovida pela modificação oxidativa.

A metodologia de congelamento e descongelamento visa simular o que ocorre no cliço da produção industrial no consumo final. No entanto, o comportamento da pasta de amido é de interesse pois maior liberação de água prejudica a textura do produto, sendo características indesejáveis, ao contrário do que se espera em molhos de alimentos, molhos de saladas e sobremesas pouca ou até mesmo nenhuma tendência a liberação de água.

## 5.9 CLARIDADE DE PASTA

A transparência/opacidade da pasta de amido é um atributo importante de qualidade deste produto e varia consideravelmente com a fonte botânica. Maiores teores de amilose no

amido resultam em pastas mais opacas enquanto que teores menores propiciam pastas mais claras.

Os resultados (Tabela 10) foram coerentes com a literatura sobre amidos modificados por oxidação. Segundo Moorthy (1994), a oxidação do amido dá uma pasta transparente.

Tabela 10 – Claridade de pasta dos amidos de mandioca-salsa

<b>Amostras</b>	<b>Claridade de Pasta (% T)</b>
Amarela de Carandaí de Castro – nativo	38,2 ± 2,61
Amarela de Carandaí de Castro – modificado	86,0 ± 0,98
Amarela de Carandaí de Pirai do Sul - nativo	41,6 ± 4,17
Amarela de Carandaí de Pirai do Sul - modificado	86,6 ± 3,67
Senador Amaral Pirai do Sul - nativo	47,1 ± 2,82
Senador Amaral Pirai do Sul - modificado	96,5 ± 2,12

\* cada valor representa a média e desvio entre três determinações

A transparência da pasta obtida foi medida por transmitância (650 nanômetros), sendo quanto maior a percentagem de transmitância maior a transparência.

Os valores encontrados para os amidos nativos estavam entre 38 e 47,1% de transmitâncias, pastas mais ou menos opacas. A baixa transmitância dos amidos nativos das variedades de mandioca-salsa podem ser explicada devido ao alto valor de amilose, que segundo Leonel; Cereda (2002) é de 23%, sendo maior que o de mandioca o que se explica a alta transmitância do amido de mandioca, o qual contém 18,6% de amilose (HOOVER, 2001).

Já os valores encontrados para os amidos modificados ficaram entre 86,0 e 96,5 % de transmitância, sendo pastas consideradas transparentes, devido a conversão de grupos hidroxilas em grupos carboxila nas moléculas de amilose, ocorrendo despolimerização dos amidos, confirmados através do elevado teor de poder redutore apresentados as amostras de amido modificado.

De acordo com Craig et al. (1989), a formação de zonas de junção, que leva a opacidade, não é somente intermolecular, mas também pode ser intramolecular e está ligada possivelmente a estrutura da amilopectina. Estes autores encontraram valores para a mandioca de 73% de transmitância a 650 nanômetros (nm) que comparadas com os de mandioquinha-salsa nativa foram valores mais baixos.

Takizawa et al.(2004) em seu trabalho não apresentaram valores numéricos para análise de claridade de pasta. Adotaram uma classificação como transparentes, translúcidas (podendo ser considerada como moderadamente transparente) e opacas para as pastas quentes ou frias. Para seus amidos oxidados a maioria foi considerada como transparente e translúcida; já para os amidos nativos a única amostra considerada como transparente foi a mandioquinha-salsa.

Segundo Karam (2003), que trabalhou com amidos nativos de mandioca, milho e cará, a claridade de pasta pode ser explicada não apenas pelo teor de amilose mas também pelo menor tamanho das cadeias de amilose, característica que sugere uma maior facilidade de alinhamento das cadeias lineares. A baixa estabilidade e claridade da amilose, em solução, ocorrem pela interação molecular, devido à associação de cadeias lineares através da formação de pontes de hidrogênio.

Pastas mais opacas seriam ideais na aplicação para confecção de pudins e sobremesas prontas (HOOVER, 2001), o que seria destinado aos amidos nativos das variedades de mandioquinha-salsa estudados. Já os amidos modificados que apresentou pastas transparentes Tal característica altamente vantajosa no que diz respeito a sua aplicação industrial de alimentos, poderia ser aplicado na cobertura de tortas.

## 5.10 ANÁLISE TÉRMICA

Para investigar o efeito da modificação por oxidação do amido utilizou-se a técnica da Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA). Profundas modificações e degradações da estrutura da molécula ocorrem quando os grânulos de amido são aquecidos. O grau de mudanças ocorridas depende da temperatura, do tempo envolvido e das condições extremas, que podem resultar em uma completa perda das características do carboidrato (AGGARWAL; DOLLIMORE, 1998).

Na Tabela 11 são apresentados os resultados referentes a análise térmica, que também estão ilustrados nas Figuras 16 a 21.

Tabela 11– Resultados obtidos das curvas de TG e DTA.

AMIDO	Umidade (%)	On set (° C)	Perda de massa (%)	DTG (° C)
Amarela de Carandaí de Castro - nativo	8,52	295,87	88,14	310,37
Amarela de Carandaí de Castro – modificado	11,4	290,37	87,19	294,16
Amarela de Carandaí de Piraí do Sul – nativo	9,74	297,46	89,64	299,08
Amarela de Carandaí de Piraí do Sul – modificado	11,5	292,56	87,64	296,65
Senador Amaral de Piraí do Sul – nativo	9,57	294,59	88,75	311,18
Senador Amaral de Piraí do Sul – modificado	11,3	291,22	87,73	293,29

On-set: temperatura inicial

DTG: derivada da termogravimetria

Na curva DTA é medida a diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência inerte ( $\Delta T = T_a - T_r$ ) (IONASHIRO, 2005). As curvas tracejadas de DTA estão plotadas nas Figuras 16 a 21.

Na termogravimetria(TG), a massa da amostra (m) é continuamente registrada como função da temperatura (T) ou tempo (t). Portanto nas curvas de TG, os desníveis em relação ao eixo das ordenadas correspondem às variações de massa sofrida pela amostra e permitem

obter dados que podem ser utilizados com finalidades quantitativas (IONASHIRO,2005). As curvas inteiras sem tracejados de TG estão apresentadas nas Figuras 16 a 21.

Nas curvas de TG podem ser vistas três regiões distintas (Figura 16), segundo Soliman; El- Shinnawy e Mobarak (1997):

- 1 Região abaixo de 150° C, que representa a evaporação da água e outros materiais voláteis;
- 2 Região principal de degradação;
- 3 Região da reação de propagação.

Tais regiões citadas pelos autores foram quantificadas e ilustradas na Tabela 11. A umidade representa a primeira perda, a evaporação da água e outros materiais voláteis que ocorre entre 100 a 150 °C.

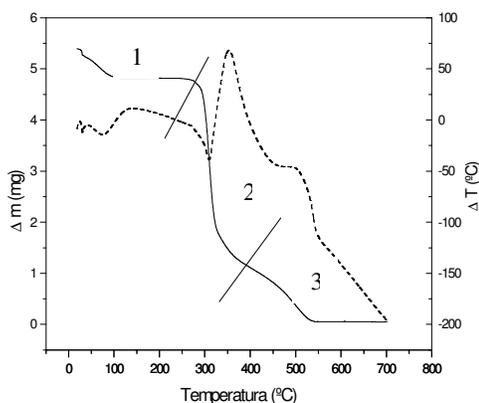


Figura 16 – Curva de TG e DTA do amido nativo obtido da variedade “Amarela de Carandaí de Castro”

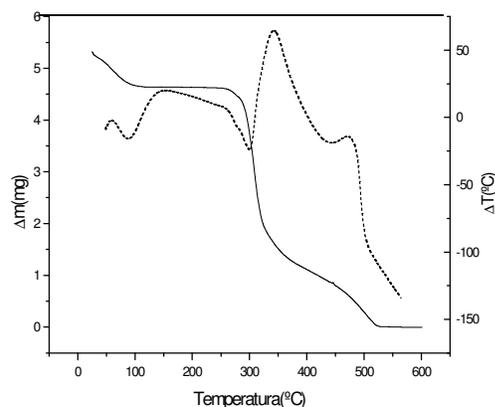


Figura 17 – Curva de TG e DTA do amido modificado obtido da variedade “Amarela de Carandaí de Castro”

*On-set* é considerada como a tangente da curva de TG, sendo calculada e apresentada na Tabela 11. Pode-se verificar que as temperaturas são mais altas para os amidos nativos do que para os modificados. Soliman; El- Shinnawy e Mobarak (1997) trabalharam com amido de milho nativo e modificado por permanganato de potássio e seus resultados também

apresentaram temperaturas iniciais mais altas para o amido nativo (275 °C) do que para o amido modificado (250, 237 e 230 °C). Essa temperatura é considerada segundo os autores como a temperatura inicial de pirólise. Os resultados indicam que o amido oxidado tornou-se mais susceptível à degradação térmica, o que está de acordo com os resultados obtidos por Soliman; El- Shinnawy e Mobarak (1997).

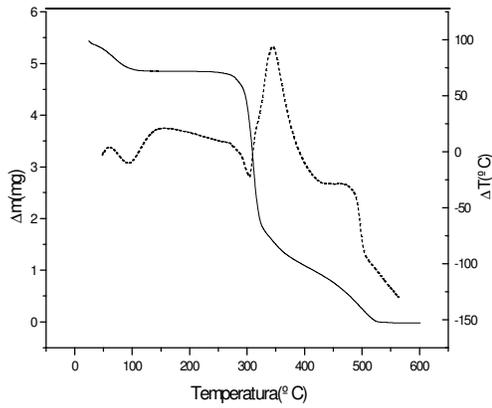


Figura 17 – Curva de TG e DTA do amido nativo obtido da variedade “Amarela de Carandaí de Pirai do Sul”

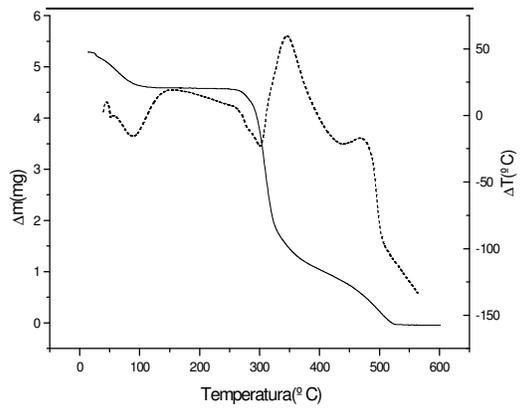


Figura 18 – Curva de TG e DTA do amido modificado obtido da variedade “Amarela de Carandaí de Pirai do Sul”

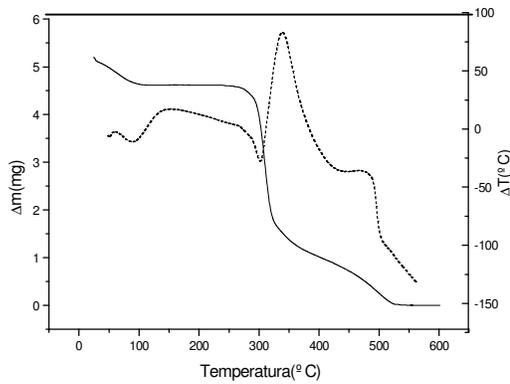


Figura 17 – Curva de TG e DTA do amido nativo obtido da variedade ‘Senador Amaral de Pirai do Sul’

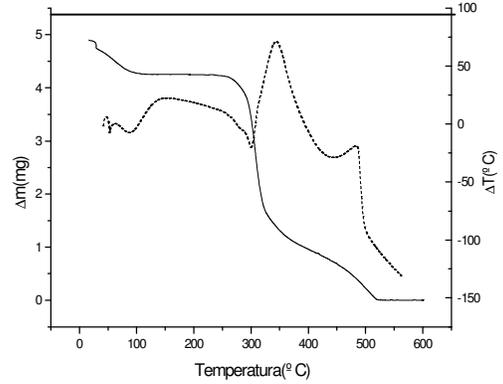


Figura 18 – Curva de TG e DTA do amido modificado obtido da variedade ‘Senador Amaral de Pirai do Sul’

A perda de massa que é apresentada na Tabela 11 ocorre entre 150 e 600 °C. Segundo Aggarwal; Dollimore (1998), investigando a hidrólise parcial do amido, ocorrem reações como eliminação de grupos polihidroxil, acompanhado pela despolimerização e decomposição do amido.

Percebe-se entretanto que a perda de massa para as amostra de amido nativos das variedades e bem maior que para as amostra de amido modificado, relacionando com análise de propriedade de pasta as amostra de amido modificados apresentaram picos de viscosidade bem menores que as amostras de amido nativo. Portanto a explicação para coerência de tais análise está afirmado conforme investigação de Aggarwal; Dollimore (1998).

Na termogravimetria derivada (DTG), a derivada da variação de massa em relação ao tempo ( $dm/dt$ ) é registrada em função da temperatura ou tempo. Portanto neste método são obtidas curvas que correspondem a primeira derivada da curva TG e nos quais os degraus são substituídos pelos picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra. Em suma, as curvas de termogravimetria derivada (DTG) indicam com exatidão, as temperaturas correspondentes ao início e ao instante em que a velocidade de reação é máxima (IONASHIRO, 2005), e também estão apresentadas na Tabela 11.

Percebe-se que as temperaturas são mais altas para amido nativo das variedades de mandioquinha-salsa (310,37, 299,08, 311,18 °C) do que para os amidos modificados (294,16, 296,65 e 293,29 °C). Aggarwal; Dollimore (1998) concluíram que devido a grande área de superfície dos grânulos de amidos hidrolisados, responde pelas temperaturas mais baixas, o que pode ter relação com resultados deste trabalho, uma vez que a modificação causa parcial degradação do amido.

Soliman; El- Shinnawy e Mobarak (1997) comparando os amidos nativos dos modificados observam que as mudanças da energia de ativação dos amidos ocorrem devido ao conteúdo de carboxila dos amidos oxidados. Os resultados de carboxilas apresentados por

Soliman; El- Shinnawy e Mobarak (1997) para amidos de milho são compatíveis aos encontrados para as amostras de amido nativo e modificado de mandioquinha-salsa.

## 5.11 PERFIL REOLÓGICO

### 5.11.1 Comportamento de Fluxo

Alimentos prontos na maioria dos casos contêm amido que é aquecido na presença de água. Isto resulta na gelatinização do amido, produzindo mudanças favoráveis na aparência e na textura do alimento. As mudanças no comportamento reológico durante o aquecimento de uma suspensão e amido são consideráveis, e os dados reológicos podem conseqüentemente ser muito úteis na avaliação do comportamento do amido e no desenvolvimento de novos produtos com propriedades reológicas desejadas. O armazenamento do alimento que contém o amido gelatinizado resulta freqüentemente em mudanças indesejáveis na textura. Algumas destas mudanças são relacionadas ao processo de retrogradação, isto é, mudam de um estado amorfo a um estado mais cristalino (SANTACRUZ, 2004). A retrogradação depende do tempo, temperatura, da fonte botânica, concentração, relação de amilose/amilopectina, estrutura do amilopectina, lipídeos, pH. (YOO;YOO, 2005).

A viscosidade da curva de fluxo do amido nativo e modificado das variedades de mandioquinha-salsa, na relação entre velocidade de cisalhamento ( $\gamma$ ) e viscosidade absoluta ( $\eta$ ) é mostrada na Figura 22. O valor da viscosidade absoluta ( $\eta$ ) diminui com o aumento da velocidade de cisalhamento indicando que as pastas de amido são fluídos não-newtonianos (MARCON, 2004).

Nas amostras de amido apresentadas na Figura 22, a viscosidade não é constante, mas diminui quando se aumenta a velocidade de cisalhamento, ou seja, o fluido escoar mais facilmente conforme sofre uma agitação mais rápida.

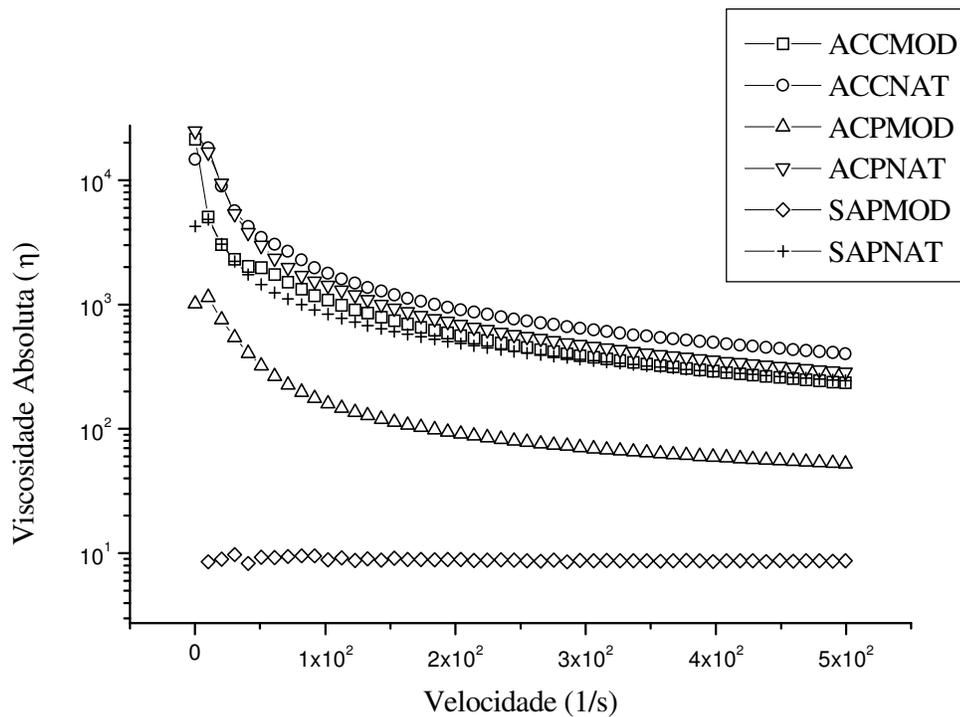


Figura 22 – Comportamento de fluxo dos amidos nativos e modificados das variedades de mandioca-salsa.  
 \* ACCNAT: “Amarela de Carandaí” de Castro nativo; ACCMOD: “Amarela de Carandaí” de Castro modificado; ACPNAT: “Amarela de Carandaí” de Pirai do Sul nativo; ACPMOD: “Amarela de Carandaí” de Pirai do Sul modificado; SAPNAT: “Senador Amaral” de Pirai do Sul nativo; SAPMOD: “Senador Amaral” de Pirai do Sul modificado.

As amostras de amidos nativos e modificados das variedades Amarela de Carandaí de Pirai do Sul e Castro apresentaram comportamento tixotrópico nas condições, ou seja, houve perda de viscosidade absoluta ( $\eta$ ) com o aumento da velocidade de cisalhamento ( $\gamma$ ) dependente do tempo.

Na Figura 22 a viscosidade absoluta da amostra de amido modificado da variedade “Senador Amaral” com comportamento pseudoplástico diminuiu durante deformação mecânica, tal resultado é devido à quebra das pontes de hidrogênio formando uma estrutura tridimensional das pastas de amido (GAMBUS; GUMUL; JUSZCZAK, 2004).

Estes fluidos classificados como tixotrópicos apresentam uma curva típica de histerese, ou seja, para o mesmo valor de velocidade de cisalhamento aplicados em tempos distintos, o

fluido apresentam viscosidade diferentes. Esta curva típica pode ser visualizada na Figura 23. A amostra de amido “Amarela de Carandaí” de Pirai do Sul apresentou maior viscosidade entre as amostras analisadas no comportamento reológica, portanto sendo melhor visualizada tal curva de histerese.

No comportamento tixotrópico, conforme Figura 23 a amostra parte de uma velocidade e tensão de cisalhamento mínima aumentando-a progressivamente a viscosidade diminui até alcançar um valor máximo de velocidade e tensão de cisalhamento, quando se inicia redução gradativa do cisalhamento o amido retorna a condição normal, isto em função do tempo.

Este comportamento para a amostra analisada pode ser atribuído ao tratamento oxidativo com peróxido de hidrogênio, que segundo Dias (2001) proporciona diminuição do peso molecular e géis mais frágeis após o resfriamento.

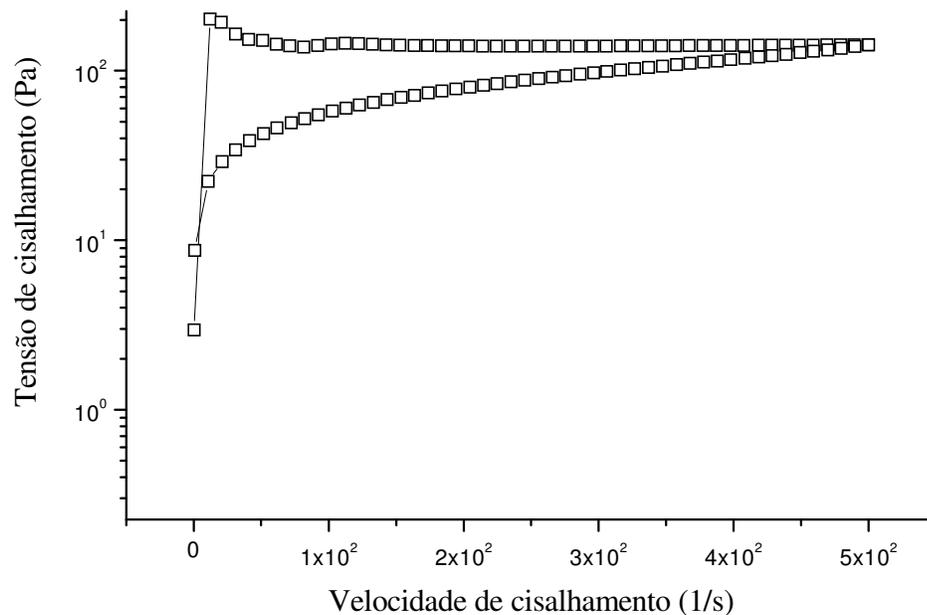


Figura 23 – Comportamento de Fluxo do amido nativo da variedade “Amarela de Carandaí” de Pirai do Sul.

Na Figura 24 observa-se que a velocidade de cisalhamento aumenta mais rapidamente do que a tensão de cisalhamento, resultando em uma curva de fluxo convexa.

Um outro fenômeno importante observado no caso das pastas de amido é o comportamento pseudoplástico. Este comportamento de fluxo é ilustrado na Figura 24 sendo o amido modificado da variedade “Senador Amaral” de Piraí do Sul que apresentou tal comportamento.

As causas do fluxo pseudoplástico são a ruptura progressiva da estrutura tridimensional do meio líquido quando aumenta a velocidade de cisalhamento e a reconstrução desta estrutura por meio do movimento Browniano. Em solução aquosa as cadeias dos amidos apresentam-se de forma enovelada, não compacta, contendo água de oclusão que permanece mecanicamente aprisionada dentro da estrutura, envolvida por uma camada de água de hidratação. Ao aplicar uma tensão de cisalhamento, as cadeias dos amidos tendem a separar-se e alinhar-se na direção do fluxo, diminuindo a viscosidade, no entanto após cessada a tensão de cisalhamento, o sistema retorna à sua característica original (SCHOTT, 1992).

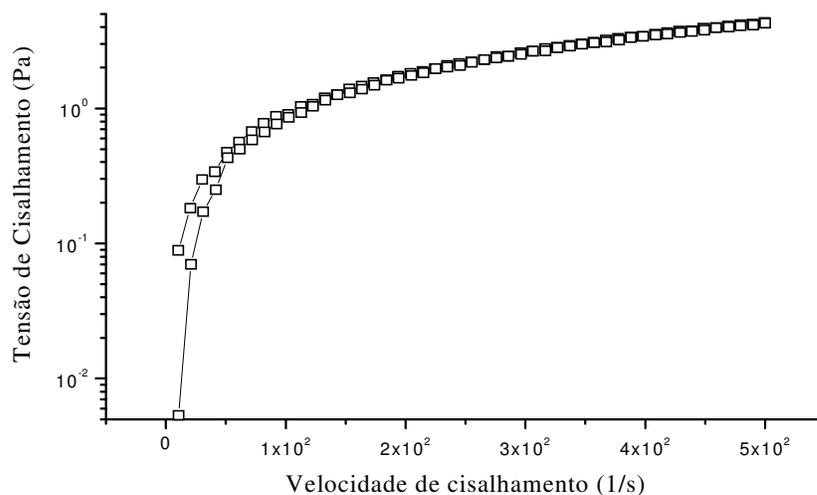


Figura 24 – Comportamento de Fluxo do Amido modificado da variedade “Senador Amaral” de Piraí do Sul.

### 5.11.2 Comportamento dinâmico

Para os sistemas reais de polissacarídeos, cujo comportamento situa-se entre dois extremos, o grau do caráter sólido e líquido pode ser quantificado. A proporção de pressão em fase com a deformação aplicada é o módulo elástico ( $G'$ ), enquanto que o parâmetro correspondente para a resposta fora de fase é o módulo viscoso ( $G''$ ), os quais são expressos com a unidade de pressão, Pascal (Pa). A energia usada na deformação de um sólido elástico é recuperada com o retorno da amostra ao seu estado original, enquanto que para um líquido Newtoniano não há recuperação e a energia é perdida. Por este motivo  $G'$  e  $G''$  são considerados também como módulos de estocagem e de perda, respectivamente (SCHOTT, 1992 apud MARCON, 2004, p.36).

Na Figura 25 são apresentados os efeitos da frequência sobre os módulos de armazenamento e perda,  $G'$  e  $G''$  das variedades nativas Amarela de Carandaí de Pirai do Sul e Castro e Senador Amaral de Pirai do Sul.

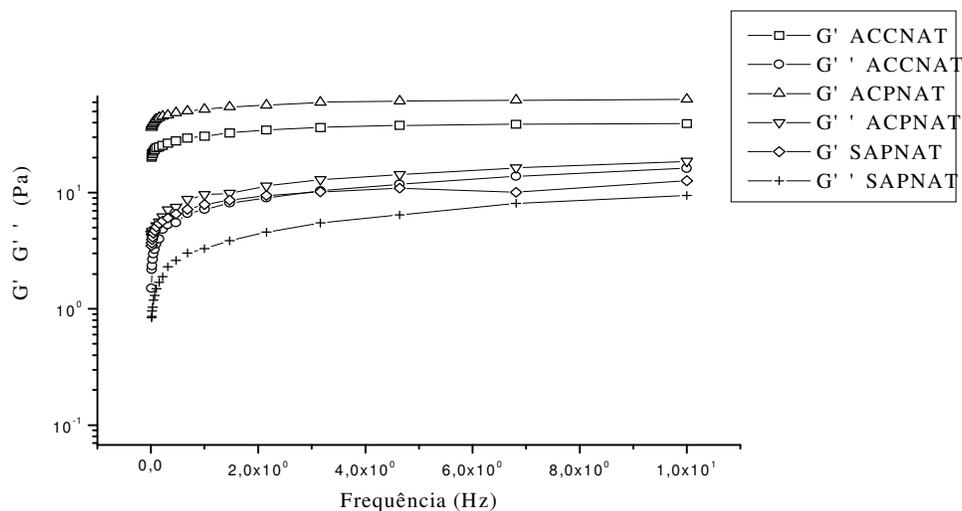


Figura 25– Efeito da frequência sobre os módulos de armazenamento e perda,  $G'$  e  $G''$  das variedades nativas Amarela de Carandaí de Pirai do Sul e Castro e Senador Amaral de Pirai do Sul.

\* ACC: “Amarela de Carandaí” de Castro; ACP: “Amarela de Carandaí” de Pirai do Sul; SAP: “Senador Amaral” de Pirai do Sul;

Comparando as variedades da Figura 25 percebe-se que o comportamento das pastas de amido da variedade “Senador Amaral” foi a que apresentou o efeito da frequência sobre  $G'$  e  $G''$ , mais baixos do que as outras variedades.

Nas Figuras 26 e 27 estão apresentados os efeitos da frequência dos amidos nativos e modificados da variedade “Amarela de Carandá” de Pirai do Sul e Castro.

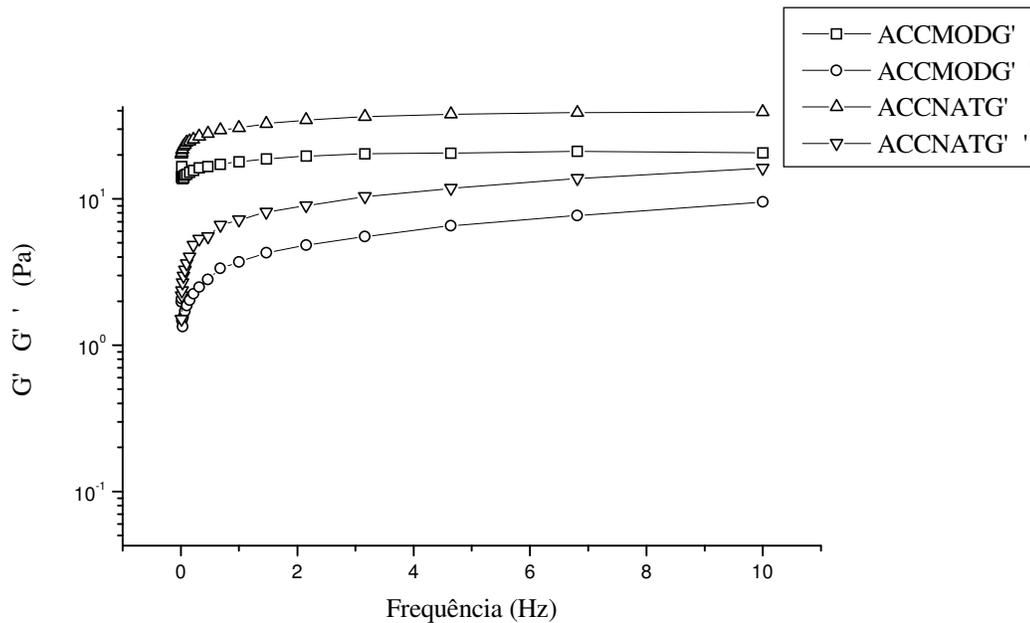


Figura 26– Efeito da frequência sobre os módulos de armazenamento e de perda,  $G'$  e  $G''$  da variedade “Amarela de Carandá” de Castro.

\*ACCNAT: “Amarela de Carandá” de Castro nativo; ACCMOD: “Amarela de Carandá” de Castro modificado.

O comportamento destas pastas de amido mostram um comportamento típico para um gel de polissacarídeo. O módulo elástico ( $G'$ ) é muito maior do que o módulo viscoso ( $G''$ ) durante a faixa de frequência testada, onde ocorre uma resposta predominantemente sólido-assemelhada. Ambos os módulos são independentes da frequência de oscilação, como esperado para uma rede elástica.

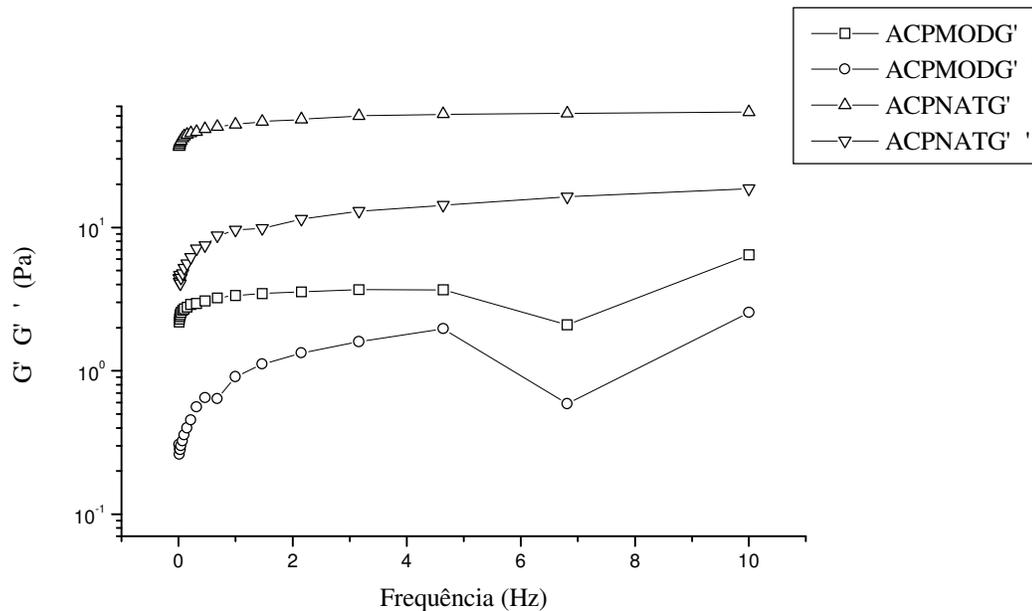


Figura 27– Efeito da frequência sobre os módulos de armazenamento e de perda,  $G'$  e  $G''$  da variedade “Amarela de Carandaí” de Castro.  
 \*ACPNAT: “Amarela de Carandaí” de Pirai do Sul nativo; ACCMOD: “Amarela de Carandaí” de Pirai do Sul modificado.

O efeito da frequência sobre  $G'$  e  $G''$  do amido nativo da variedade “Senador Amaral”, está ilustrado na Figura 28. O amido modificado desta variedade não está apresentado nesta Figura 28 devido ao seu comportamento que não foi detectado pelo equipamento.

Percebe-se, no entanto, que este amido modificado da variedade “Senador Amaral”, comparado ao seu comportamento de fluxo que se apresentou como tixotrópico, pode ser considerado um amido que sofreu modificações drásticas no seu tratamento oxidativo. Pode ser visto também na análise de RVA, o comportamento da propriedade de pasta desta variedade; nesta condição de modificação não foi detectada sua viscosidade pelo equipamento.

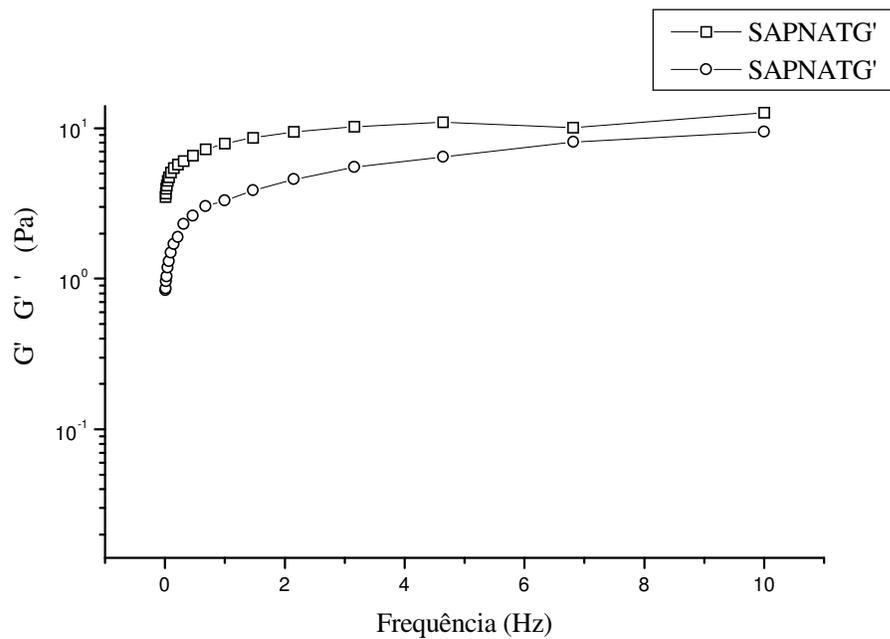


Figura 28– Efeito da frequência sobre os módulos de armazenamento e de perda,  $G'$  e  $G''$  da variedade ‘Senador Amaral’ de Pirai do Sul.  
 \*SAPNAT: ‘Senador Amaral’ de Pirai do Sul nativo.

## 5.12 ESPETROSCOPIA FTIR

As análises de amidos por espectroscopia na região o infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR) têm sido associadas a quimiometria para a caracterização de diferenças estruturais em amidos quimicamente modificados.

Foram analisadas dez amostras pelo programa Pioruette, através da análise de componentes principais (PCA). Para as amostras de mandioca-salsa, foram feitas triplicatas. Amidos de milho e mandioca nativos e modificados foram considerados para comparação. A análise de PCA foi feita considerado-se a segunda derivada dos espectros centrados na média.

Conforme Figura 29 percebe-se que não foi possível diferenciar amidos nativos de modificados.

As triplicatas e até mesmo outras fontes presentes, ficaram distantes entre si. Outro fator a ser levado em consideração está relacionado ao tipo de equipamento utilizado, que é mais indicado para controle de qualidade em função da sensibilidade do detector DTGS não ser tão grande. Além disso, a modificação com os reagentes utilizados é branda se comparada àquela dos outros trabalhos nos quais modificou-se amido de mandioca com permanganato de potássio e ácido láctico (DEMIATE, 1999; DEMIATE et al.,2000)

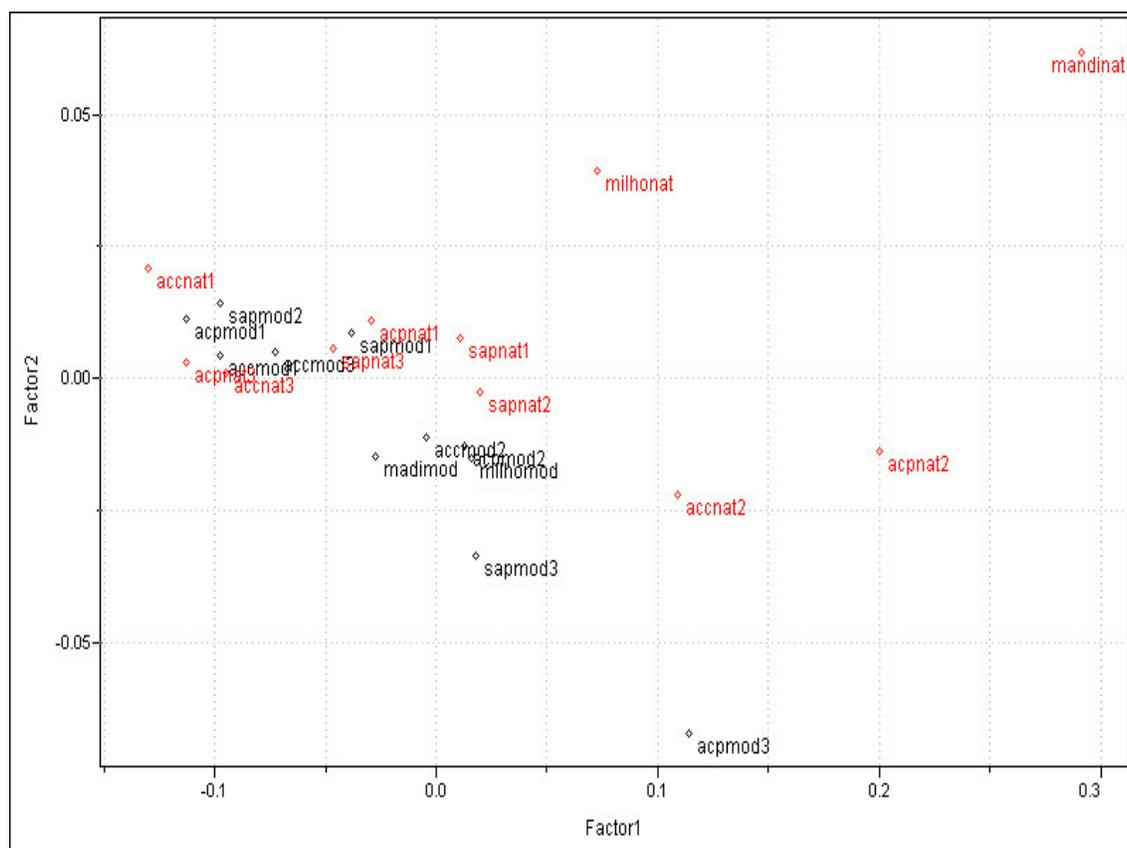


Figura 29 – PCA (scores) dos amidos das variedades de mandiquinha-salsa, milho e mandioca nativo e modificado.

\* ACCNAT: “Amarela de Carandaí” de Castro nativo; ACCMOD: “Amar ela de Carandaí” de Castro modificado; ACPNAT: “Amarela de Carandaí” de Piraí do Sul nativo; ACPMOD: “Amarela de Carandaí” de Piraí do Sul modificado; SAPNAT: “Senador Amaral” de Piraí do Sul nativo; SAPMOD: “Senador Amaral” de Piraí do Sul modificado; MANNAT: mandioca nativa; MANMOD: mandioca modificada; MILHONAT: milho nativo; MILHOMOD: milho modificado.

Segundo Soest et al.(1995), as regiões ordenadas cristalinas dos grânulos de amido se encontram na região de  $1047\text{ cm}^{-1}$  e a parte amorfa dos grânulos na banda de  $1022\text{ cm}^{-1}$  do espectro infravermelho. Com o tratamento oxidativo, os grânulos de amido sofrem modificações principalmente nestas regiões. Sendo assim a Figura 30 mostra as regiões novamente processadas relacionadas às características cristalinas/amorfas dos grânulos incluindo a banda  $1730\text{ cm}^{-1}$ , que apresentam os grupamentos carboxilas e carbonilas (DEMIATE et al., 2000). No entanto não foi possível evidenciar as diferenças entre amidos nativos e modificados via espectroscopia.

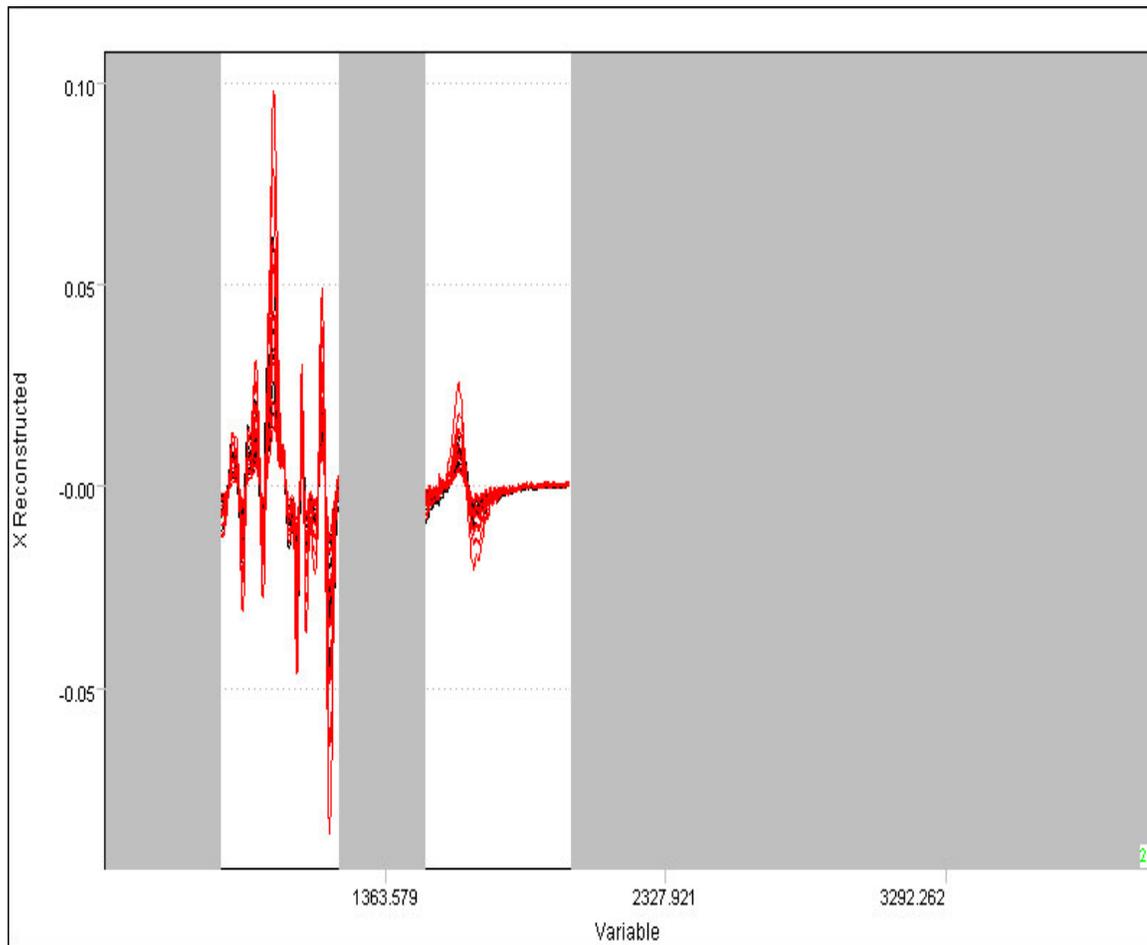


Figura 30 – Segunda derivada dos espectros das variedades de amido de mandioca-salsa, milho e mandioca nativo e modificado nas faixas de  $800-1200$  e  $1500-2000\text{ cm}^{-1}$ .

A oxidação ocorre na superfície e na região amorfa do grânulo de amido, causando quebra gradual da região cristalina. Com o incremento da oxidação observa-se diminuição na birrefringência do grânulo de amido. Para os amidos com 80 a 100% de oxidação, a birrefringência do grânulo de amido. Para os amidos com 80 a 100% de oxidação, a birrefringência não é mais observada. Para um nível de oxidação de 20%, a cristalinidade do amido é ligeiramente afetada, acima do qual se observa diminuição da cristalinidade, tornando o amido totalmente amorfo acima de 80 % de oxidação (GUTHRIE, 1961, apud DIAS, 2001).

Os espectros do equipamento estão apresentados na Figura 31; pode-se perceber que os espectros não revelam quaisquer diferenças quanto a modificação.

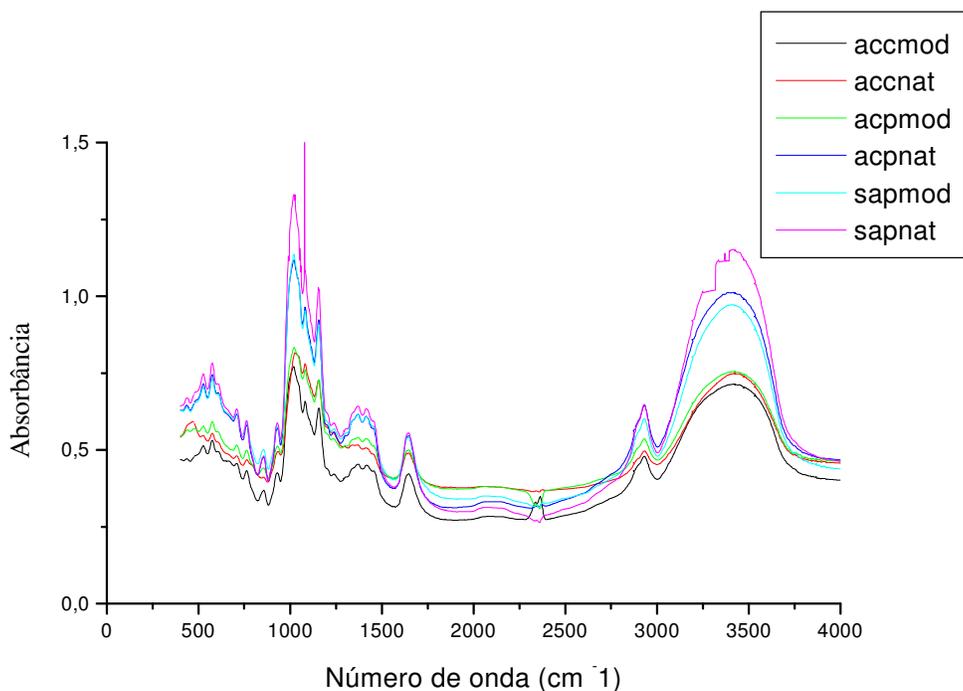


Figura 31 – Espectros dos amidos nativos e modificados das variedades de mandiquinha-salsa.

\* ACCNAT: “Amarela de Carandaí” de Castro nativo; ACCMOD: “Amarela de Carandaí” de Castro modificado; ACPNAT: “Amarela de Carandaí” de Pirai do Sul nativo; ACPMOD: “Amarela de Carandaí” de Pirai do Sul modificado; SAPNAT: “Senador Amaral” de Pirai do Sul nativo; SAPMOD: “Senador Amaral” de Pirai do Sul modificado;

## 6 CONCLUSÕES

No presente trabalho foram investigadas características químicas das frações de mandioca-salsa e propriedades tecnológicas dos amidos nativos e modificados permitindo concluir que:

- A análise de composição química das frações das variedades de mandioca-salsa apresentou valores de proteínas mais elevados que os encontrados na literatura; os outros constituintes apresentaram valores dentro do que a literatura relata. Houve diferenças entre as variedades em relação a composição química das frações raiz, farelo e amido. Os valores de fibras foram mais elevados para o farelo do que para a raiz, e o teor de amido maior para as raízes e em menor teor para o farelo, entretanto os farelos ainda apresentaram quantidades elevadas de amido;
- Os amidos nativos de mandioca-salsa das variedades “Senador Amaral” e “Amarela de Carandaí” de Pirai do Sul e Castro não foram corados por azul de metileno na análise microscópica;
- O resultado do baixo teor de carboxilas e poder redutor para os amidos nativos das variedades mostram que seu peso molecular e sua estrutura apresentaram-se intactas, sendo comprovadas assim na análise de RVA com uma alta viscosidade, na sinérese (ciclo de congelamento/descongelamento) com percentagens mais baixas de liberação de água, durante a análise térmica perdas de massa maiores e altas temperaturas para degradação do amido. Dentre outras análises a claridade de pasta apresentou-se opaca; A capacidade de inchamento do grânulo do amido nativo foi aumentando aos poucos conforme o aumento da temperatura;

- Os amidos modificados das variedades de mandioquinha-salsa foram corados por azul de metileno devido a sua afinidade aniônica, confirmada com a presença de teores de carboxilas consideráveis e também pelo poder redutor sendo elevados para os amidos tratados quimicamente;
- No entanto com presença de carboxilas e teores elevados de terminais redutores, as análises de RVA, reologia e análise térmica comprovam tal modificação apresentando baixo pico de viscosidade e baixa tendência a retrogradação. No comportamento reológico uma das variedades a “Senador Amaral” apresentou comportamento de fluxo distinto, comportamento tixotrópico. Já na análise térmica as quantidades de massas perdidas e temperaturas foram bem menores devido às quebras nas modificações decorrentes do tratamento oxidativo;
- As pastas dos amidos modificados das variedades apresentaram-se transparentes sendo desejáveis para molhos, coberturas, dentre outros. Entretanto, na sinérese estes amidos por sua vez contrapõem-se ao desejável devido à alta percentagem de água liberada;
- Apesar de algumas análises apresentarem propriedades que diferenciaram os amidos nativos dos modificados a análise em espectroscopia mid-FTIR associada à análise multivariada não permitiu evidenciar as regiões nas quais ocorreram grupos carboxilas e modificações em sua estrutura (região cristalina e amorfa) após os amidos terem sofrido tratamento oxidativo;
- Tanto os amidos nativos quanto os modificados de mandioquinha-salsa apresentam características desejáveis para alguns tipos de produtos já comercializados. Para as amostras de amido modificado das variedades estudadas estes podem ser destinados para produtos que necessitem de alta concentração de sólidos e baixa

viscosidade, já as amostras de amido nativo das variedades podem ser destinados para produtos que precisem de alta viscosidade a baixas temperaturas.

## REFERÊNCIAS

AGGARWAL,P.; DOLLIMORE,D. A thermal analysis investigation of partially hydrolyzed starch. **Thermochimica Acta**, v. 319, n.1, p. 17-25, 1998.

AOAC. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official Methods of Analysis**. 12 ed. Washington, 1994.

AOAC. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official Methods of Analysis**. 13 ed. Washington, 1997.

ASAOKA, M.;BLANSHARD,J.M.V; RICKARD, J.E. The effects of cultivar and growth season on the gelatinisation properties of cassava (*Manihot esculenta*) starch. **J. Sci. Food Agric.**, v.59, n.5, p.53-58, 1992.

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.

BELLO-PEREZ, L.A. et al. Amylopectin – properties and fine structure. **Food Chemistry**, v.56, n.2, p. 171-176, 1996.

BEMILLER, J.N.Starch modification: challenges and properties. **Starche/Stärke**, v.49, n.4, p.31-127, 1997.

BERMUDEZ, J.J.H Valorización de las Amiláceas “No-Cereals” Cultivadas en los Países Andinos:**Estudio de las Propiedades Fisicoquímicas y Funcionales de sus Almidones y de la Resistencia a Diferentes Tratamientos Estresantes**.Trabajo de Grado, Facultad de Ingeniería de Alimentos, Universidad de Bogotá, Colombia, 1997. 150p.

BILLIADERIS, C.G. The structure and interactions of starch with food constituents, **Canadian Journal of Physiology and Pharmacology**, v. 69, n.1, p. 60-78, 1991.

BORUCH, M. Transformations of potato starch during oxidation with hypochlorite. **Starch/Stärke**, v.37, n. 3, p. 91-98, 1985.

BRASIL. Leis, decretos, etc. Decreto nº 12.486 de 20 de outubro de 1978. Normas técnicas especiais relativas a alimentos e bebidas. **Diário Oficial do Estado de São Paulo**, 21 out. 1987. p20.

BUENO, S.C.S. **Produção de mandioca-salsa (*Arracacia Xanthorrhiza*) utilizando diferentes propágulos**. 2004. 105f. Tese (Doutorado em agronomia, área de concentração fitotecnia) Universidade de São Paulo. Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" - Piracicaba.

BULÉON et al. Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.23, p.85-112, 1998.

CÂMARA, F.L.A.; SANTOS, F.F. Cultura da mandioca-salsa. In: CEREDA, M.P. **Agricultura: Tuberosas amiláceas latino americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, 2002 v.2, Cap.26, p.519-532.

CEAGESP – CENTRAL DE ABASTECIMENTO GERAL DO ESTADO DE SÃO PAULO **Classificação da mandioca-salsa (batata-baroa, batata-salsa, batata-fiúza, batata-aipo, aipim-branco) *Arracacia xanthorrhiza* B.** São Paulo, 2002. 1v.

CEREDA, M.P.; VILPOUX, O.; DEMIATE, I.M. Amidos modificados. In: CEREDA, M.P.; VILPOUX, O.F. **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, 2003, v.3, Cap.12, p. 246-332.

CIACCO, C.F. et al. – **Fabricação de amido e sua utilização**. São Paulo: Secretária de Indústria e Comércio, Ciência e Tecnologia, 1982 (Tecnologia Agroindustrial, 7).

CIACCO, C.F.; CRUZ, R. **Tecnologia Agroindustrial: Fabricação de amido e sua utilização**. São Paulo: Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia, 1987. v.7. 152p.

CONDE-PETIT, B. et al. Comparative characterization of aqueous starch dispersion by light microscopy, reometry and iodine binding behaviour. **Starch/Stärke**, v. 50, n. 5, p. 184-192, 1988.

CONDENSAN. **Promoción de Cultivos Andinos: “ Desarrollo de Agroindustrias y Mercados para la Arracacha”** (1999-2001). Lima, Julio de 1998. Disponível em: <<http://www.condensan.org/publicaciones/rurales.pdf>>. Acesso em junho, 2004.

CONTIERO, J.; NOVY, M.G. Caracterização físico-química do amido de mandioca-salsa. **Ecl. Quim.**, v.18, p.101-112, 1993.

CRAIG, S.A.S.; MANINGAT, C.C.; SEIB, P.A.; HOSENEY R.C. Starch Paste Clarity. **Cereal Chemistry**, v. 66, n. 3, p. 173-182, 1989.

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

DAHLQUIST, A. Determination of maltase and isomaltase activities with a glucose oxidase reagent. **Biochemical Journal**, n. 80, p. 547-51, 1961.

DAIUTO, E.R. **Características de féculas de tuberosas e suas relações com resistências dos géis sob condições de estresse aplicada na industrialização de alimentos**. 2005, 146f. Tese (Doutorado em Agronomia), Universidade Estadual Paulista, Botucatu.

DEMIATE, I.M. **Desenvolvimento de fécula de mandioca auto-expansível**. 1999.149f. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) Faculdade de Ciências Agrômicas, Universidade Estadual Paulista. Botucatu.

DEMIATE, I.M.; CEREDA, M.P. Some physico-chemical characteristics of modified cassava starches presenting baking property. **Energia na Agricultura**, v.15, n3, p. 36-46, 2000.

DEMIATE, I.M. et al. Relationship between baking behavior of modified cassava starches and starch chemical structure determined by FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v.42, p.149-158, 2000.

DEMIATE, I. M. ; KONKEL, F.E. ; PEDROSO, Ricardo Alexandre . Enzymatic determination of starch in Doce de Leite using dialysis. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 21, n. 3, p. 339-342, 2001

DEMIATE, I.M. et al. Viscographic characteristics of chemically modified cassava starches assessed by RVA. **Publicatio UEPG**, v.11, p.7-17, 2005.

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

DOMALTOVA, L. RUCKEBUSCH, C., DUPUY, N., HUVENNE, J.P., LEGRAND, P. Identification of modified starches using infrared spectroscopy and artificial neural network processing. **Applied Spectroscopy**, v.52, n.3, p.329-338, 1998.

DREHER, M.I., et al., Buffalo gourd root starch. II. Rheologic behaviour, freeze-thaw stability for use in food products. **Stärke/Stärke**, Weinheim, v.35, p.157-162, 1983.

DUPUY, N. WOJCIECHOWSKI, C.T.A., C.D., HUVENNE, J.P., LEGRAND, P. Mid-infrared spectroscopy and chemometrics in corn starch classification. **Journal of Molecular Structure**, v. 410-411, p.551-554, 1997.

ELLIS, R.P. et al. Starch production and industrial use. **Journal production science food and agriculture**, v.77, n.3, p.289-311, 1998.

EVANS, I.D.; HAISMAN, D.R. Rheology of gelatinized starch suspensions. **Journal of textures Studies**, v.10, p.347-370, 1979.

FENIMAN, C.M. **Caracterização de raízes de mandioca (Manihot esculenta Crantz) dos cultivares 576-70 quanto à cocção, composição química e propriedades do amido em duas épocas de colheita**. 2004.99f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de agricultura Luiz de Queiroz, Universidade São Paulo, Piracicaba.

FORREST, B.; COVE, L. Identification and quantitation of hydroxypropylation of starch by FTIR. **Stärke/Stärke**, v.44, n.5, p.179-183, 1992.

FRANCO, C.M.L. et al. Structural characteristics and functional properties of wheat starches. **Cereal Chemistry**, v.79, n.2, p.243-248, 2002.

FRANCO, C.M.L. et al. **Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas: Propriedades Gerais do amido**. Campinas: Fundação Cargill, 2001. v.1.224p.

FRENCH, D. Organization of starch granules. In: Whistler, R.L.; BEMILLER, J.N.; PASCHALL, E.F., **Starch: chemistry and technology**, v.32, p.177-191, 1984.

FRIEDMAN, R.B. Interactions of starches in foods. In: GAONKAR, A.G. **Ingredient interactions: effects on food quality**. New York: M. Dekker, 1995, p.171-198.

GALLIARD, T; BOWLER, P. Morphology and composition of starch. In: GALLIARD, D.T. **Starch Properties And Potencial**, Chichester: Wiley, 1987, v.13, p.55-78 (Critical Reports on

Applied Chemistry).

GAMBUS, H.; GUMUL, D.; JUSZCZAK, L. Rheological properties of pastes obtained from starches derived from immature cereal kernels. **Starch/Stärke**, v.56, p.225-231, 2004.

GEBRE-MARIAN, T.; ADABA, A.; SCHMIDT, P.C., Some physicol-chemical properties of dioscorea starch from Ethiopia. **Starch/Stärke**, v.50, n.6, p.241-246, 1998.

GERÁRD, C. et al. Amylose determination in genetically modified starches. **Carbohydrate polymers**, v.44, n.1, p19-27, 2001.

GUERREIRO, L.M.R. **Avaliação de amidos nativos em condições de estresse adaptados ao processamento de alimentos**. 2002.,179f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – UNESP, Botucatu.

HARRICK, N. **Internal Reflection Spectroscopy**, New York:Harrick Scientific Corp. Ossining, 1979, v.30.

HASHIM, D.B. et al., The effect of low levels of antioxidants on the swelling and solubility of cassava starch. **Starch/Stärke**, v.44, n.3, p.471-475, 1992.

HENRIKSNÄS, H.; BRUNN, H. Molecular weight distribution in starch solutions when hydrolysed with alpha-amylase and when oxidised with sodium hypochlorite. **Starch/Stärke**, v.30, n.7, p.233-237, 1978.

HODGE, J.E.; OSMAN, E.M. Carbohydrates. In: **Principles of food science**. Part I. New York: Marcel Dekker, 1976.

HOOVER, R., SOSULSKI, F.W. Composition, structure, functionality and chemical modification of legume starches: a review. **Canadian Journal of Physiology and Pharmacology**, v.69,p. 79-72, 1991.

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

HURTADO,J. Et al. **Procesamiento de la arracacha (*Arracacha xanthorriza*): Estudio de la factibilidad técnica y económica para la producción de almidón y harina y sus propiedades fisicoquímicas**. Seminario Técnico sobre Raíces y Tubérculos autóctonos. Ibagué, Colombia, 27-29 de mayo 1997.

International Starch Institute. **Determination of reductive power in starch**. Disponível em: <http://home3.inet.tele.dk./starch/isi/methods/35rcu.htm>. Acesso em: 03 maio, 2005.

IONASHIRO, M. **Giolito: Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial**, São Paulo: Giz Editora, 2005.

JAILLAIS, B. et al. Outer product analysis (OPA) using PLS regression to study the retrogradation of starch, **Vibrational Spectroscopy**, (no prelo).

JANE, et al. Effects of amylose branch chain length and amylose content on the gelatinization and pasting properties of starch. **Cereal Chemistry**, v.76, n.5, p.629-637, 1999.

JANOUSKOVA, J. et al. Optimization of experimental conditions for the separation of small and large granules by gravitational field-flow fractionation. **Journal of Chromatography A**, v.914, p.183-187, 2001.

KANTOUCH, F.; TAWFIK, S. Gelatinization of hypochlorite oxidized maize starch in aqueous solutions. **Starch/Stärke**, v.50, n. 2-3, p.114-9, 1998.

KARAM, L.B. **Propriedades funcionais de multi-misturas de amidos de milho, mandioca e cará e sua relação com as características físicas e moleculares**. 2003, 133f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

KASEMSUAWAM, T. et al. Characterization of the dominant mutant amylose-extender (Acl - 5180) maize starch. **Cereal Chemistry**, v.72, n.5, p.457-464, 1995.

KITAHARA, K.; COPELAND, L. A simple method for fractionating debranched starch using a solid reversed-phase cartridge. **Journal Cereal Science**, v.39, p.91-98, 2004.

KRIEGER, K.M. et al. Thermal properties of corn starch extracted with different blending methods: micro blender and homogeneizer. **Cereal Chemistry**, v.74, n.5, p.553-555, 1997.

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

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. et al., Freeze-thaw stabilization of sweet potato starch gel by pollysaccharide gums. **Food Hydrocolloids**, v.16, n.4, p. 345-352, 2002.

LEONEL,M.,CEREDA,M. ROAU,X. Cassava bagasse as dietary product.**Tropical Science**,v.38, p.224-228, 1998.

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

LEWIS, M.J. **Propriedades físicas de los alimentos y de los sistemas de processado**. Zaragoza: Acribia, 1993.

LIN, Y.-P et al. Corn dry-milled grit and flour fractions exhibit differences in amylopectin fine structure and gel texture. **Cereal Chemistry**, v.79, n.3, p. 354-358, 2002.

LIU,Q.; THOMPSON, D.B. Retrogradation of du wx and su 2 maize starch after different gelatinization heat trataments. **Cereal Chemistry**, v.75, n.6, p.868-874, 1998.

MARCON, M.V. **Extração e caracterização de pectinas obtidas de farinha de bagaço de maçã**. 2004, 129f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa.

MATUDA, T.G. **Análise Térmica da massa de pão francês durante os processos de congelamento e descongelamento: Otimização do uso de aditivos**. 2004, 142f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

MOORTHY, S.N.**Tuber crop starches**. Thiruvananthapuram: Central Tuber crops research institute, 1994. 40p. (Technical Bulletin Series, v.18).

MORRISON, W.R. Starch lipids and how they relate to starch granule structure and functionality. **Cereal Food World**,v.40, n.6, p.437-446, 1995

MUA, J.P.; JACKSON, D.S. Retrogradation and gel textural attributes of corn starch amylose and amylopectin fractions. **Journal of Cerreal Science**, v. 27, n.2, p. 157-166, 1998.

MUHRBECK, P.;WISCHMANN,B. Influence of phosphate ester on the annealing properties of stärke. **Stärke/Stärke**, v.50, n.10, p.423-426, 1998.

NAVARRO, A.S.; MARTINO, M.N. & ZARITZKY, N.E. Modelling of rheological behaviour in starch-lipid systems. **Lebensmittel-Wissenschaft-und-Technolog**, v. 29, n. 7, p. 632 – 639, 1996.

PAROVUORI, P et al. Oxidation of potato starch by hydrogen peroxide. **Stach/Stärke**. v.47, n1, p.19-23, 1995.

PEREIRA, A.S. Valor Nutritivo da mandioca-salsa. **Informe Agropecuário**, v.19, n.190, p.11-12, 1997.

PEREIRA, A.S.; SANTOS, F.F. Processamento Industrial da Mandioca-salsa. **Informe Agropecuário**, v.19, n.190, p.56-60, 1997.

PERONI, F.H.G. **Características estruturais e físico-químicas de amidos obtidos de diferentes fontes botânicas**. 2003.118f.Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de alimentos) - Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto.

PIRES, T.da C. R.; VEIGA, E.M.da; FINARDI FILHO, F. Enzimas amilolíticas da mandioca-salsa. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.22, n.3, p.278-284, set./dez., 2002.

REGHIN, M.Y.;OTTO, R.F.; SILVA, J.B.C. “Stimulate Mo” e proteção com “tecido não tecido” no pré-enraizamento de mudas de mandioca-salsa. **Horticultura Brasileira**, v.18,n.1, p. 53-56, 2000.

RODIS, P.; When, L.-F.; WASSWEMN,B.P. Assessment of extrusion-induced starch fragmentation by gel-permeative chromatography and methylation analysis. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v.70, n.2, p.152-157, 1993

SANTACRUZ, S. **Characterisation of starches isolated from *Arracacha xanthorriza*, *Canna edulis* and *Oxalis tuberosa* and extracted from potato leaf**. 2004. 55f. Tese (Swedish University of Agricultural Sciences) Uppsala, Sweden.

SANTOS, F.F. dos. Mandioca-salsa: potencial de uma cultura. **Horticultura Brasileira**, v.12, n.2,p.5-13, 1994.

SANTOS, F.F, dos; SILVA,V.V. **Curso sobre manejo cultural da mandioca-salsa**. Nova Friburgo: PESAGRO, 1998.80p.

SANTOS, F.F. dos.; CARMO, C.A.S. **Mandioca-salsa, manejo cultural**. Brasília: EMBRAPA, 1998, 9p.

SANTOS, F.F. et al. **Mandioquinha-salsa no agronegócio do estado do Paraná**. Curitiba: EMATER/PR, 2000, 56p.

SARMENTO, S.B.S. **Caracterização da fécula de mandioca (*Manihot esculenta*) no período de colheita de cultivares de uso industrial**. 1997. 162 p. Tese (Doutorado em Ciências Farmacêuticas) – Faculdades de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo.

SARMENTO, S.B.S., LEONEL, M. CEREDA, M. Análise quimiométrica de propriedades físicas, físico-químicas e funcionais de féculas de mandioca. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.2, n.1-2, p.131-137, 1999.

SASAKI, T.; YASUI, T.; MATSUKI, J. Effect of amylose content on gelatinization, retrogradation and pasting properties of starch from waxy and nonwaxy wheat and their F1 seeds. **Cereal Chemistry**, v.77, n.1, p.58-63, 2000.

SILVA, G.O. et al. Características Físico-químicas de amidos modificados de grau alimentício comercializado no Brasil, (no prelo).

SMITH, R.J. Characterization and analysis of starches. In: Whistler, R.L.; Paschall, E.F. (Eds.), **Starch: chemistry and technology**, 2, New York: Academic Press, 1967, p.569-635

SNYDER, E.M. Industrial microscopy of starches. In: WHISTLER, R.L. BEMILLER, J.N. PASCHALL, E.F.(eds). **Starch: Chemistry and Technology**, 2<sup>nd</sup> ed., New York: Academic Press, 1984, p.575-591.

SOEST, J.J.G. et al., Short-range structure in (partially) crystalline potato starch determined with attenuated total reflectance Fourier – transform IR spectroscopy. **Carbohydrate Res.**, v.279, p.201-214, 1995.

SOLIMAN, A.A.A, El – SHINNAWY, N.A., MOBARAK. Thermal behaviour of starch oxidized starch. **Thermochimica Acta**, v.296, n2, p. 149-153, 1997.

SWINKELS, J.J.M. **Industrial starch chemistry**: properties, modifications and applications of starches. Veendam: AVEBE, 1996. 48p.

TAKIZAWA, F.F. et al. Análise espectroscópica de amidos tropicais modificados por tratamento oxidativo - FTIR. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, XVIII, 2002, Porto Alegre. **Anais....** Porto Alegre : Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2002.

TAKIZAWA, F.F. et al. 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.

THOMAS, D.J., ATWELL, W. **Starches: Practical Guides for the Food Industry**. Minnesota: Eagan Press, 1999. 94p.

TSAI, M.L.; LI, C.F.; LI, C.Y. Effects of granular structures on the pasting behaviors of starches. **Cereal Chemistry**, v.74, n.6, p. 750-757, 1997.

VIEIRA, F.do C. **Efeito do tratamento com calor e baixa umidade sobre características físicas e funcionais dos amidos de mandioca (Arracacia xanthorrhiza), de batata-doce (Ipomoea batatas) e de gengibre (Zingiber officinale)**. 2004. 122 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba.

WANISKA, R.D.; GOMEZ, M.H. Dispersion behavior of starch. **Food Technology**, v.46, n.6, p.110-123, 1992.

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

WANG, Y.J.; WHITE, P., POLLAK, L. Physicochemical properties of starches from mutant genotypes of the Inbred line. **Cereal Chemistry**, v.70, n.2, p.199-203, 1993.

WHISTLER, R.L.; DANIEL, J.R. Carbohidratos In: FENNEMA O.R. **Química de los alimentos** Zaragoza: Acribia, 1993, p.81-156.

WOSIACKI, G.; CEREDA, M.; P. Characterization of pinhão starch. **Starch/Stärke**, v.37, n.7, p.224-227, 1985.

WURZBURG, O.B. Forty years of industrial starch research. **Cereal Foods World**, v.31, p.897-903, 1986.

YOO, D.; YOO, B. Rheology of rice starch-sucrose composites. **Starch/Stärke**, v.57, p.254-261, 2005.

YOU, S. et al. Separation and characterization of barley starch polymers by a flow field-flow fractionation technique in combination with multiangle light scattering and differential refractive index detection. **Cereal Chemistry**, v.79, n.5, p.624-630, 2002.

YUAN, R.C.;THOMPSON,D.B. Fine structure of amylopectin in relation to gelatinization and retrogradation behaviour of maize starches from three wx-containing genotypes in to inbroadlines.**Cereal Chemistry**,v.75,n.4, p.81-89, 1993.

ZHENG, G.H.; SOSULSKI, F.W. Determination of water separation from cooked starch and flour plastes after refrigeration and freeze-thaw. **Journal of food science**, v.63, n1, p134-139, 1998.

ZHOU, M. et al. Structure and Pasting Properties of Oat Starch. **Cereal Chemistry**,v.75, n.7, p 273-281,1998.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)