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

FERNANDA JANAÍNA OLIVEIRA GOMES DA COSTA

EMPREGO DE TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS NA ANÁLISE DE AMIDOS NATIVOS E MODIFICADOS DE MANDIOCA

PONTA GROSSA
2010

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

FERNANDA JANAÍNA OLIVEIRA GOMES DA COSTA

EMPREGO DE TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS NA ANÁLISE DE AMIDOS NATIVOS E MODIFICADOS DE MANDIOCA

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

Orientador: Prof. Dr. Egon Schnitzler

PONTA GROSSA
2010

Ficha catalográfica elaborada pelo Setor de Processos Técnicos BICEN/UEPG

C837e

Costa, Fernanda Janaína Oliveira Gomes da
Emprego técnicas termoanalíticas na análise de amidos nativos e modificados de mandioca. / Fernanda Janaína Oliveira Gomes da Costa. Ponta Grossa, 2010.
83f.

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

1. Amido de mandioca. 2.Peróxido de Hidrogênio. 3. Análise térmica. 4. Microscopia Óptica. 5. Difratometria de Raios X. I. Schnitzler, Ergon. II. T.

CDD : 664.2

TERMO DE APROVAÇÃO

FERNANDA JANAÍNA OLIVEIRA GOMES DA COSTA

"EMPREGO DE TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS NA ANÁLISE DE AMIDOS NATIVOS E MODIFICADOS DE MANDIOCA"

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

Ponta Grossa, 08 de Fevereiro 2010.

Prof. Dr. Egon Schnitzler
UEPG/PR

Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate
UEPG/PR

Prof. Dr. Gilbert Bannach
FCBA-UNESP/SP

Ponta Grossa
2010

.

Dedico a meus pais, namorado, amigos e professores.

AGRADECIMENTOS

A meus pais pelo estímulo e apoio aos estudos e, pela paciência e compreensão durante o tempo em que me dediquei à elaboração desta dissertação.

Ao Jefferson, pelo apoio e incentivo.

A querida Aline que me acompanhou nesta jornada.

Aos meus amigos e colegas, que de alguma forma me ajudaram.

Ao Professor Doutor Egon Schinitzler, meu orientador, o qual sempre me incentivou e apoiou desde a Iniciação Científica.

Aos Professores, Neiva, Ivo, Ana, Alessandro e Gilvan pela contribuição com seus conhecimentos e amizade.

A todos os professores e alunos da Universidade Estadual de Ponta Grossa que de alguma forma contribuíram para a elaboração e concretização deste trabalho.

Ao Professor Doutor Marco Aurélio da Silva Carvalho Filho, Luiz Gustavo Lacerda, Rafael Ramires e equipe da Universidade Positivo pela oportunidade de aprendizado em análise térmica e microscopia óptica e realização dos experimentos.

Ao Professor Doutor Gilbert Bannach e o Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho (UNESP - Campus Araraquara) pelo auxílio nas análises de raios X.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa de estudo concedida.

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

“Se quer compor o livro, aqui tem a pena, aqui tem papel, aqui tem um admirador; mas, se quer ler somente, deixe-se estar quieta, vá de linha em linha; dou-lhe que boceje entre doutros capítulos, mas espere o resto, tenha confiança no relator destas aventuras.”

(Machado de Assis)

RESUMO

O amido é um carboidrato abundante na natureza, pode ser extraído de diversas fontes botânicas e possui muitas aplicações industriais, principalmente no ramo alimentício. Devido a algumas limitações dos amidos nativos, a produção de amidos modificados tem sido uma alternativa para superar tais restrições e promover o aumento da utilidade deste polímero. Neste estudo foram utilizadas técnicas termoanaliticas TG, DTA e DSC para a avaliação das propriedades térmicas (estabilidade, gelatinização e entalpia). Também foram aplicadas microscopia óptica e difratometria de raios X nas amostras de amido de mandioca nativo, tanto extraídos em laboratório quanto comercial, que foram modificados pela ação de H_2O_2 em diferentes concentrações (1, 2 e 3%) com ou sem a adição do catalisador $FeSO_4$ (0,01%). Os resultados da análise térmica mostraram que as temperaturas *onset* (T_o) e de pico (T_p) e a entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}) variam de acordo com o grau de oxidação. Os grânulos do amido nativo apresentaram morfologia característica e somente apresentaram pequenas alterações após tratamento com H_2O_2 na concentração de 3%. Através da difratometria de raios X pode-se perceber a cristalinidade típica de amidos e para os amidos modificados foram observadas poucas alterações nos padrões de cristalinidade.

Palavras-chave: Amido de mandioca, Peróxido de hidrogênio, Análise térmica, Microscopia óptica, Difratometria de raios X.

ABSTRACT

Starch is an abundant carbohydrate in nature, can be extracted from several botanical sources and has many industrial applications, mainly in the food sector. Due to some limitations of native starch, the production of modified starch has been an alternative to overcome these restrictions and promote increase in use of this polymer. This study used techniques thermoanalitycal TG, DTA and DSC for the evaluation of thermal properties (stability, gelatinization and enthalpy). Also has been applied optical microscopy and X-ray diffraction in samples of native cassava starch, extracted in laboratory and commercial sample wich were modified by action of H_2O_2 in different concentrations (1, 2 and 3%) with and without addition of the catalyst $FeSO_4$ (0,01%). The results of thermal analysis showed that the onset temperature (T_o) and peak (T_p), and enthalpy of gelatinization (ΔH_{gel}) vary with the degree of oxidation. The native starch granules showed characteristic morphology and only showed small changes in morphology after treatment with H_2O_2 in the concentration of 3%. Through X-ray diffraction can be seen the typical crystallinity of starches and were observed few changes in the patterns of crystallinity of the modified starches.

Keywords: Cassava starch, Hydrogen peroxide, Thermal analysis, Optical microscopy, X-ray diffraction.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Fluxograma de extração de amido de cereais e tuberosas.....19

Figura 2: Estrutura da amilose. 21

Figura 3: Estrutura da amilopectina.....22

Figura 4: Grânulos de amido de batata (a) e mandioca (b) aumento de 1000 vezes. 24

Figura 5: Tipos de cristalinidade de amidos. 25

Figura 6: Esquema da possível ligação intermolecular de amido em solução aquosa.....28

Figura 7: Esquema do possível mecanismo da retrogradação do amido.....29

Figura 8: Produção anual de amido de mandioca no Brasil. 32

Figura 9: Segmentação do Mercado de Amido de Mandioca - Ano 2008. 32

Figura 10: Modificações químicas e bioquímicas de amido. 35

Figura 11: Representação das principais reações que correm durante a oxidação. .36

Figura 12: Representação das curvas TG (—) e DTG(---).....39

Figura 13: Representação da curva DTA (—).....40

Figura 14: Representação da curva DSC (—). 41

Figura 15: Representação esquemática das temperaturas de transição. 42

Figura 16: Esquema geral do estudo. 44

Figura 17: Extração do amido das raízes de mandioca. 45

Figura 18: Curvas TG e DTA do amido de mandioca nativo extraído em laboratório (a). 49

Figura 19: Curvas TG e DTA do amido de mandioca extraído em laboratório e modificado com H_2O_2 na concentração de 1% (b).....50

Figura 20: Curvas TG e DTA do amido de mandioca extraído em laboratório e modificado com H_2O_2 na concentração 2% (c).....51

Figura 21: Curvas TG e DTA do amido de mandioca extraído em laboratório e modificado com H_2O_2 na concentração de 3% (d).....52

Figura 22: Curvas TG e DTA do amido de mandioca nativo comercial (e).....53

Figura 23: Curvas TG e DTA do amido de mandioca comercial modificado com H_2O_2 na concentração de 1% (f).....54

Figura 24: Curvas TG e DTA do amido de mandioca comercial modificado com H_2O_2 na concentração de 2% (g).....55

Figura 25: Curvas TG e DTA do amido de mandioca comercial modificado com H_2O_2 na concentração de 3% (h).....56

Figura 26: Curvas TG e DTA do amido de mandioca extraído em laboratório modificado com H_2O_2 na concentração de 1% em presença do catalisador $FeSO_4$ (i). 59

Figura 27: Curvas TG e DTA do amido de mandioca extraído em laboratório modificado com H_2O_2 na concentração 2% em presença do catalisador $FeSO_4$ (j).....60

Figura 28: Curvas TG e DTA do amido de mandioca extraído em laboratório modificado com H_2O_2 na concentração de 3% em presença do catalisador $FeSO_4$ (k). 61

Figura 29: Curvas TG e DTA do amido de mandioca comercial modificado com H_2O_2 na concentração de 1% em presença do catalisador $FeSO_4$ (l). 62

Figura 30: Curvas TG e DTA do amido de mandioca comercial modificado com H_2O_2 na concentração de 2% em presença do catalisador $FeSO_4$ (m). ...63

Figura 31: Curvas TG e DTA do amido de mandioca comercial modificada com H_2O_2 na concentração de 3% em presença do catalisador $FeSO_4$ (n). 64

Figura 32: Curvas DSC de amido de mandioca. 67

Figura 33: Perfis de difração de raios X de amido de mandioca. 71

Figura 34: Microscopia óptica dos grânulos de amido de mandioca com aumento de 400 vezes. 73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição (% em base seca) de algumas plantas utilizadas como alimento 17

Tabela 2: Utilização industrial do amido 18

Tabela 3: Temperaturas de gelatinização do amido de diferentes fontes botânicas . 28

Tabela 4: Composição da raiz de mandioca 30

Tabela 5: Perdas de massa e intervalo de temperaturas de desidratação e decomposição obtidas pelas curvas TG das amostras de amido de mandioca nativos e modificados sem adição do catalisador $FeSO_4$. 57

Tabela 6: Temperaturas dos eventos térmicos obtidas pelas curvas DTA das amostras de amido de mandioca nativos e modificados sem adição do catalisador $FeSO_4$. 57

Tabela 7: Perdas de massa e intervalo de temperaturas de desidratação e decomposição obtidas pelas curvas TG das amostras de amido de mandioca nativos e modificados em presença do catalisador $FeSO_4$. 65

Tabela 8: Temperaturas dos eventos térmicos obtidas pelas curvas DTA das amostras de amido de mandioca nativos e modificados sem adição do catalisador $FeSO_4$. 65

Tabela 9: Temperaturas *onset* (T_0), de pico (T_p) e entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}) obtidas pela curva DSC das amostras de amido de mandioca nativos e modificados com e sem adição do catalisador $FeSO_4$. 66

LISTA DE SIGLAS

A	Ampère – Unidade de intensidade de corrente elétrica
Å	Angstrom – Unidade de medida (1 Å $=10^{-10}$ m)
dQ	Derivada de quantidade de calor
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
dt	Derivada de tempo
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
pH	Potencial Hidrogeniônico
T_a	Temperatura da Amostra
T_f	Temperatura Final
TG	Termogravimetria
T_0	Temperatura *onset*
T_p	Temperatura de pico
T_r	Temperatura de Referência
V	Volt – Unidade de tensão elétrica
ΔH_{gel}	Variação de entalpia de gelatinização
Δm	Variação de massa
ΔT	Variação de Temperatura

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 15

2. OBJETIVOS 16

2.1. OBJETIVO GERAL 16

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS 16

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 17

3.1. O AMIDO 17

3.1.1. Extração do amido 18

3.1.1.1. Extração de amido de cereais 19

3.1.1.2. Extração de amido de tuberosas 20

3.1.2. Estrutura química 20

3.1.2.1. Amilose 21

3.1.2.1.1. Estrutura 21

3.1.2.1.2. Propriedades físico-químicas 21

3.1.2.2. Amilopectina 22

3.1.2.2.1. Estrutura 22

3.1.2.2.2. Propriedades físico-químicas 23

3.1.3. Outros componentes 23

3.1.4. Propriedades Morfológicas dos Grânulos de Amido 23

3.1.5. Padrão de cristalinidade 24

3.1.6. Propriedades Reológicas 26

3.1.6.1. Gelatinização 27

3.1.6.2. Retrogradação 29

3.1.7. Amido de mandioca (*Manihot esculenta*, Crantz) 29

3.2. AMIDOS MODIFICADOS 33

3.2.1. Amidos Modificados por Tratamento Oxidativo 35

3.3. PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE 38

3.3.1. Análise térmica 38

3.3.1.1. Termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) 38

3.3.1.2. Analise térmica diferencial (DTA) 40

3.3.1.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) 41

3.3.2. Difratometria de Raios X 42

3.3.3. Microscopia óptica 43

4. MATERIAIS E MÉTODOS 44

4.1. MATERIAL 44

4.2. MÉTODOS 44

4.2.1. Extração do Amido 45

4.2.2. Modificação do Amido por Tratamento Oxidativo com Peróxido 46

4.2.3. Microscopia Óptica 46

4.2.4. Difratometria de Raios X 47

4.2.5. Analise Térmica 47

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 48

5.1. ANÁLISE TÉRMICA 48

5.1.1. Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) 48

5.1.1.1. Amostras de Amido de Mandioca Nativo e Modificado com H_2O_2 sem Adição do Catalisador $FeSO_4$ 48

5.1.1.2. Amostras de Amido de Mandioca Nativo e Modificado com H_2O_2 na Presença do Catalisador $FeSO_4$ 59

5.1.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 66

5.2. ANÁLISE DE RAIOS X 70

5.3. MICROSCOPIA ÓPTICA 72

6. CONCLUSÃO 74

REFERÊNCIAS 75

1. INTRODUÇÃO

O amido é um polissacarídeo presente em plantas como fonte de reserva de energia e é muito utilizado na alimentação humana de forma direta ou indireta, como ingrediente de um produto formulado. O amido possui outras funcionalidades além de nutricionais, tais como agente espessante, texturizante, adesivo e diluente. Outras indústrias além das alimentícias utilizam o amido como as indústrias papeleiras, petroquímicas e têxteis.

Distintas fontes botânicas fornecem amidos diferentes quanto à estrutura e fôrma dos grânulos, teor de amido e amilopectina e conseqüentemente propriedades funcionais diferenciadas também. As propriedades funcionais dos amidos podem ser modificadas de acordo com a qualidade desejada através da modificação do amido, que pode ser através de tratamentos químicos, físicos ou enzimáticos.

Vários estudos vêm sendo realizados visando elucidar as propriedades dos amidos de diferentes fontes. Estes estudos observam as propriedades dos grânulos e dos géis de amido em variadas condições, também analisam e interpretam os comportamentos observados das amostras sob as condições de tratamentos aplicados. Os trabalhos são de grande importância não só à comunidade científica ou indústrias, mas para a sociedade em geral, que consome produtos que possuem amidos e que cada vez mais desejam maior qualidade.

Técnicas termoanalíticas, como a calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) são utilizadas para estudar as transformações que ocorrem nas propriedades dos géis de amido e no amido propriamente. Outras técnicas também são utilizadas para compreender as modificações que podem ocorrer na estrutura dos grânulos do amido, tais como a difratometria de raios X e microscopia óptica.

A avaliação das propriedades térmicas (estabilidade, gelatinização e entalpia) do amido de mandioca comercial e extraído em laboratório frente às modificações realizadas por tratamento oxidativo com peróxido de hidrogênio (1, 2 e 3%) foi realizada através de análises termoanalíticas (TG, DTA e DSC), difratometria de raios X e microscopia óptica.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

- Empregar técnicas termoanalíticas (TG, DTA e DSC) na avaliação das propriedades térmicas (estabilidade, gelatinização e entalpia) do amido de mandioca comercial e extraído em laboratório frente às modificações realizadas por tratamento oxidativo com peróxido de hidrogênio.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Extrair em laboratório o amido de mandioca;

- Modificar os grânulos de amido de mandioca comercial e extraído em laboratório com modificação através do emprego de peróxido de hidrogênio nas concentrações de 1, 2 e 3%;

- Estudar, por microscopia óptica e difratometria de raios X, a morfologia e a propriedade cristalina característica do amido nativo de mandioca comercial e extraído em laboratório;

- Utilizar técnicas de difratometria de raios X e microscopia óptica para auxiliar na interpretação e visualização da atuação do agente oxidante utilizado nas diferentes modificações e das alterações ocasionadas na estrutura e na cristalinidade dos amidos;

- Avaliar os efeitos entre os diferentes tratamentos oxidativos e grau de modificação frente às propriedades térmicas (estabilidade, gelatinização e entalpia), estruturais e de cristalinidade do amido.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. O AMIDO

O amido é um homopolissacarídeo neutro constituído por unidades de glicose e é a fonte de reserva de energia nos vegetais, onde ele está presente, praticamente, em todos os tecidos como folhas, frutos, sementes, raízes e galhos. Em termos gerais, os polímeros de amido são produzidos nas células das plantas por uma série de reações controladas por enzimas. Essa síntese ocorre nos cloroplastos de plantas verdes e nos amiloplastos das não-verdes. A Tabela 1 ilustra o conteúdo de amido em algumas partes de plantas para uso alimentício (BOBBIO; BOBBIO, 1992; PÉREZ; BALDWIN; GALLANT, 2009; RIBEIRO; SERAVALLI, 2004; THOMAS; ATWELL, 1999).

Tabela 1: Composição (% em base seca) de algumas plantas utilizadas como alimento

Planta	Amido (%)	Proteína (%)	Lipídeos (%)
Trigo, grão	67	15	2
Arroz, polido	89	8	1
Milho, grão	57	12	7
Sorgo, grão	72	12	4
Batata	75	8	<1
Inhame	90	7	<1
Mandioca	90	<1	<1
Feijão	42	23	2

Fonte: LIU, Q. Understanding Starches and Their Role in Foods. In: CUI, S. W. (ed) **Food Carbohydrates: Chemistry, Physical Properties and Applications**. Boca Raton: CRC Press, 2005. 309-355p.

A Legislação brasileira caracteriza o amido na RDC n° 263 de 2005 e o define como sendo “o produto amiláceo extraído de partes comestíveis de cereais, tubérculos, raízes ou rizomas” (BRASIL, 2005).

O amido possui baixa tendência em interagir com a água fria, o que proporciona aos vegetais a capacidade de armazenar grandes quantidades desse carboidrato como reserva de energia sem provocar distúrbios relacionados à presença de água nas células (LIU, 2005; THOMAS; ATWELL, 1999).

Dentre os polissacarídeos, somente o amido se organiza em forma de grânulos, que são pequenas unidades individuais e relativamente densas. Os grânulos se desenvolvem ao redor do ponto de nucleação, que é denominado de

hilo e a forma e o tamanho dos grânulos variam entre os vegetais (LIU, 2005; PÉREZ; BALDWIN; GALLANT, 2009; RIBEIRO; SERAVALLI, 2004).

Na dieta humana o amido e seus hidrolisados são fonte de cerca de 70-80% das calorias consumidas em todo o mundo, tanto na forma natural quanto processada. Comercialmente o amido pode ser obtido a partir de cereais, especialmente de milho, trigo, e também de tubérculos e raízes, principalmente batata, batata-doce e mandioca. Na Tabela 2 são mostrados alguns exemplos da aplicação do amido (CEREDA, 2002; FENEMMA, 1996; HU; CHEN; GAO, 2009; LIU, 2005).

O teor de amido aumenta em produtos refinados, uma vez que esses sofreram processamentos nos quais geralmente houve a remoção de celulose e hemicelulose. Um exemplo é a farinha branca de trigo que possui cerca 70% de amido e ao grão de trigo contem aproximadamente 60% de amido (CEREDA, 2002; LIU, 2005; VILPOUX, 2006).

Modificações químicas e físicas podem transformar esse carboidrato e lhe proporcionar características diferenciadas, ampliando, assim, a sua aplicação industrial (HU; CHEN; GAO, 2009; LIU, 2005; THOMAS; ATWELL, 1999).

Tabela 2: Utilização industrial do amido

Indústria	Utilização de amido/ amido modificado
Alimentícia	Modificador de viscosidade, filmes comestíveis, agente de brilho
Adesiva	Adesivo
Papeleira	Adesivo, dimensionamento, revestimento
Têxtil	Dimensionamento, finalização e estampagem
Farmacêutica	Diluente, aglutinante, encapsulamento
Perfuração de petróleo	Modificador de viscosidade
Detergente	Tensoativos, agente de suspensão, agente clareador e ativador de branqueamento
Agrícola	Pesticidas e cobertura de sementes
Plásticos	Embalagens de alimentos
Cosmética	Cremes e talcos
Purificação	Floculador

Fonte: LIU, Q. Understanding Starches and Their Role in Foods. In: CUI, S. W. (ed) **Food Carbohydrates: Chemistry, Physical Properties and Applications**. Boca Raton: CRC Press, 2005. 309-355p.

3.1.1. Extração do amido

Para a compreensão do papel do amido em alimentos e suas propriedades, esse carboidrato deve ser primeiramente extraído a partir dos vegetais. As propriedades funcionais do amido são afetadas pela sua composição em amilose e

amilopectina, uma vez que esses polissacarídeos podem possuir variações na organização física dos grânulos, bem como podem interagir com outros componentes. A extração do amido pode ser realizada por diversos processos e a escolha do processo vai depender da fonte do amido e qual será a sua utilização final. A Figura 1 ilustra o fluxograma geral do processo de extração de amido em cereais e tuberosas (LIU, 2005; MANINGAT, et al., 2009).

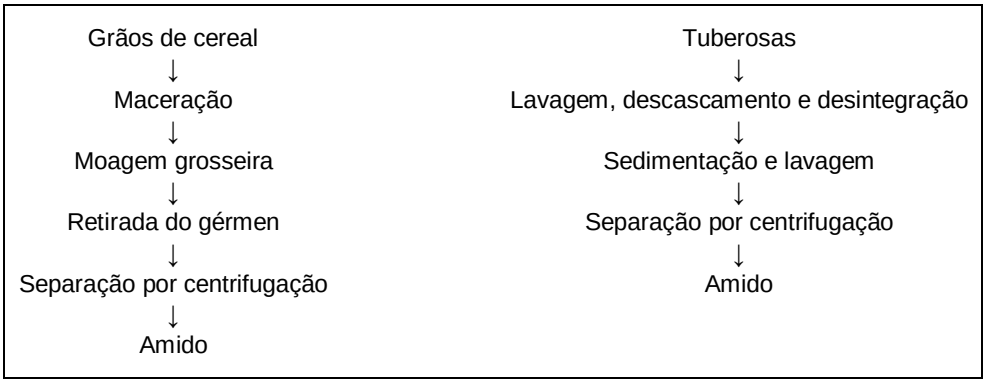

Figura 1: Fluxograma de extração de amido de cereais e tuberosas
Fonte: Fonte: LIU, Q. Understanding Starches and Their Role in Foods. In: CUI, S. W. (ed) **Food Carbohydrates: Chemistry, Physical Properties and Applications**. Boca Raton: CRC Press, 2005. 309-355p.

3.1.1.1. Extração de amido de cereais

A moagem úmida é muito utilizada para extrair amido de cereais e baseia-se na separação do grão em seus componentes (endosperma, pericarpo e embrião). Tal como mostrado no esquema, os principais passos de extração do amido incluem isolamento úmido, moagem e separação. A etapa importante da extração é o primeiro passo do tratamento que geralmente envolve a utilização de uma solução aquosa de dióxido de enxofre e de ácido láctico em determinados valores de pH e temperatura durante determinados períodos de tempo (LIU, 2005; RAMIREZ et al., 2008).

Segundo Liu (2005), os principais efeitos do processo de maceração são:

- Afrouxar os grânulos contidos na estrutura celular;
- Isolar o amido com o mínimo de danos e o máximo de pureza;
- Reduzir ou inibir a atividade de microrganismos indesejáveis;

Depois da maceração, o grão amolecido tem o gérmen retirado na moagem grosseira. Um hidrociclone é utilizado para separar os gérmens menos densos e com alto teor de lipídeos. O restante dos materiais retorna ao sistema para extração

do amido remanescente. O amido pode ser separado dos outros componentes por centrifugação e o principio dessa separação baseia-se na diferença de densidade entre o amido e outros componentes, principalmente proteínas (LIU, 2005; RAMIREZ et al., 2008).

3.1.1.2. Extração de amido de tuberosas

Para os amidos de tuberosas, tais como o amido de batata, os principais processos de extração incluem a lavagem da tuberosa, desintegração e centrifugação. A lavagem é realizada em um tambor cilíndrico contendo lâminas rotativas e nele, além da lavagem, ocorrem a sedimentação e centrifugação. A solução de lavagem contém bissulfito de sódio e é mantida em pH controlado para evitar reações bioquímicas, como a de descoloração. Na desintegração as paredes celulares das tuberosas são rompidas liberando os grânulos de amido. Já a centrifugação é utilizada para separar o amido dos outros componentes por diferença de densidade (BREUNINGER; PIYACHOMKWAN; SRIROTH, 2009; LIU, 2005).

3.1.2. Estrutura química

Quimicamente, o amido é constituído por unidades de α-D-glicopiranose unidas por ligações glicosídicas, assim, formando um polissacarídeo. Além dos carboidratos, o amido pode apresentar substâncias acompanhantes que, mesmo em baixos teores, podem interferir em suas propriedades físico-químicas e, assim, conseqüentemente, provocar alterações nas aplicações do amido. Entre esses componentes menores citam-se as proteínas, lipídeos, fibras, minerais, e outros polissacarídeos diferentes do amido (BOBBIO; BOBBIO,1992; CEREDA, 2002; LIU, 2005).

O amido é formado fundamentalmente por duas macromoléculas, amilose e amilopectina. A proporção entre elas pode variar de acordo com a procedência botânica e estágio de maturação do vegetal, e tal variação pode proporcionar diferenças nas propriedades de pasta do amido. Alguns amidos possuem apenas amilopectina e são chamados cerosos (CEREDA, 2002; FENEMMA, 1996; PÉREZ; BALDWIN; GALLANT, 2009; RIBEIRO; SERAVALLI, 2004).

3.1.2.1. Amilose

3.1.2.1.1. Estrutura

A amilose é uma macromolécula linear constituída por resíduos de α-D-glicopiranose ligadas entre si por ligações glicosídicas α-1,4 e ela pode conter de 350 a 1000 unidades de glicose em sua estrutura. No entanto, a amilose pode apresentar pequenas ramificações (LIU, 2005; RIBEIRO; SERAVALLI, 2004).

A estrutura da amilose está representada na Figura 2. Em algumas espécies vegetais, a amilose apresenta alguns grupos fosfato, provavelmente, no carbono 6 dos resíduos de glicose (LIU, 2005; RIBEIRO; SERAVALLI, 2004).

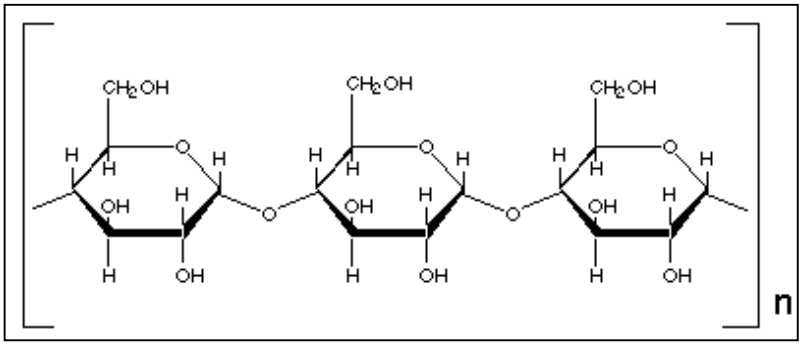

Figura 2**:** Estrutura da amilose.
Fonte: BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do Processamento de Alimentos**. 2. ed. São Paulo: Varela. 1992. 151p.

3.1.2.1.2. Propriedades físico-químicas

A abundância de grupos hidroxila presentes na amilose conferem a essa molécula regiões hidrofílicas, ou seja, regiões com afinidade com água. As moléculas de amilose em solução, devido à sua linearidade, tendem a se orientar paralelamente, aproximando-se uma da outra o suficiente, para que pontes de hidrogênio se formem entre os polímeros adjacentes. Como resultado, a afinidade do polímero por água é reduzida, favorecendo a formação de pastas opacas e filmes resistentes (LIU, 2005; SHIMAZU, 2007).

Quando a amilose assume uma estrutura helicoidal na conformação α-hélice, pode ocorrer a formação de um complexo com átomos de iodo, uma vez que esses átomos ocupam a cavidade central da molécula helicoidal. Muitas propriedades físico-químicas da amilose dependem da origem botânica do amido e

das condições utilizadas para o seu fracionamento e purificação (LIU, 2005; RIBEIRO; SERAVALLI, 2004).

Segundo Liu (2005), os lipídios com regiões polares e surfactantes também pode formar um complexo de inclusão com a amilose na forma helicoidal. Os compostos de cadeia longa e saturadas formam complexos mais estáveis. No entanto, os compostos insaturados possuem uma fraca capacidade de formação de complexos. A inclusão resulta em um difratograma de raios X do tipo V. Em análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) estes complexos fundem-se entre 100 a 120°C devido ao elevado teor de água. A formação do complexo depende do comprimento da cadeia de carbono dos lipídios e surfactantes que precisam conter no mínimo de quatro a oito carbonos na cadeia.

A maioria dos amidos contem cerca de 25% de amilose, no entanto, existem alguns denominados de amidos de alta amilose, e estes possuem cerca de 52% e 70-75% (FENEMMA, 1996).

3.1.2.2. Amilopectina

3.1.2.2.1. Estrutura

A amilopectina (Figura 3) é um polissacarídeo altamente ramificado e sua estrutura é constituída por resíduos de α-D-glicopiranose unidas entre si por ligações glicosídicas α-1,4 e com pontos de ramificação em α-1,6. Amilopectina é uma das maiores moléculas biológicas, pode conter de 10 a 500 mil unidades de glicose e apresenta estrutura esférica (LIU, 2005; RIBEIRO; SERAVALLI, 2004).

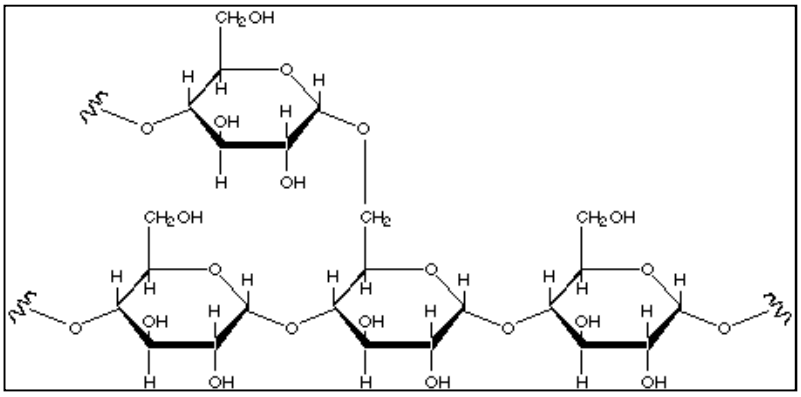

Figura 3: Estrutura da amilopectina.
Fonte: BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do Processamento de Alimentos**. 2. ed. São Paulo: Varela. 1992. 151p.

3.1.2.2.2. Propriedades físico-químicas

Segundo Liu (2005), a dimensão da amilopectina ramificada reduz a sua mobilidade em solução e elimina a possibilidade de interações de ponte de hidrogênio entre suas cadeias. Uma característica única da amilopectina é a presença de fosfato ligado covalentemente a monoésteres. Eles podem estar ligados, quer ao carbono 3 ou 6 da glicose, e ocorrem em maior quantidade em amidos de tuberosas. De acordo com Fenemma (1996), a amilopectina está presente em todos os amidos, e constituem cerca de 75% da composição desse carboidrato.

3.1.3. Outros componentes

Amidos de diferentes fontes apresentam quantidades variáveis de outros componentes. Os grânulos de amido geralmente contêm 0,5 a 2% (v/v) de não carboidratos, incluindo de 0,05% a 0,5% (v/v) de proteínas, 0,1 a 1,7% (v/v) lipídeos, e de 0,1 a 0,3% (v/v) cinzas. Embora estes componentes estejam presentes em níveis muito baixos nos grânulos de amido, eles desempenham um papel importante nas propriedades físico-químicas do amido. Por exemplo, polissacarídeos diferentes do amido quando presentes na cadeia de amido podem interagir com a água e modificar a propriedade de viscosidade e as proteínas podem conferir odor e cor ao amido durante processos devido à reação de Maillard (BOBBIO; BOBBIO, 1992; CEREDA, 2002; LIU, 2005).

3.1.4. Propriedades Morfológicas dos Grânulos de Amido

O estudo da estrutura dos grânulos de amido é importante para o entendimento de suas propriedades físico-químicas, as quais influenciam no seu desempenho nos mais diversos processos industriais (PERONI, 2003).

Os grânulos de amido são estruturas semi-cristalinas compostas de macromoléculas lineares e ramificadas, amilose e amilopectina, respectivamente. A presença abundante de grupos hidroxila acarreta em afinidade por outros grupos hidroxila. Quando moléculas lineares e ramificadas estão associadas paralelamente, suas cadeias são mantidas juntas por pontes de hidrogênio, e que resulta no

aparecimento de regiões cristalinas ou micelas. Assim, quando observados através de luz polarizada, os grânulos de amido nativo apresentam-se claros e exibem uma "cruz de malta" escura no detalhe da Figura 4. Tal fato se deve ao fenômeno denominado de birrefringência, não implica obrigatoriamente em uma forma cristalina e sim, em um alto grau de organização molecular nos grânulos. (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004; TAGGART, 2004; YONEMOTO; CALORI-DOMINGUES; FRANCO, 2008).

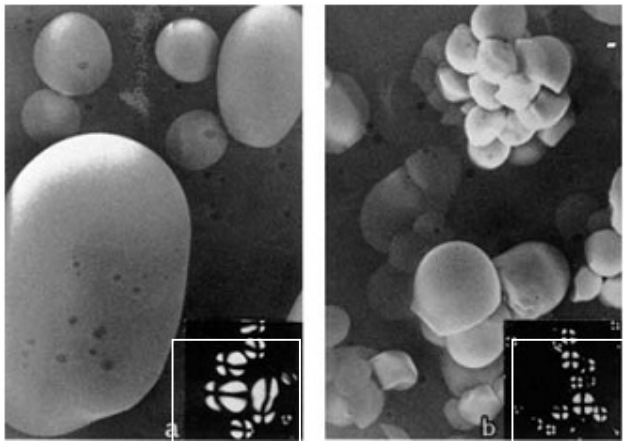

Figura 4: Grânulos de amido de batata (a) e mandioca (b) aumento de 1000 vezes.
Fonte: PÉREZ, S.; BALDWIN P. M.; GALLANT, D. J. Structural Features of Starch Granules I. In: BEMILLER, J. e WHISTLER, R. (ed). **Starch: Chemistry and Technology**. New York: Elsevier, 2009. 149-192p. (Food Science and Technology International Series).

As áreas cristalinas do grânulo de amido determinam o seu comportamento em presença de água e a ação de substâncias químicas e enzimas. A zona amorfa dos grânulos é região menos densa e, assim, é a mais sensível aos ataques enzimáticos e absorve mais água. Não existe uma demarcação específica entre as regiões cristalinas e amorfas (LEONEL; JACKEY; CEREDA, 1998; VIEIRA, 2004).

3.1.5. Padrão de cristalinidade

Quando um cristal é irradiado com raios X, estes raios se dividem e formam um padrão característico para cada estrutura cristalina. Tal técnica é empregada para estudar o caráter cristalino do amido (THOMAS; ATWELL, 1999).

Os grânulos de amido possuem regiões amorfas e regiões cristalinas. A cristalinidade relativa do amido encontra-se entre 15-45% e se deve principalmente as cadeias de amilopectina. A região cristalina pode ser classificada em tipos, A, B,

C e V, através de difração de raios X (LIU, 2005; YONEMOTO; CALORI-DOMINGUES; FRANCO, 2008). A Figura 5 apresenta os tipos de cristalinidade.

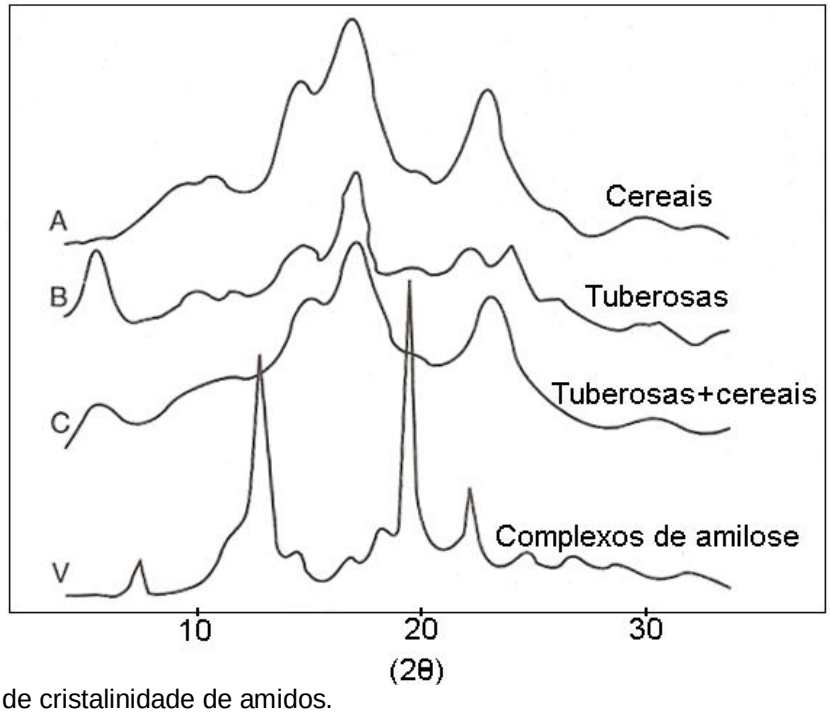

Figura 5: Tipos de cristalinidade de amidos.
Fonte: LIU, Q. Understanding Starches and Their Role in Foods. In: CUI, S. W. (ed) **Food Carbohydrates: Chemistry, Physical Properties and Applications**. Boca Raton: CRC Press, 2005. 309-355p.

Os grânulos de amido são semi-cristalinos e, por isso, foram criados padrões de cristalidade de acordo com a difração de raios X de amidos de diferentes fontes botânicas. Nos difratogramas, uma avaliação quantitativa das intensidades dos picos e do ângulo de difração 2θ, facilitam a interpretação dos gráficos e permitem a classificação de amidos. O tipo A é característico de amido de cereais, e apresenta picos fortes nos espaços interplanares 15, 17, 18 e 23º em 2θ. Já o tipo B é encontrado em amidos de tubérculos e raízes com picos principais em 5,6; 15, 17, 18 e 23º em 2θ e o C pode ser visto em amidos oriundos de tubérculos tropicais e leguminosas como a ervilha, com picos em 5,5; 15, 17, 22 e 23º em 2θ (MARCON, 2009; SHIN, 2005).

A difração de raios X reflete a diferença no empacotamento da amilopectina na forma de dupla hélice. As estruturas dos tipos A e B apresentam-se similares com arranjos de duplas hélices, a diferença entre os tipos se deve ao fato de que no tipo A o empacotamento é mais fechado do que no B e, assim, esse tipo possui menos espaço para moléculas de água. No tipo B além do empacotamento menos denso

existe água junto à estrutura, o que, proporciona a esse tipo uma menor estabilidade em relação ao tipo A (DONALD, 2004; KUAKPETOON; WANG, 2006; LIU, 2005).

O padrão V é obtido quando o amido é recristalizado na presença de ácido graxo ou de álcool de cadeia longa. Esse padrão atribuído a um amido complexo, no qual as cadeias de resíduos de glicose formam uma hélice de exterior hidrofílico e interior hidrofóbico, sendo a parte apolar um lipídio. Esta estrutura assemelha-se ao complexo de iodo-amido. Esse tipo é parcialmente resistente a digestão enzimática e pode ser encontrado em amido de arroz, aveia, milho e trigo. (THOMAS; ATWELL, 1999).

O tipo C é considerado por alguns autores uma combinação dos tipos A e B, pois os perfis de raios X do tipo C apresentam regiões características do tipo A e B simultaneamente este padrão pode ser encontrado em amidos de origem leguminosa (ELFSTRAND et al., 2004; LOBO; SILVA, 2003; PÉREZ; BALDWIN; GALLANT, 2009).

Modificações na estrutura cristalina dos grânulos de amido podem influenciar nas suas propriedades funcionais, tais como inchamento do grânulo, desenrolamento e dissociação da dupla hélice, perda de birrefringência óptica e solubilidade do amido (SINGH et al., 2003; YONEMOTO; CALORI-DOMINGUES; FRANCO, 2008).

3.1.6. Propriedades Reológicas

As propriedades reológicas dos amidos têm significativa importância para as indústrias de alimentos que buscam manter e realçar as propriedades dos seus produtos em períodos de armazenamento. Tais propriedades dos amidos dependem da estrutura molecular, amilose e amilopectina, da forma como estão organizadas nos grânulos e proporção (BOBBIO; BOBBIO, 1992; THOMAS; ATWELL, 1999).

As mudanças que acontecem nos grânulos de amido devido à gelatinização e retrogradação são os principais fatores que influenciam o comportamento de pasta do amido e sua posterior aplicação (GOESAERT; LEMAN; DELCOUR, 2008; ZAVAREZE et al., 2009).

3.1.6.1. Gelatinização

A gelatinização do amido é um fenômeno importante para vários segmentos industriais, principalmente o alimentício. Os amidos obtidos de diferentes fontes exibem faixas características de temperatura onde a gelatinização ocorre. Nos amidos nativos os grânulos são pouco solúveis em água quando a temperatura do sistema não está próxima a de gelatinização. Quando grânulos de amido são intumescidos e as cadeias de amilose e amilopectina se solubilizam, há a gradual perda da integridade granular que resulta em modificações das propriedades reológicas e formação de uma pasta viscosa. Este fenômeno é conhecido como gelatinização (GOMES et al., 2009; LEONEL; SARMENTO; FERRARI, 2005).

No decorrer da gelatinização, quando uma suspensão de amido e água é aquecida ou submetida a certa quantidade de energia, a composição cristalina do amido é rompida. Tal fato ocorre devido ao enfraquecimento das pontes de hidrogênio, assim, as moléculas de água podem interagir com os grupos hidroxilas da amilose e da amilopectina causando um aumento do tamanho dos grânulos, solubilização parcial do amido e, ainda, promovendo a expansão tangencial e hidratação gradativa para formar uma rede de moléculas que são mantidas unidas pelas micelas remanescentes. Nestas condições, o intumescimento dos grânulos de amido torna-se irreversível resultando no desaparecimento da ordem estrutural, que pode ser observada pela perda de birrefringência ou por modificações no difratograma de raios X (BREUNINGER; PIYACHOMKWAN; SRIROTH, 2009; LEONEL; SARMENTO; FERRARI, 2005; ZAVAREZE et al., 2009).

A capacidade de gelatinização do amido é relacionada a quantidade de amilose nele contida, este fenômeno ocorre entre as moléculas de amilose e as cadeias laterais curtas das moléculas de amilopectina, por meio de pontes de hidrogênio em soluções aquosas (GOMES et al., 2009).

Na gelatinização, ligações intermoleculares (pontes de hidrogênio) podem acontecer entre o O-6 do resíduo de D- glicose da amilose e o OH-2 do resíduo de D-glicose da amilopectina, conforme ilustrado na Figura 6.

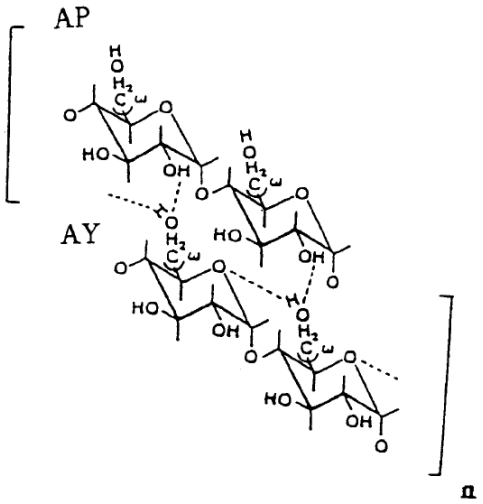

Figura 6: Esquema da possível ligação intermolecular de amido em solução aquosa: (---) ligações de hidrogênio, AY- amilose e AP cadeias curtas de amilopectina.
Fonte: TAKO, M.; HIZUKURI, S.; Gelatinization Mechanism of Potato Starch. **Carbohydrate Polymers**, n.48, p. 397-401, 2002.

Os métodos de análises térmicas, como a análise de calorimetria diferencial exploratória (DSC) , são muito utilizados para estudar a gelatinização, uma vez que este fenômeno é um processo endotérmico. A análise de DSC também permite permite estudos que envolvem transição de fase de amidos em soluções aquosas. A DSC pode fornecer temperaturas e entalpias de gelatinização de amidos em diversas condições de concentração e solução, resultando em um evento endotérmico que é devido, principalmente, a fusão das duplas hélices e dos cristais (CEREDA; VILPOUX, 2002; IONASHIRO, 2005; POLESI, 2009).

A energia requerida para a ruptura da ordem molecular difere entre os grânulos de amido da mesma fonte botânica e a gelatinização ocorre em uma faixa de temperatura característica da planta, conforme Tabela 3 (CEREDA; VILPOUX, 2002).

Tabela 3: Temperaturas de gelatinização do amido de diferentes fontes botânicas

Vegetal	T_0 (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)
Milho	62,0	66,0	70,0
Trigo	59,5	62,5	64,0
Batata	58,0	62,0	66,0
Mandioca	52,0	59,0	64,0

Fonte: CEREDA, M. P.; Propriedades Gerais do Amido**.** In:_____. **Propriedades Gerais do Amido**. São Paulo: Fundação Cargill, 2002. 13-204p. (Culturas de Tuberosas Amiláceas Latinoamericanas).

3.1.6.2. Retrogradação

Quando moléculas das cadeias de amilose e amilopectina começam a se reassociar, a formação de uma estrutura mais ordenada é favorecida, e tal processo é denominado de retrogradação. Nesta etapa, outras ligações de hidrogênio podem se formar entre o OH-2 de uma D-glicose presente na cadeia de amilose e o O-6 de uma D-glicose presente em uma cadeia lateral curta de uma molécula de amilopectina, como demonstrado na Figura 7. Por último, sob condições favoráveis, uma ordenação cristalina aparece, forçando a água a sair do sistema, e a expulsão da água da rede do gel é denominada de sinérese (APLEVICZ, 2006; GOMES et al., 2009; TAKO; HIZUKURI, 2002).

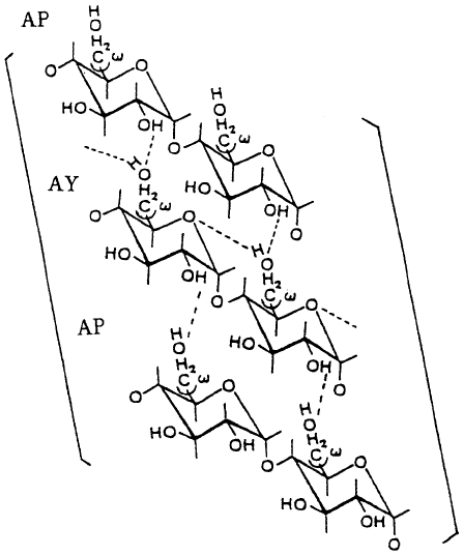

Figura 7: Esquema do possível mecanismo da retrogradação do amido: (---) ligações de hidrogênio, AY Fonte: TAKO, M.; HIZUKURI, S.; Gelatinization Mechanism of Potato Starch. **Carbohydrate Polymers**, n.48, p. 397-401, 2002.

3.1.7. Amido de mandioca (*Manihot esculenta*, Crantz)

A mandioca (*Manihot esculenta*, Crantz) é pertencente da família *Euporbiaceae* e é originária da América do Sul. Essa tuberosa é de grande importância uma vez que é cultivada praticamente em todo o território nacional, é uma fonte amilácea e faz parte da alimentação do povo brasileiro (CEREDA, 2002; BENINCA, 2008; FENIMAN, 2004; PEREIRA, 2008).

As raízes de mandioca possuem formas diferentes (cônico, cônico-cilíndrica, cilíndrica, fusiformes) e diferentes tamanhos (3 a 15 centímetros de diâmetro), dependendo da variedade, idade e condições de crescimento. A cor da casca exterior varia do branco ao marrom escuro. A seção transversal das raízes de mandioca mostra as duas principais componentes que são a casca e o miolo. A casca é composta por camada externa (o chamado periderme) e da camada interna (chamados na região cortical ou córtex), que contém esclerênquima, parênquima cortical e floema. No miolo central das raízes há a maior concentração de amido de reserva (BREUNINGER; PIYACHOMKWAN; SRIROTH, 2009).

A mandioca tem uma composição média de 60 a 70% de água, 30 a 40% de carboidratos, e lipídeos, fibras e proteína em menores quantidades, conforme a Tabela 4 ilustra. Raízes com desenvolvimento pleno podem variar em conteúdo de amido de 15 a 33%, dependendo do clima e colheita, sendo que o teor de amido atinge um máximo no final da estação chuvosa. Raízes colhidas fora de época possuem maior teor de água, enquanto que as raízes excessivamente maduras têm alto teor de amido e textura lenhosa, o que dificulta o processo de extração de amido (BREUNINGER; PIYACHOMKWAN; SRIROTH, 2009; CEREDA, 2002).

Tabela 4: Composição da raiz de mandioca

Componentes	(%)
Umidade	59,40
Carboidratos	38,10
Proteínas	0,70
Lipídeos	0,20
Fibras	0,60
Cinzas	1,00

FONTE: BREUNINGER, W. F.; PIYACHOMKWAN, K.; SRIROTH, K. Tapioca/Cassava Starch: Production and use I. In: BEMILLER, J. e WHISTLER, R. (ed). **Starch: Chemistry and Technology**. New York: Elsevier, 2009. 541-568p. (Food Science and Technology International Series).

Apesar da raiz de mandioca ser uma má fonte de proteínas, vitaminas e minerais, ela é uma boa fonte de energia e é utilizada na alimentação básica em muitas regiões. Quando a mandioca é utilizada na dieta humana ou de animais, a sua toxicidade é importante, uma vez que esta pertence ao grupo de plantas cianogenicas, pois apresentam compostos ciânicos e enzimas em concentrações variáveis em várias partes da planta. Quando há a ruptura celular da raiz, as enzimas presentes (linamarase) degradam os compostos cianogênicos liberando o ácido cianídrico (HCN), tóxico, cuja ingestão ou inalação, pode ocasionar dano à

saúde, podendo ocorrer envenenamento. A dose letal é de aproximadamente 10 mg de HCN por kg de peso vivo. As cultivares de mandioca podem ser classificadas de acordo com teor de ácido cianídrico na raiz, em mansas: menos de 50 mg de HCN/kg de raiz fresca sem casca; moderadamente venenosas: 50 a 100 mg de HCN/kg de raiz fresca sem casca; e bravas ou venenosas: acima de 100 mg de HCN/kg de raiz fresca sem casca (BREUNINGER; PIYACHOMKWAN; SRIROTH, 2009; CHISTÉ; COHEN; OLIVEIRA, 2005).

Diversas conseqüências devido a intoxicações crônicas por glicosídeos cianogênicos podem ocorrer, sendo uma das mais graves a neuropatia atáxica tropical (TAN), que envolve o sistema nervoso e é representada por uma mielopatia, atrofia óptica bilateral, surdez bilateral e polineuropatia (CHISTÉ; COHEN; OLIVEIRA, 2005; VILPOUX, 2008).

A maior produção brasileira de amido de mandioca, nos últimos 10 anos foi em 2002 com 667 mil toneladas (Figura 8). O Paraná é o maior produtor nacional de amido, representando 62% do total da produção, com 354 mil toneladas no ano de 2008. Contudo, a Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca (ABAM, 2009), aposta no crescimento do setor e por isso possui um planejamento estratégico visando o aumento da produção nos próximos anos.

A cadeia agroindustrial da mandioca no Brasil vem recebendo maior destaque nos últimos anos. O Brasil, apesar de ser um grande produtor de mandioca, ainda possui a necessidade de progresso em alguns aspectos da estrutura, da organização e dos mecanismos de comercialização neste setor. Apesar de alguns avanços, ainda existem alguns pontos críticos a serem corrigidos para se obter maior produtividade agrícola como a necessidade de cultivares mais produtivas e adaptadas às condições climáticas de cada região, e também, a mecanização do processo (FELIPE et al., 2005).

No Brasil, a produção de amido de mandioca é realizada na grande maioria por indústrias de porte pequeno e médio, sendo cerca de 20.000 unidades e possuem capacidade de processamento de 200 a 400 toneladas de raízes por dia. Já as indústrias de grande porte, em torno de 75 fecularias, são mais modernas e encontram-se nos estados do Paraná e Mato Grosso do Sul (BENINCA, 2008; CEREDA, 2002).

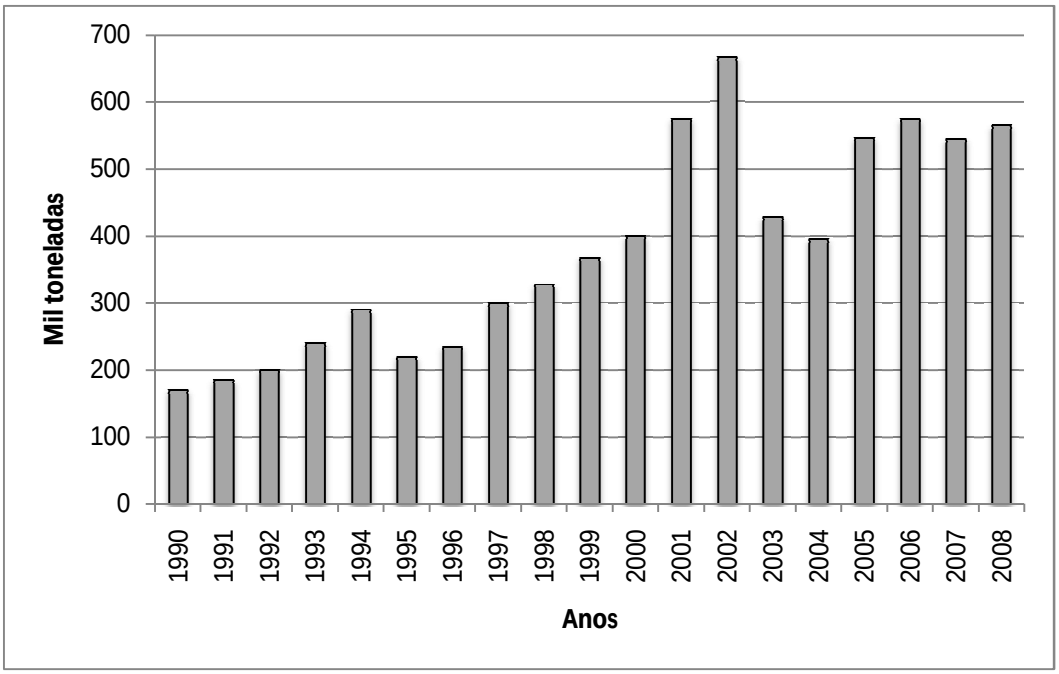

Figura 8: Produção anual de amido de mandioca no Brasil.
Fonte: ABAM - Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca. **Produção.** 2009.

Na indústria de alimentos o amido de mandioca pode ser encontrado em formulações como espessantes, sagu, filme, estabilizantes, polvilhos, xaropes e texturizantes (BREUNINGER; PIYACHOMKWAN; SRIROTH, 2009). Este carboidrato também pode ser utilizado nos mais diversos segmentos do mercado, conforme a Figura 9. Os segmentos que mais utilizaram amido de mandioca no ano de 2008 foram o de produção de papel e papelão, e o de massas e panificação, ambos consumiram 23% cada, representando 46% de consumo do total da produção.

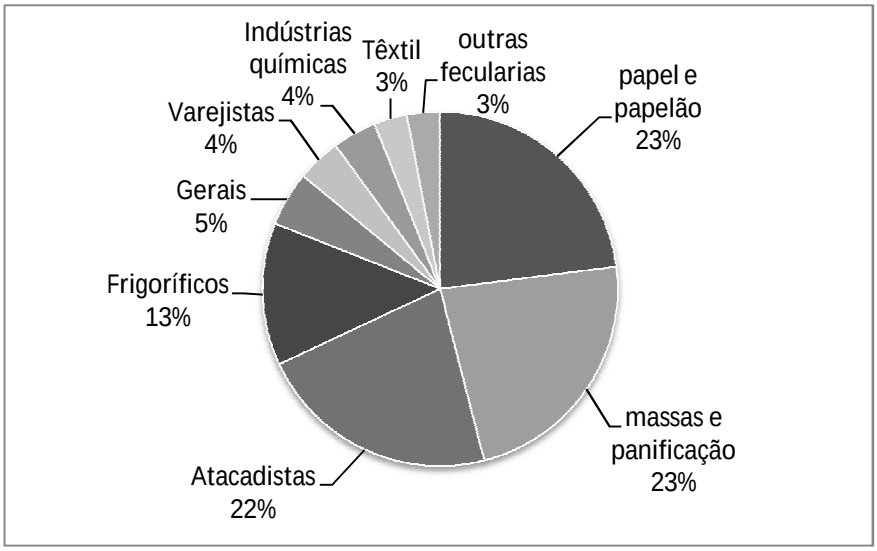

Figura 9: Segmentação do Mercado de Amido de Mandioca - Ano 2008.
Fonte: ABAM - Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca. **Produção.** 2009.

3.2. AMIDOS MODIFICADOS

Denomina-se amido nativo, o amido que é extraído das plantas, sem alteração, ele é muito abundante, possui uma extração economicamente viável e ampla aplicação em diversos setores da indústria, no entanto existem limitações quanto às suas propriedades funcionais o que o tornam inadequado para muitas aplicações em processos industriais modernos (APLEVICZ; DEMIATE, 2007; KARIM; SUFHA; ZAIDUL, 2008; MANINGAT et al., 2009).

Segundo Cereda; Vilpoux e Demiate (2003), existem diferentes formas de classificação das modificações ocasionadas no amido. Umas delas considera as modificações 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.

A produção de amidos modificados é uma alternativa que vem sendo utilizada com o objetivo de superar uma ou mais limitações dos amidos nativos e, assim, promover o aumento da utilidade deste polímero em aplicações industriais (APLEVICZ; DEMIATE, 2007; LACERDA, et al., 2008).

Quando o amido é utilizado como um espessante ou gelificante, por exemplo, forças de cisalhamento e / ou mudanças de temperatura, pH ou salinidade e a presença de outras substâncias podem causar instabilidade de grânulos e moléculas, ocasionando, então, alterações na viscosidade, textura ou sinérese, por exemplo. Outras desvantagens em aplicações industriais dos amidos nativos são a insolubilidade em água fria, a perda do poder de viscosidade e espessamento após o cozimento. Além disso, a retrogradação ocorre após a perda da estrutura ordenada durante a gelatinização do amido, o que resulta em sinérese ou expulsão da água. No entanto, estas deficiências do amido nativo podem ser minimizadas ou corrigidas, por exemplo, através da introdução de pequenas quantidades de grupos iônicos ou hidrofóbicos nas moléculas (HU; CHEN; GAO, 2009; MANINGAT et al., 2009; XIE; LIU; CUI, 2005).

A funcionalidade do amido pode ser modificada através de mudanças nas características físicas, químicas e biotecnológicas. As alterações ocorrem ao nível molecular, com pouca ou nenhuma mudança na aparência superficial do grânulo.

Portanto, a origem botânica do amido, ainda pode ser identificada microscopicamente. Outra finalidade da modificação é a de estabilizar os grânulos de amido durante o processamento e torná-los adequados para utilização em muitos alimentos e aplicações industriais (HU; CHEN; GAO, 2009; XIE; LIU; CUI, 2005). Modificações químicas e bioquímicas são representadas esquematicamente na Figura 10.

O amido pode ser fisicamente modificado para melhorar a solubilidade e mudar o tamanho das partículas. Os métodos de alteração física envolvem o tratamento dos grânulos de amido sob diferentes combinações de temperaturas / umidade, pressão, cisalhamento, e irradiação. A modificação física também inclui atrito mecânico para alterar o tamanho físico dos grânulos de amido (MURPHY, 2000; XIE; LIU; CUI, 2005).

O amido também pode ser modificado por métodos químicos, dos quais os mais comuns são por tratamento ácido, *cross-linking*, oxidação, e substituição, incluindo a esterificação e eterificação (HU; CHEN; GAO, 2009; KARIM; SUFHA; ZAIDUL, 2008; XIE; LIU; CUI, 2005).

De acordo com Xie, Liu e Cui (2005), o desenvolvimento da biotecnologia proporciona outro meio de modificação do amido, onde alterações são ocasionadas durante o crescimento da planta tal como a redução da atividade enzimática. As modificações na atuação das enzimas relacionadas com a formação do amido podem gerar amidos com quantidades diferentes de amilose, amilopectina e fósforo; e esses desarranjos trazem ao amido outras funcionalidades diferentes do amido nativo. No entanto amidos modificados podem ser encontrados naturalmente devido a mutações.

O consumo dos amidos modificados produzidos no Brasil pela indústria de alimentos é baixo, cerca de 10%, sem considerar o polvilho azedo e os amidos hidrolisados (maltodextrinas, maltose e glicose). Tal fato pode ser explicado devido ao mercado de amidos modificados para uso em alimentos ser pouco desenvolvido no Brasil, por falta de conhecimento dos consumidores e baixo interesse das empresas produtoras (CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003). O cinco amidos modificados mais comercializados (milho ceroso, mandioca, batata, milho e trigo) são utilizados para melhorar propriedades reológicas, processamento e armazenamento (MANINGAT et al., 2009).

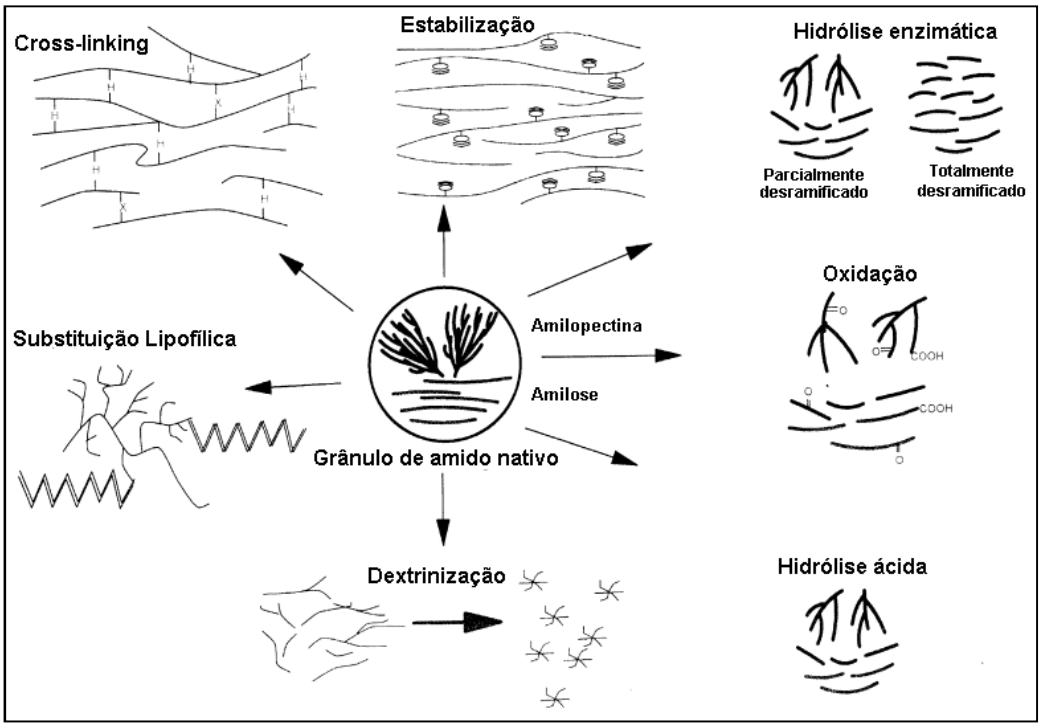

Figura 10: Modificações químicas e bioquímicas de amido.
Fonte: MURPHY, P. Starch. In: PHILLIPS, G. O. e WILLIAMS, P. A. (ed). **Handbook of Hydrocolloids**. Boca Raton: CRC Press, 2000. 41-66p.

3.2.1. Amidos Modificados por Tratamento Oxidativo

A origem do amido para oxidação pode variar entre milho, sorgo, batata, arroz, trigo e mandioca. Um grande volume de amidos oxidados é produzido a partir do amido de mandioca e suas propriedades são influenciadas pelas condições do processo de oxidação. O amido oxidado possui solubilidade em água, capacidade de formação de pastas transparentes, de viscosidade relativamente baixa e reduzida habilidade retrogradativa, e, também forma soluções coloidais com boa estabilidade. A presença de sacarídeos no sistema pode influenciar nas propriedades reológicas dos géis de amido oxidado (SIKORA et al., 2004; SRIROTH et al., 2002;TAKIZAWA, 2004).

Na produção de alimentos, amidos oxidados são empregados em leites fermentados, sobremesas cremosas, molhos para salada, catchups, alimentos enlatados e concentrados. Amido oxidado também pode ser utilizado como substituto da goma arábica na microencapsulação de aromas (SIKORA et al., 2004). Os amidos oxidados também possuem outras aplicações em alimentos como as de melhorador em panificação, cobertura para prevenir secagem de alimentos e melhorar a aparência como substituto de ágar na produção de doces pastosos de

frutas como um espessante, como um agente inibidor da incrustação em trocadores de calor, na preparação de biscoitos e na formação de filmes (CHATFOPADHYAY; SINGHAL; KULKARNI, 1997; MATSUGUMA, 2006).

O processo de oxidação do amido resulta na transformação de alguns grupamentos hidroxilas da unidade glucopiranosil. Na oxidação, os anéis de glicose são abertos, gerando grupos carboxílicos (COOH) e carbonílicos (C=O), enquanto ocorre a despolimerização (WURZBURG, 1989), conforme ilustrado na Figura 11.

Grupos carbonila, aldeído ou cetona podem ser gerados dependendo do agente oxidante e das condições da reação de oxidação. A importância de cada tipo de reação varia em termos das propriedades do produto final. No produto oxidado predominam um número maior de grupos hidroxila nos carbonos 2, 3 e 6 (C-2, C-3 e C-6), se comparados aos carbonos 1 e 4 (C-1 e C-4), desta forma assume-se que a oxidação ocorre de forma aleatória (PEREIRA, 2008; MURPHY, 2000; WURZBURG, 1989).

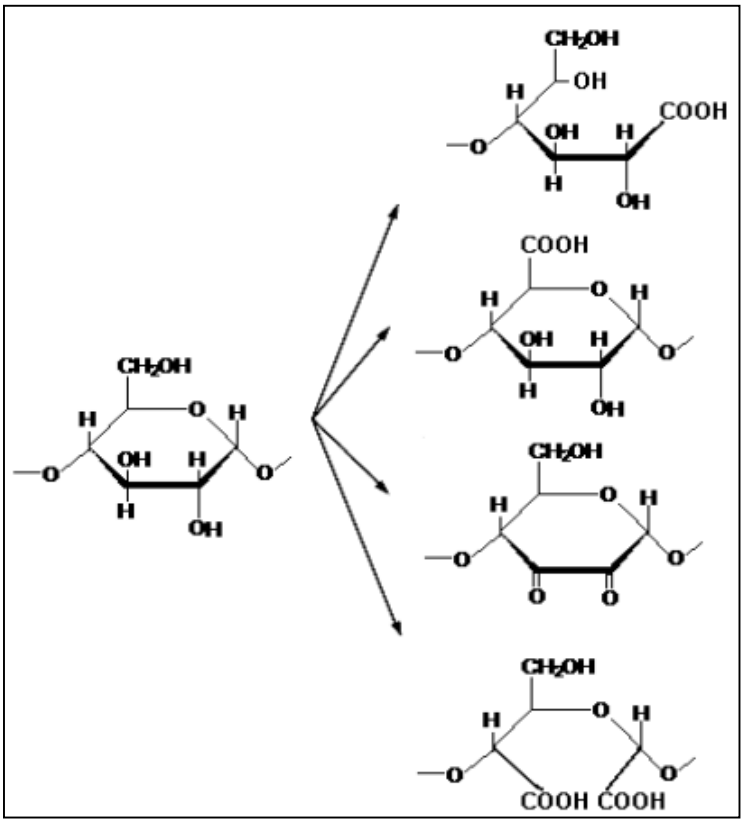

Figura 11: Representação das principais reações que correm durante a oxidação.
Fonte: WURZBURG, O.B. **Modified Starches: Properties and Uses**. Boca Raton: CRC Press, 1989. 277p.

A intensidade do tratamento pode ser indicada pelo número de grupos carboxilas e carbonilas originados pela oxidação do amido. Há relatos de que primeiramente os grupos hidroxila dos carbonos C-2, C-3 e C-6 são oxidados (MATSUGUMA, 2006; WURZBURG, 1989).

Diversos métodos podem ser empregados para promover a oxidação de amido incluindo o uso de peróxido de hidrogênio, ar, oxigênio, ozônio, permanganato e dióxido de nitrogênio como agentes oxidantes. Durante o processo de oxidação algumas variáveis da reação devem ser observadas, como temperatura, pH, concentração de reagentes e de amido, sais inorgânicos e a formação de produtos (CHATFOPADHYAY; SINGHAL; KULKARNI, 1997; GARCIA-ALONSO et al., 1999; LAWAL et al., 2005; SANCHEZ-RIVERA et al., 2005).

Segundo Aplevicz (2006), o peróxido de hidrogênio possui aplicações no processamento de alimentos, tais como branqueador em farinha de trigo, açúcar, óleos, ovos, agente antimicrobiano em alimentos e esterilizante em embalagens.

A *Joint FAO/ WHO Expert Committee on Food Additives* (JECFA) analisou a toxicidade do peróxido de hidrogênio e concluiu que a ingestão de uma pequena quantidade de peróxido de hidrogênio não ocasionaria implicações tóxicas, uma vez que a enzima catalase das células intestinais promoveria a rápida decomposição química da substância. Assegurou, também, que a ingestão de soluções com 3% de peróxido de hidrogênio normalmente não resultaram em alto grau toxidade, no entanto podem provocar vômitos, irritações leves das mucosas e queimaduras na boca, garganta, esôfago e estômago. Quando há a ingestão de soluções em concentrações maiores que 10% de peróxido de hidrogênio podem ocorrer queimaduras nas membranas e mucosa intestinal. A mesma instituição relata que o peróxido de hidrogênio pode ser instável quando colocado em contato com alguns tipos de alimentos e também após o cozimento destes.

Segundo Dias (2001) a oxidação do amido com peróxido de hidrogênio tem sido fonte de pesquisas em virtude da complexidade das reações frente às modificações ocorridas no meio e no substrato. Em sua revisão são representados alguns mecanismos da reação de oxidação de amido com peróxido de hidrogênio. 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.

3.3. PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE

3.3.1. Análise térmica

Por definição, a análise térmica é um termo que compreende um grupo de técnicas que permitem monitorar uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, em função do tempo ou temperatura, sob uma atmosfera específica e uma programação controlada de temperatura (IONASHIRO, 2005; WENDLANT, 1986).

Nas últimas duas décadas houve uma crescente difusão dos métodos térmicos, que possuem uma ampla utilização em investigações científicas, principalmente em pesquisas que estudam o fenômeno do tratamento térmico em alimentos, em particular o estudo do comportamento de amidos (BENINCA, 2008; SCHINITZLER et al., 2004).

3.3.1.1. Termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG)

Termogravimetria é uma técnica na qual há o registro contínuo da variação de massa de uma substância, colocada em uma atmosfera controlada, em função da temperatura (aquecimento ou resfriamento) ou do tempo, enquanto esta substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (BENINCA, 2008; IONASHIRO, 2005; SKOOG et al., 2001, WENDLANT, 1986).

O registro desta análise é a curva termogravimétrica ou curva TG, conforme ilustrado na Figura 12. A curva TG fornece graficamente degraus correspondentes às variações de massa em função do tempo e/ou temperatura e, através da curva é possível obter informações quanto a estequiometria, estabilidade térmica, composição, estabilidade de compostos intermediários e composição do produto final (IONASHIRO, 2005; WENDLANT, 1986).

A termogravimetria derivada (DTG) é um recurso matemático obtido através da derivada primeira da curva TG em função do tempo ou da temperatura. O registro é a curva termogravimétrica derivada ou curva DTG (Figura 12). Na curva DTG, os

degraus da curva TG são correspondidos por picos que delimitam áreas proporcionais a perda de massa naquele evento térmico (WENDLANT, 1986).

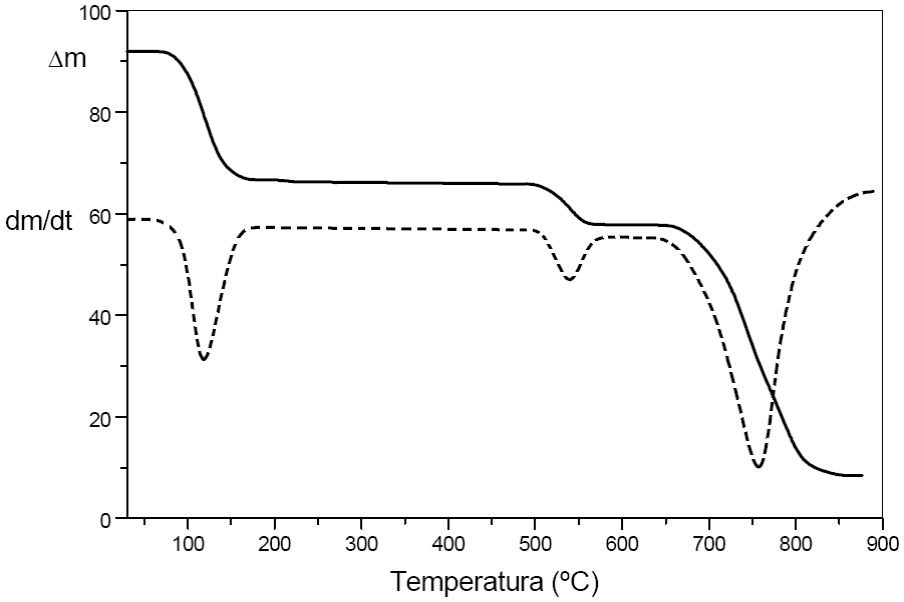

Figura 12: Representação das curvas TG (—) e DTG(---).
Fonte: IONASHIRO, M.; **Fundamentos de Termogravimetria e Análise Térmica Diferenial / Calorimetria Exploratória Diferencial**. 1. ed. São Paulo: Giz, 2005. 80p.

Os resultados de variação de massa (Δm) expressos pela curva DTG são visualmente mais compreensíveis do que os demonstrados pela curva TG, uma vez que as inflexões da TG são realçadas na curva DTG, possibilitando, assim, uma maior exatidão na determinação das temperaturas correspondentes aos eventos térmicos (LACERDA, 2006).

O equipamento utilizado na termogravimetria é composto por uma termobalança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás para o controle da atmosfera e um microprocessador para o controle do instrumento, aquisição e visualização dos dados (SKOOG et al., 2001).

A termobalança é um instrumento que permite medidas contínuas da massa da amostra em função da temperatura à medida em que esta é aquecida ou resfriada. Os componentes fundamentais das termobalanças modernas são: balança registradora, forno, suporte de amostra e sensor de temperatura, programador da temperatura do forno, sistema registrador e controle da atmosfera do forno (IONASHIRO, 2005; LACERDA, 2006).

Existe uma extensa variedade de fornos que são oferecidos pelos fabricantes, cada forno opera em uma faixa específica de temperatura que pode

compreender de -170 a 2800 ºC. A faixa de temperatura em que o forno irá atuar durante a análise é determinada pelos materiais constituintes do aquecimento, demais componentes e da amostra (BENINCA, 2008; WENDHAUSEN, 2002).

3.3.1.2. Analise térmica diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica na qual há a medição contínua e simultânea da diferença de temperatura entre a amostra e a referência quando estas são submetidas à mesma programação de aquecimento ou resfriamento em um forno (IONASHIRO, 2005).

As medidas de temperatura obtidas na DTA são diferenciais, pois expressam a diferença entre a temperatura da referência termicamente inerte Tr, e a amostra em estudo Ta, sendo assim ($\Delta T = Tr - Ta$). A referência pode ser alumina em pó, ou simplesmente a cápsula vazia (IONASHIRO, 2005; WENDHAUSEN, 2002).

O registro desta análise é a curva DTA (Figura 13) na forma de picos e, graficamente, apresenta a temperatura ou o tempo na abscissa, e µV ou variação de temperatura na ordenada. A curva DTA permite avaliar as variações entálpicas e mudanças na amostra tais como fusão, solidificação e cristalização (WENDHAUSEN, 2002).

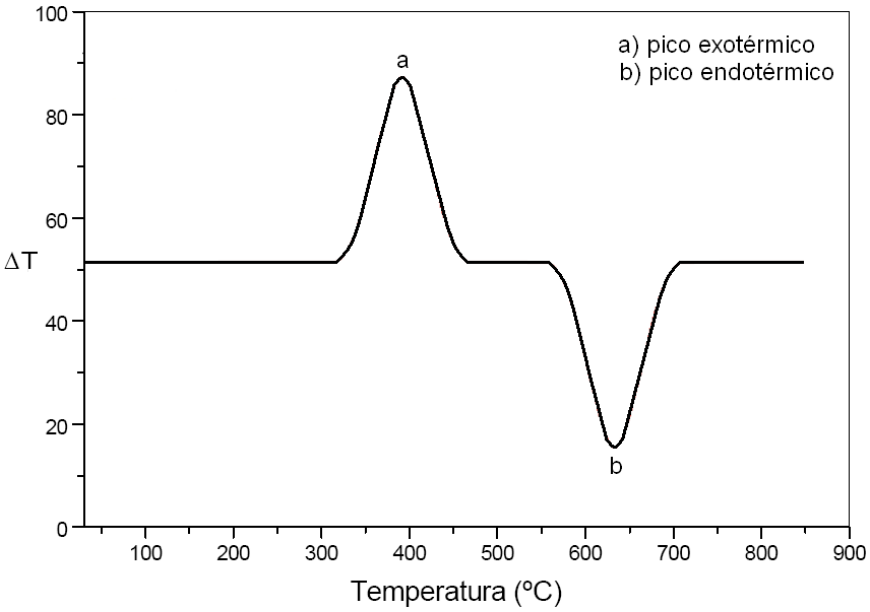

Figura 13: Representação da curva DTA (—).
Fonte: IONASHIRO, M.; **Fundamentos de Termogravimetria e Análise Térmica Diferenial / Calorimetria Exploratória Diferencial**. 1. ed. São Paulo: Giz, 2005. 80p.

3.3.1.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Calorimetria exploratória diferencial (DSC) é a técnica na qual a diferença de energia fornecida à amostra e a um material referência é registrada, em função da temperatura enquanto a substância e o material referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura (IONASHIRO, 2005; WENDLANT, 1986).

A curva DSC (Figura 14) obtida é o registro do fluxo de calor dH/dt em µcal s^{-1} como função da temperatura, onde a área dos picos tem caráter quantitativo de energia, uma vez que os dados são obtidos em um calorímetro sem perda de energia para o ambiente, o que diferencia a curva DSC da DTA (WENDLANT, 1986).

A técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) é utilizada para verificar fenômenos como a organização das cadeias de polissacarídeos dos grânulos de amido em presença de água e determinação da entalpia de gelatinização de amidos (ALTAY; GUNASEKARAN, 2006; BENINCA, 2008).

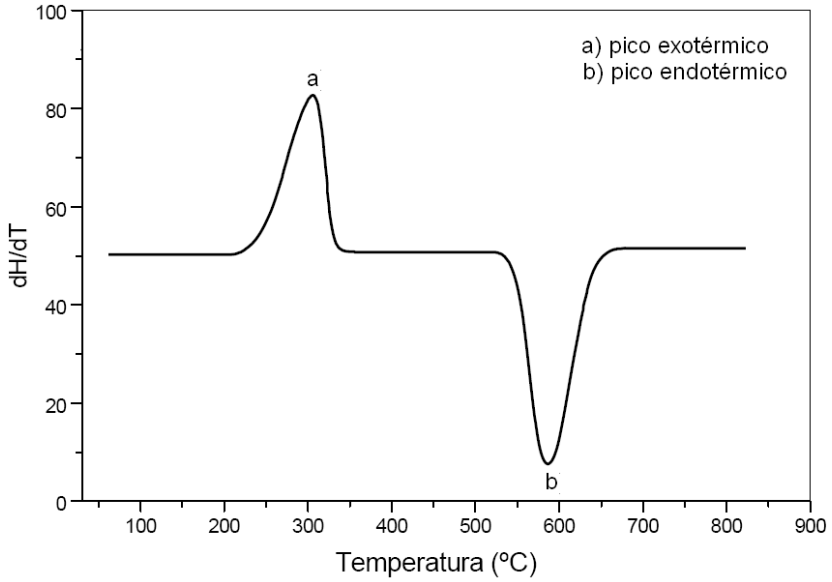

Figura 14: Representação da curva DSC (—).
Fonte: IONASHIRO, M.; **Fundamentos de Termogravimetria e Análise Térmica Diferenial / Calorimetria Exploratória Diferencial**. 1. ed. São Paulo: Giz, 2005. 80p.

Para a medida da entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}), expressa em joules por grama de amido seco, as temperaturas de inicio - *onset* (T_0), de pico (Tp), e final (Tf) são determinadas como ilustrado na Figura 15. T_0 é a temperatura em que a linha tangencial do lado de uma temperatura mais baixa do pico se cruza com a linha de base; Tp é a temperatura na ponta do pico, e Tf é a temperatura em que a linha

tangencial do lado da temperatura alta do pico se cruza com a linha de base. A ΔH_{gel} é a área sob o pico limitado pela linha de base no gráfico (ALTAY; GUNASEKARAN, 2006).

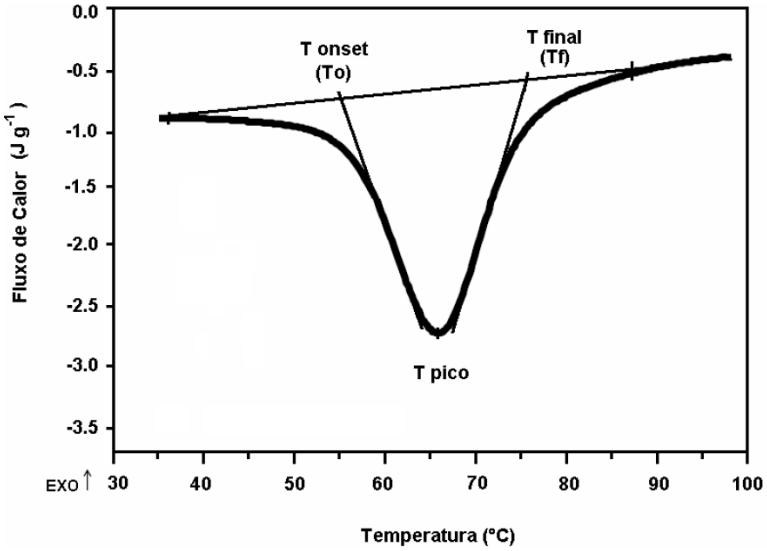

Figura 15: Representação esquemática das temperaturas de transição (T_0: temperatura inicial – *on set;* Tp: temperatura de pico e Tf: temperatura final).
Fonte: ALTAY, F.; GUNASEKARAN, S. Influence of Drying Temperature, Water Content, and Heating Rate on Gelatinization of Corn Starches. **Journal of Agricultual and Food Chemistry,** v. 54, n. 12, p. 4235-4245, 2006.

3.3.2. Difratometria de Raios X

Para a caracterização de materiais existem diversas técnicas, no entanto, para a determinação das fases cristalinas a técnica de difração de raios X é a mais indicada. Isto devido ao fato de que nos cristais, os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Os raios X são difratados por um cristal porque os elétrons dos seus átomos absorvem a radiação e então servem como fontes secundárias que reemitem radiações em todas as direções (ALBERS et al., 2002; PADILHA; AMBROSIO, 2004).

Os grânulos de amido são formados por longas cadeias de polissacarídeos que se agregam por meio de pontes de hidrogênio, resultando em cristalinidade devido a amilopectina. Com base na cristalinidade, o amido pode ser classificado em formas A, B, C e V através da difratometria de raios X (SALGADO et al., 2005).

3.3.3. Microscopia óptica

A microscopia é uma ferramenta importante na caracterização de grânulos de amido e tem sido muito utilizada em pesquisas na área de amido, principalmente em estudos relacionados à forma e tamanho de grânulos, alterações químicas ou físicas, controle de qualidade de produtos e usos potenciais de amidos (BENINCA, 2008; LACERDA, 2008; LEONEL, 2007).

A escolha da técnica e do microscópio para uma visualização de alta resolução da estrutura dos grânulos de amido é condicionada ao tipo de informação desejada, ou seja, se o estudo será sobre a superfície ou estrutura interna dos grânulos (LEONEL, 2007).

Atualmente a análise de imagem vem sendo realizada por um conjunto de equipamentos que unem o microscópio óptico ao computador e apresentam como princípio a separação de imagens dentro de áreas pretas e brancas contra um segundo plano. Esta tecnologia proporciona a possibilidade das imagens geradas no microscópio serem avaliadas com maior precisão (LEONEL, 2007).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAL

O amido de mandioca comercial da marca Pinduca (Lote 0014, validade: 08/04/09) foi adquirido no comércio local e a outra amostra de amido de mandioca foi extraída no laboratório de Raízes e Tubérculos do Curso de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

As soluções utilizadas para a modificação e controle foram preparadas e padronizadas com os seguintes reagentes de grau analítico: ácido sulfúrico P.A. (Biotec), dicromato de potássio P.A. (Dinâmica), iodeto de potássio P.A. (Biotec), Perhydrol 30% (Merck), tiossulfato de sódio P.A. (Dinâmica).

4.2. MÉTODOS

A Figura 16 apresenta um esquema geral do estudo, no qual são ilustradas a origem do material, preparo das amostras e as análises realizadas dentro de cada tratamento.

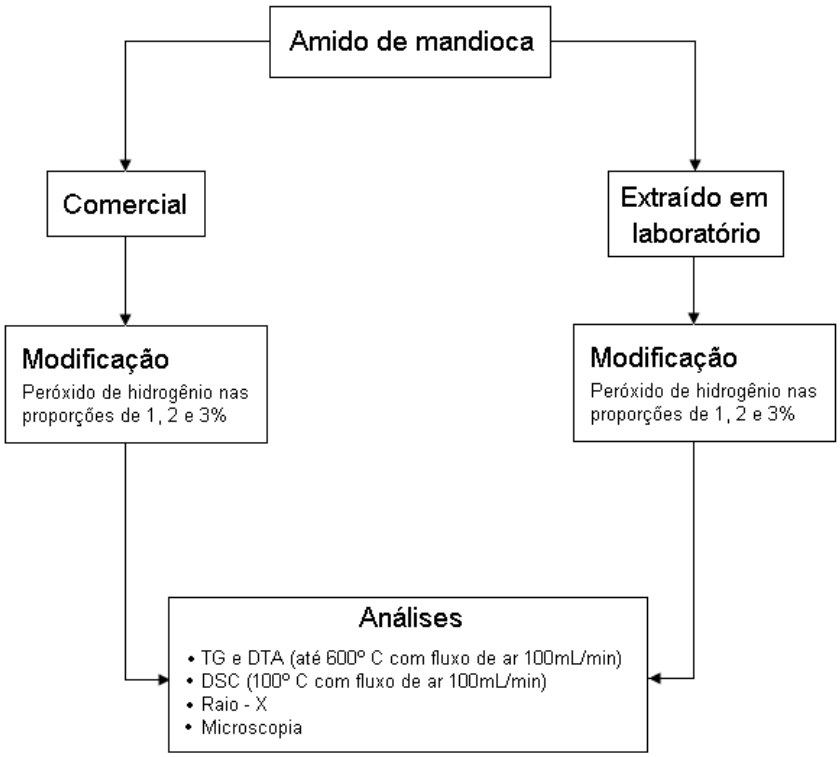

Figura 16: Esquema geral do estudo.

4.2.1. Extração do Amido

A extração do amido das raízes de mandioca foi realizada segundo o método descrito por Sarmento (1997), conforme a Figura 17.

As raízes de mandioca foram lavadas para a remoção de terra e em seguida descascadas manualmente. As fatias foram trituradas em liquidificador por dois minutos na proporção mandioca: água de 1:2, formando uma massa, que, então, foi passada em uma peneira de 60 mesh e lavada com água corrente para a retirada de amido livre do bagaço. Logo após, o bagaço, passou por uma segunda extração em liquidificador por dois minutos na proporção mandioca: água de 1:1. O material obtido foi peneirado e o bagaço descartado.

O leite de amido obtido foi disposto em bandejas plásticas para decantação por aproximadamente 2 horas. A água sobrenadante foi removida do decantado e este novamente lavado e decantado. A secagem do amido ocorreu em uma estufa com circulação de ar a temperatura de aproximadamente de 35 ºC, para que não houvesse a gelatinização. Após seco, o amido, foi acondicionado em frasco plástico e mantido em dessecador.

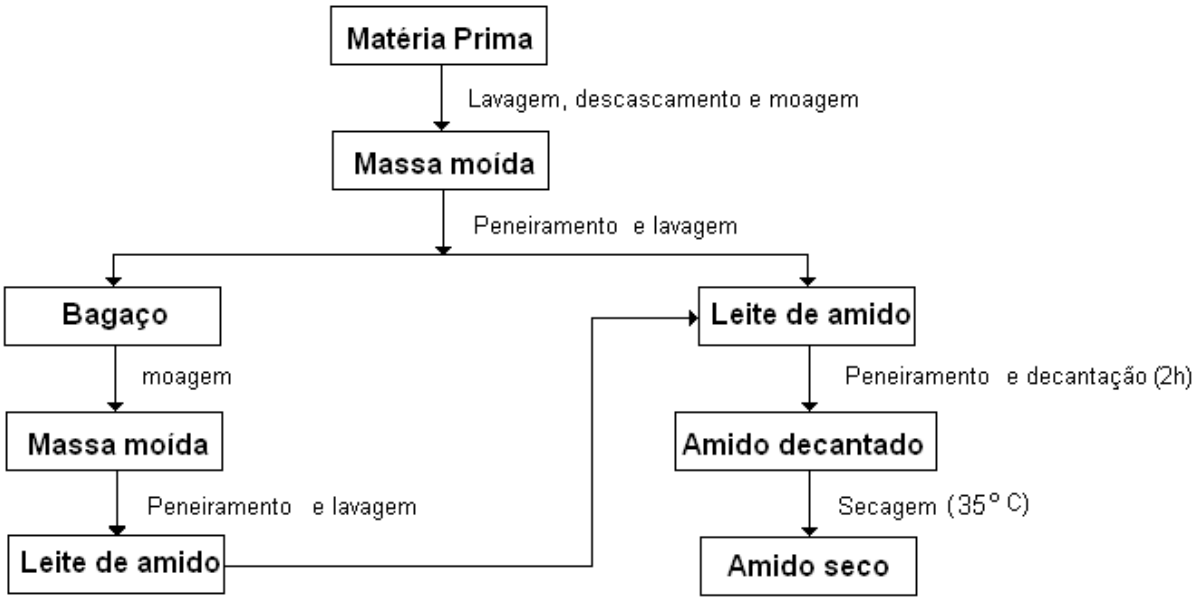

Figura 17: Extração do amido das raízes de mandioca.

4.2.2. Modificação do Amido por Tratamento Oxidativo com Peróxido de Hidrogênio

Os amidos comerciais e extraídos em laboratório foram modificados por tratamento oxidativo com H_2O_2 e receberam os mesmos tratamentos com soluções a 1, 2 ou 3%, contendo ou não o catalisador $FeSO_4$ (0,01%).

Primeiramente foram preparadas as soluções de H_2O_2, a partir de Peridrol 30%, nas concentrações de 1, 2 e 3%. As soluções foram padronizadas por tiossulfatometria de acordo com Mendham et al. (2002). Após a padronização, metade do volume de cada solução recebeu a adição do catalisador $FeSO_4$. As soluções foram armazenadas em vidro âmbar e mantidas em geladeira até a utilização.

Para a modificação, cerca 10 g de amido foram adicionadas a 50 mL da solução de H_2O_2 em um béquer de vidro. Logo após, a suspensão foi mantida sob agitação em um agitador por 15 minutos a temperatura ambiente. Em seguida, a suspensão, foi filtrada em papel qualitativo Whatman nº 2, com auxílio de bomba de vácuo (–490 mmHg) e lavada com água deionizada para remover o excesso do reagente. Para a confirmação da retirada do excesso H_2O_2 uma solução de $KMnO_4$ foi utilizada no teste da água de filtragem (a solução $KMnO_4$ possui cor rósea e em presença se H_2O_2 é amarela). Para as amostras em que foi utilizado o $FeSO_4$ como catalisador, foi testada a presença de Fe^{3+} com KSCN na água de filtragem. Após estes procedimentos, e não havendo mais interferentes (H_2O_2 e Fe^{3+}), as amostras foram secas em temperatura ambiente e mantidas em dessecador até massa constante.

4.2.3. Microscopia Óptica

Cada amostra foi disposta em uma lâmina de vidro e imersa em água destilada. Em seguida, foram feitas as observações dos grânulos a um aumento de 100 e 400 vezes. As amostras foram observadas em lupa estereoscópica (OLYMPUS modelo SZX), com o captador de imagens (MEDIA CIBERNETICS modelo COOL SNAP PRO COLOR) e foram identificadas e dotadas de escala com o programa IMAGE PRO PLUS.

4.2.4. Difratometria de Raios X

As amostras foram analisadas no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho (UNESP - Campus Araraquara). Com o intuito de caracterizar os grânulos de amido, nativos e modificados, cada amostra foi depositada sobre um suporte de vidro próprio do equipamento e exposta a radiação $Cu_{k\alpha}$, (comprimento de onda de 1.542 Å) submetida a 20 kV, corrente de 20 mA de $\lambda = 1{,}78897 \times 10^{-1}$ nm, no difratômetro Siemens MOD. D-500, a um tempo de varredura de 0.5° min^{-1} na geometria Bragg-Brentano de $5 < \theta < 40$. As curvas de difração por raios X de todas as amostras sofreram aplicação de *'smoothing'* de 20 para diminuir os ruídos instrumentais.

4.2.5. Analise Térmica

Os equipamentos utilizados foram o TA 60 e DSC 60 — ambos SHIMADZU e foram calibrados seguindo as normas do fabricante. As amostras foram mantidas em dessecador até serem pesadas e acondicionadas em micro-cadinhos pré-tarados na balança. Os equipamentos estavam dotados de cadinho de referência (vazio e idêntico ao da amostra) e o programa TA 60 (SHIMADZU) foi utilizado para obtenção dos valores observados nas curvas.

A termogravimetria (TG) foi realizada nas seguintes condições: massa da amostra de aproximadamente 2,5 mg; atmosfera de ar sintético a uma vazão de 100 mL min^{-1}; razão de aquecimento de 10 °C min^{-1}, de 30 °C a 600 °C. Para remoção de impurezas, os cadinhos de α-Al_2O_3 utilizados foram mergulhados em acido nítrico e lavados, posteriormente foram levados a chama oxidante do bico de Bunsen até completa evaporação.

Cada amostra levada a análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi misturada a água (proporção amido: água de 1:4), deixada em repouso por 25 minutos para intumescimento dos grânulos de amido. Com e objetivo de obter a entalpia de gelatinização das amostras, as curvas DSC foram realizadas nas seguintes condições: massa da amostra aproximadamente de 2,0 mg de amido; 8 µL de água destilada; atmosfera de ar sintético a uma vazão de 100 mL min^{-1}; razão de aquecimento de 3 °C min^{-1}, para a faixa de temperatura de 35 °C a 100 °C; cadinhos de alumínio selado.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ANÁLISE TÉRMICA

5.1.1. Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

As amostras de amido de mandioca nativo, tanto extraído em laboratório quanto comercial, sofreram tratamentos de modificação com H_2O_2 em diferentes concentrações com e sem a adição do catalisador $FeSO_4$.

As curvas TG e DTA das amostras em estudo ilustram as perdas de massa das amostras em três etapas, a primeira referente à desidratação seguida por sucessivas reações de decomposição e a diferença de temperatura entre a amostra e a referência (DTA).

De acordo com Agarwall e Dollimore (1998), quando o amido sofre tratamento térmico e a temperatura aplicada excede os 300 ºC, geralmente, há a despolimerização de suas cadeias. O amido, então, passa por uma série de modificações irreversíveis, primeiramente, ocorre a alteração estrutural do polímero e a formação de produtos solúveis em água, pirodextrinas. Em temperaturas mais elevadas a despolimerização das macromoléculas induz a formação de levoluglucosana, furfural, compostos de baixo peso molecular voláteis e produtos carbonáceos.

5.1.1.1. Amostras de Amido de Mandioca Nativo e Modificado com H_2O_2 sem Adição do Catalisador $FeSO_4$

As curvas TG e DTA das amostras de amido de mandioca nativo extraído em laboratório e modificados pela ação de H_2O_2 (1, 2 e 3%) sem a adição do catalisador estão ilustradas nas Figuras 18 a 21.

A Figura 18 mostra as curvas TG e DTA da amostra de amido de mandioca nativo extraído em laboratório. A primeira perda de massa demonstrada na curva TG da amostra *a* ocorre desde a temperatura ambiente até 105ºC, correspondendo a 8,0% de perda de massa devido à desidratação que pode ser melhor observada na endoterma da curva DTA (T_p igual a 70°C). O segundo evento de perda de massa ocorre de 250 a 428°C e equivale a 76,0%; a curva DTA apresenta enentos

consecutivos sendo um pico endotérmico a 304°C seguido por outro exotérmico a 352°C. A terceira perda ocorre de 428 a 513°C com 14,9 % de perda de massa e a curva DTA mostra um pico exotérmico a 506°C.

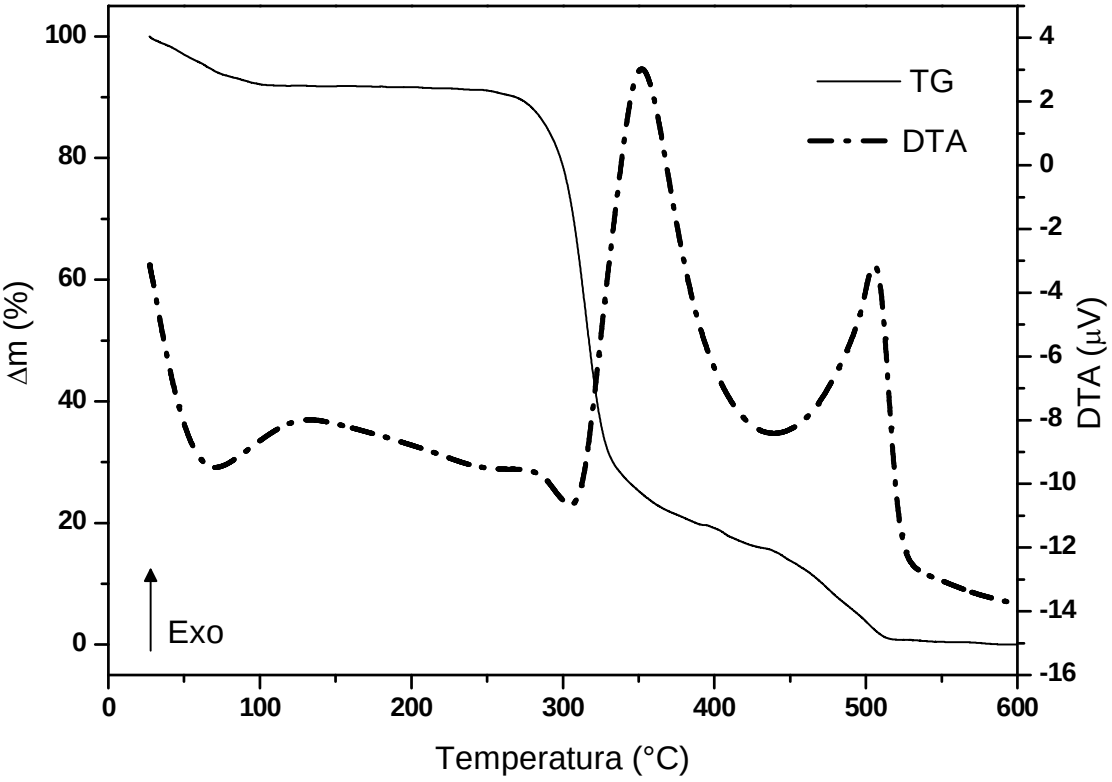

Figura 18: Curvas TG e DTA do amido de mandioca nativo extraído em laboratório (a).

A Figura 19 expõe as curvas TG e DTA da amostra de amido de mandioca extraído em laboratório e modificado com H_2O_2 na concentração de 1%. A curva TG mostra a primeira perda de massa de 7,8% na faixa de temperatura de 30 a 103ºC, neste evento há remoção de água que é evidenciada na curva DTA cuja temperatura do pico endotérmico é de 70°C. A segunda perda se dá de 260 a 395°C com 74,8% de variação de massa. A curva DTA do segundo evento apresenta um pico endotérmico a 308°C e um exotérmico a 363°C. O segundo evento de decomposição é caracterizado pela perda de massa de 15,6%, no intervalo de temperatura de 395 a 545°C e a curva DTA correspondente traz uma exoterma com início em 462°C e térmico em 566ºC.

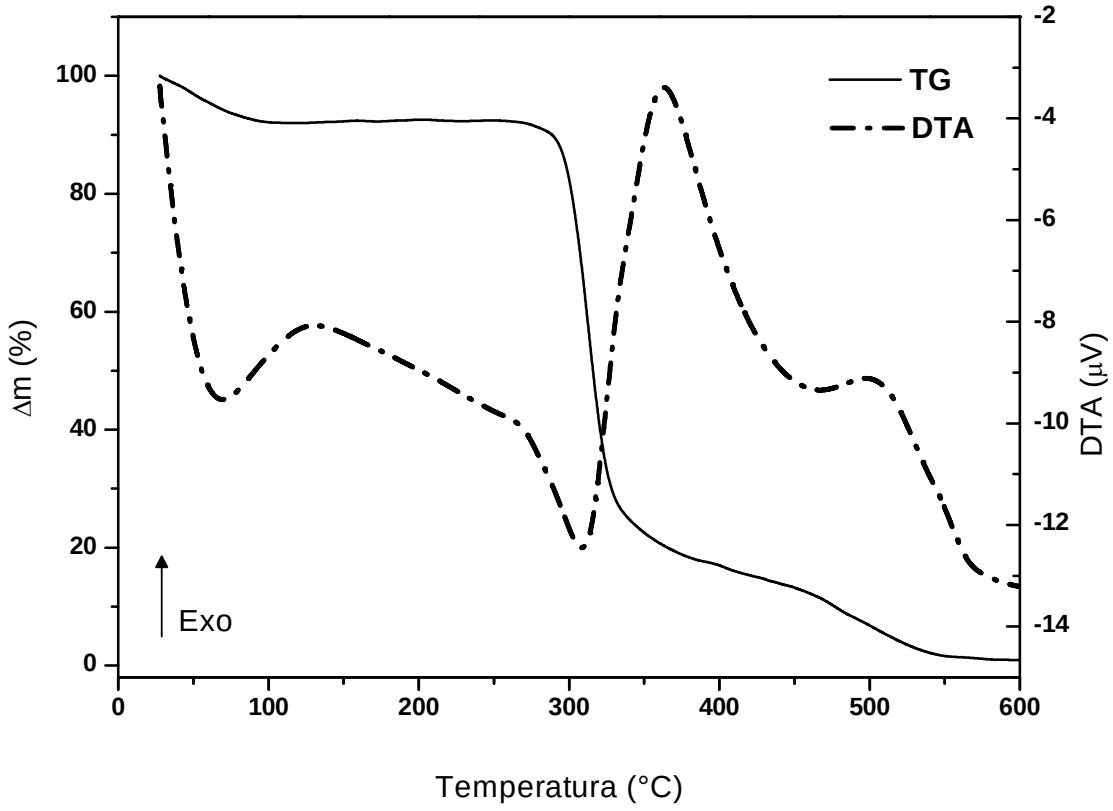

Figura 19: Curvas TG e DTA do amido de mandioca extraído em laboratório e modificado com H_2O_2 na concentração de 1% (b).

As curvas TG e DTA da amostra de amido de mandioca extraído em laboratório e modificado com H_2O_2 na concentração de 2% estão expostas na Figura 20. A curva TG mostra em seu primeiro patamar uma perda de massa que ocorre desde a temperatura ambiente até 102ºC, correspondendo a 7,0% de perda em relação à massa inicial e caracterizando desidratação associado ao evento endotérmico da curva DTA (T_p igual a 70 °C). A segunda perda é de 75,0% e ocorre de 261 a 408°C; a curva DTA apresenta reações consecutivas com um pico endotérmico a 308°C seguido por outro exotérmico a 357°C. A terceira perda ocorre de 408 a 554°C com 15,4% de perda de massa; na curva DTA correspondente há uma exoterma que inicia em 466°C e termina em 535°C.

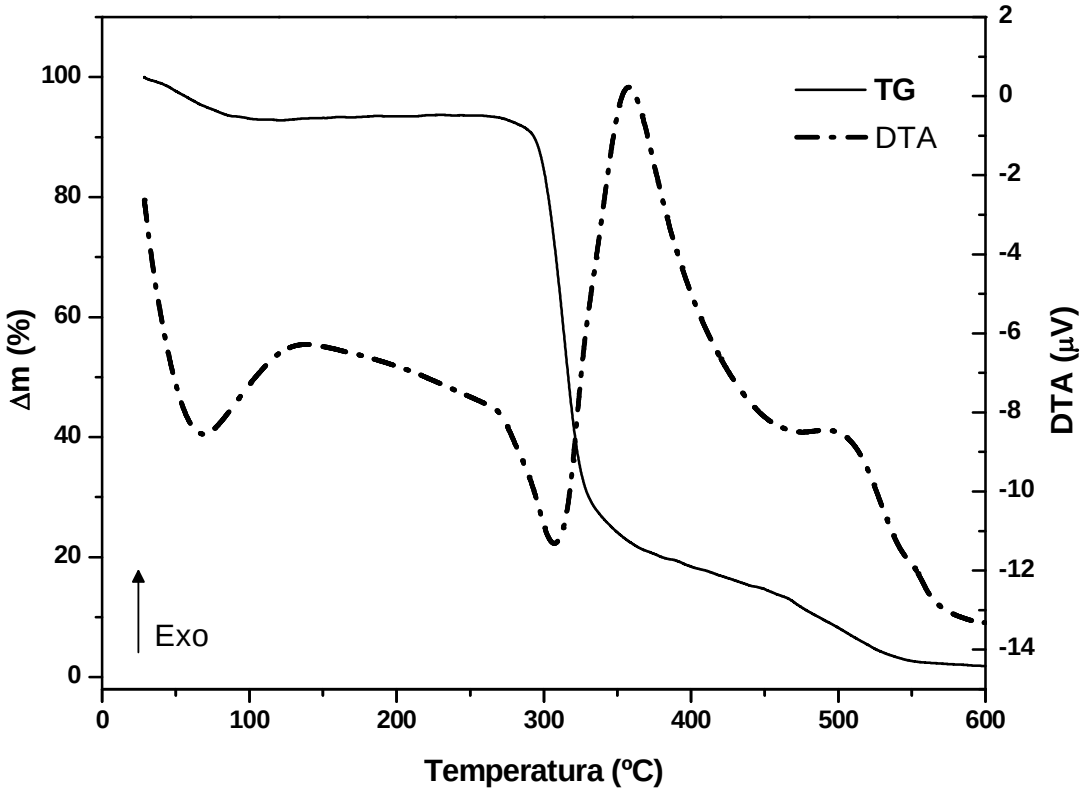

Figura 20: Curvas TG e DTA do amido de mandioca extraído em laboratório e modificado com H_2O_2 na concentração 2% (c).

Na Figura 21 são mostradas as curvas TG e DTA da amostra de amido de mandioca extraído em laboratório e modificado com H_2O_2 na concentração de 3%. A primeira perda de massa pode ser observada na curva TG ocorrendo desde a temperatura ambiente até 100ºC, correspondendo a 7,0% de perda de massa evidenciando desidratação que pode ser observada na endoterma da curva DTA (T_p igual a 70 °C). O primeiro evento de decomposição ocorre na faixa de temperatura de 261 a 402 °C, com perda de massa de 77,3% e a curva DTA apresenta reações sucessivas com um pico endotérmico a 308 °C seguido por outro pico exotérmico a 360 °C. O segundo evento de decomposição ocorre de 402 a 547 °C, com 15,1% de perda de massa e a curva DTA correspondente evidencia uma exoterma com inicio em 469°C e final em 546°C.

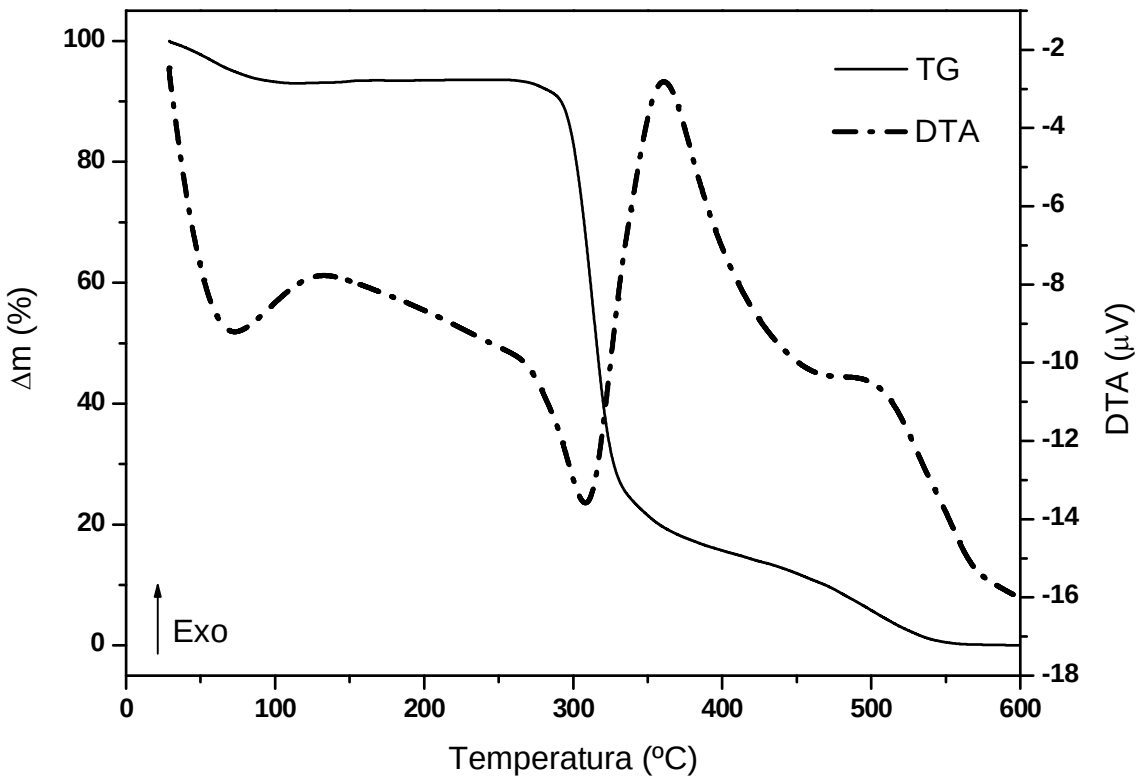

Figura 21: Curvas TG e DTA do amido de mandioca extraído em laboratório e modificado com H_2O_2 na concentração de 3% (d).

Para os amidos oxidados extraídos em laboratório as temperaturas de decomposição térmica T_2 e T_3 aumentam de acordo com o aumento da concentração de peróxido utilizado na modificação, assim como, a massa perdida na decomposição (Δm_2). A perda de massa aumenta devido a oxidação promover alterações na estrutura do amido, quanto mais oxidado o amido mais suas cadeias estão danificadas e mais fácil é a sua decomposição. No entanto, e Δm_3 diminui com o aumento da oxidação, e a T_3 inicial da amostra *c* aumentou 6 °C a mais do que a amostra mais oxidada, tal fato pode ser explicado devido a ação do agente oxidante ocorrer de forma aleatória nos grânulos e amido (MURPHY, 2000).

As curvas TG e DTA das amostras de amido de mandioca comercial nativo e amidos modificados pela ação de H_2O_2 (1, 2 e 3%) sem a adição do catalisador estão ilustradas nas Figuras 22 a 25.

As curvas TG e DTA da Figura 22 se referem a amostra de amido de mandioca nativo comercial. A curva TG apresenta a primeira perda de massa de 6,0% a partir da temperatura ambiente até 106ºC; tal evento caracteriza a desidratação do amido que pode ser observada através do pico endotérmico de 70°C da curva DTA. A subseqüente perda de massa corresponde a 83% e ocorre de 260 a 439°C e seu pico endotérmico na curva DTA ocorre a 311°C seguido por outro pico exotérmico a 354°C. A terceira perda ocorre de 439 a 523°C, com 10,4% de perda de massa e a curva DTA mostra um pico a 520°C.

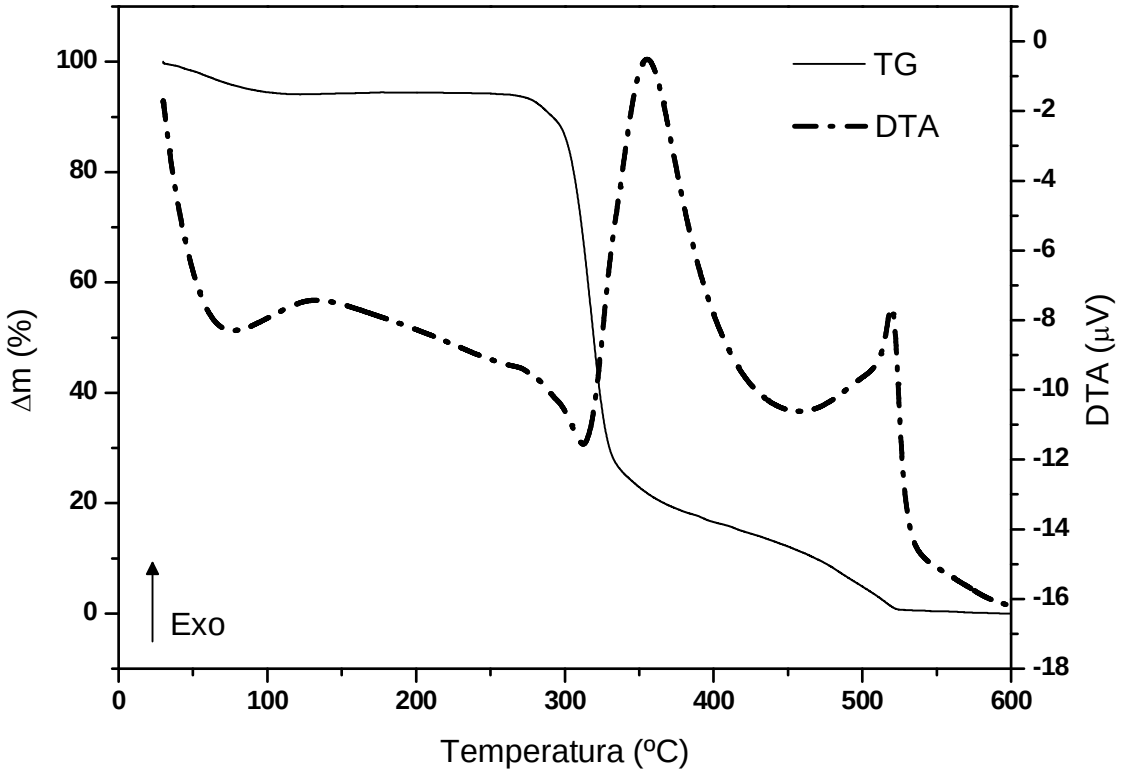

Figura 22: Curvas TG e DTA do amido de mandioca nativo comercial (e).

A Figura 23 exibe as curvas TG e DTA da amostra de amido de mandioca comercial modificado com H_2O_2 na concentração de 1% sem a presença do catalisador $FeSO_4$. A curva TG apresenta perdas de massa em três etapas, sendo que a primeira perda de massa ocorre desde a temperatura ambiente até 108 ºC,

correspondendo a 7,3% de perda em relação à massa inicial e caracterizando desidratação conforme endoterma na curva DTA (T_p igual a 73 °C). A segunda perda é 77,3% e ocorre de 260 a 396 °C; a curva DTA apresenta reações consecutivas com um pico endotérmico a 313 °C seguido por outro exotérmico a 364 °C. A terceira perda ocorre de 396 a 541 °C com 14,6% de perda de massa; a curva DTA correspondente apresenta uma exoterma iniciando em 463°C e terminando em 555°C.

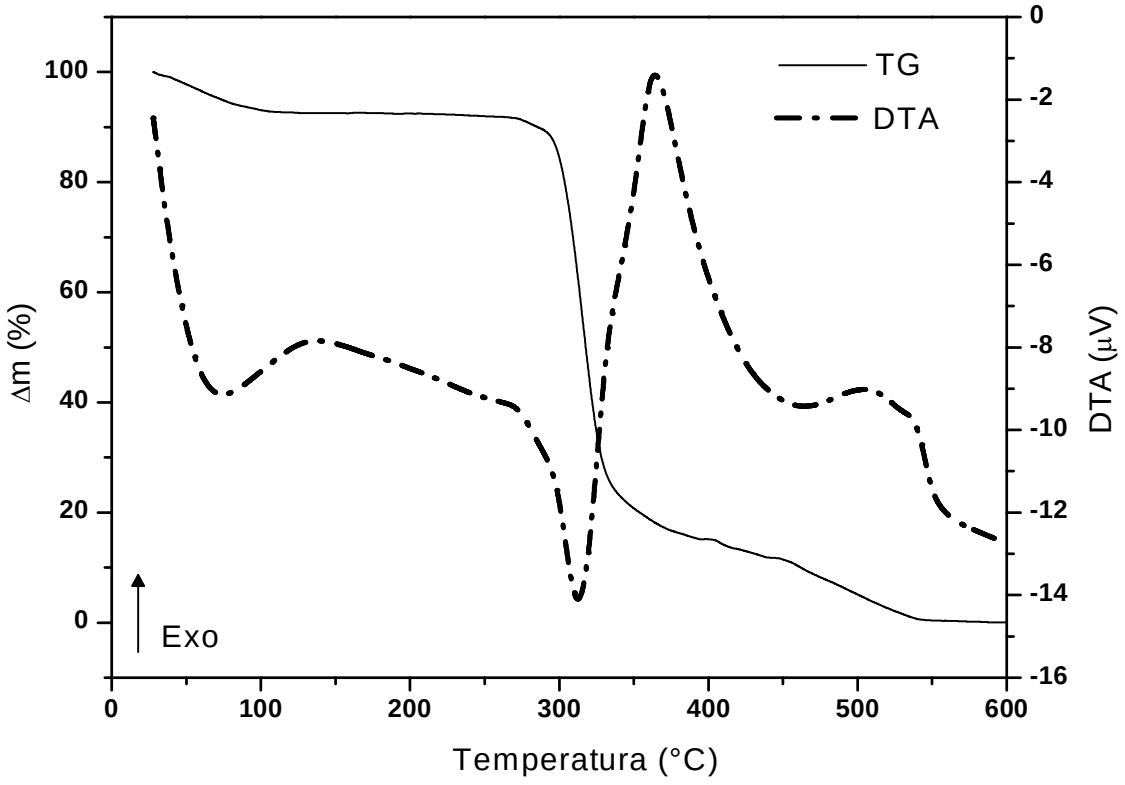

Figura 23: Curvas TG e DTA do amido de mandioca comercial modificado com H_2O_2 na concentração de 1% (f).

Na Figura 24 estão ilustradas as curvas TG e DTA da amostra de amido de mandioca comercial que foi modificado com peróxido de hidrogênio na concentração de 2% sem adição de catalisador. O evento de desidratação pode ser observado através da curva TG onde há a perda de massa de 6,4% no intervalo de temperatura de 30 a 106 ºC e a curva DTA deste evento apresenta um pico endotérmico a 73 °C. A segunda perda de massa que caracteriza a primeira decomposição na curva TG é de 79,4% e ocorre na faixa de temperatura de 259 a 484 °C; a curva DTA apresenta

reações consecutivas sendo um pico endotérmico a 312 °C seguido por outro exotérmico a 366°C. A terceira perda de massa, segunda decomposição, ocorre no intervalo de temperatura de 484 a 544 °C com 14,5% de perda de massa e na curva DTA correspondente há uma exoterma com início em 468ºC e final em 558°C.

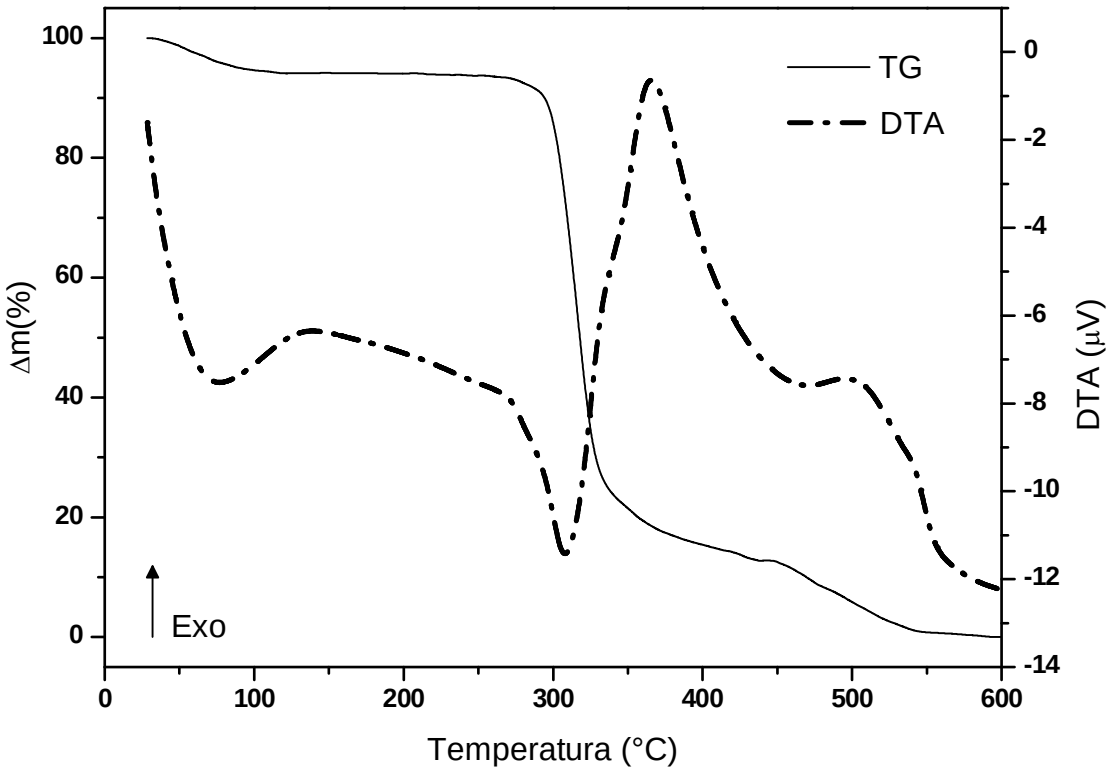

Figura 24: Curvas TG e DTA do amido de mandioca comercial modificado com H_2O_2 na concentração de 2% (g).

A Figura 25 mostra as curvas TG e DTA da amostra de amido de mandioca comercial modificado com H_2O_2 na concentração de 3%. A TG apresenta perdas de massa, sendo que a primeira ocorre desde a temperatura ambiente até 111 ºC, correspondendo a 6,4% de perda de desidratação conforme indica endoterma da curva DTA (T_p igual a 75 °C). A segunda perda é de 79,0% e ocorre de 261 a 414 °C; a curva DTA apresenta reações consecutivas com um pico endotérmico a 312 °C seguido por outro exotérmico a 356 °C. A terceira perda ocorre de 414 a 540 °C com 13,2% de perda de massa e a curva DTA evidencia uma exoterma com início em 469ºC e final em 553°C.

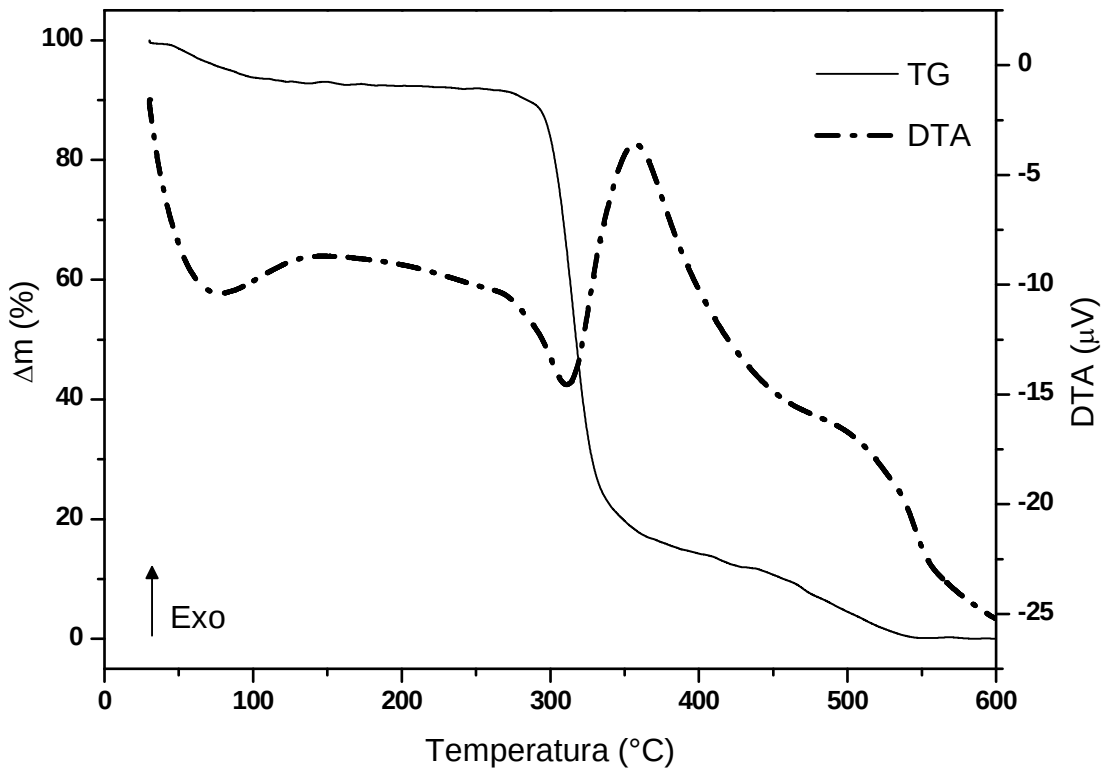

Figura 25: Curvas TG e DTA do amido de mandioca comercial modificado com H_2O_2 na concentração de 3% (h).

Para os amidos comerciais oxidados o início da temperatura de decomposição térmica T_2 aumenta em relação ao amido nativo comercial e varia entre os oxidados. Com o aumento da oxidação das amostras houve um aumento na perda de massa na primeira decomposição (Δm_2), provavelmente devido a ação do agente oxidante nas cadeias de amido.

O início da temperatura de decomposição T_3 oscila entre os amidos comerciais oxidados e a massa perdida (Δm_3) neste evento aumenta em relação ao amido nativo e mantem-se em torno de 14% para as amostras *e* e *f* e diminui para a amostra *g.* Esse comportamento aleatório pode estar associado a complexidade e tamanho das cadeias de amido, uma vez que o peróxido de hidrogênio pode atuar de diversas formas nessas cadeias.

A Tabela 5 fornece dados relativos ao comportamento de amostras de amido de mandioca nativos e modificados com H_2O_2 sem adição do catalisador $FeSO_4$ durante o gradiente de temperatura de 30 a 600 °C.

Tabela 5: Perdas de massa e intervalo de temperaturas de desidratação e decomposição obtidas pelas curvas TG das amostras de amido de mandioca nativos e modificados sem adição do catalisador $FeSO_4$.

Amostra	Desidratação		Decomposições			
	ΔT_1 (°C)	Δm_1 (%)	ΔT_2 (°C)	Δm_2 (%)	ΔT_3 (°C)	Δm_3 (%)
a	Tamb – 105	8,0	250 – 428	76,0	428 – 513	14,9
b	Tamb – 103	7,8	260 – 395	74,8	395 – 545	15,6
c	Tamb – 102	7,0	261 – 408	75,0	408 – 554	15,4
d	Tamb – 100	7,0	261 – 402	77,3	402 – 547	15,1
e	Tamb – 106	6,0	260 – 439	83,0	439 – 523	10,4
f	Tamb – 108	7,3	260 – 396	77,3	396 – 541	14,6
g	Tamb – 106	6,4	259 – 484	79,0	484 – 544	14,5
h	Tamb – 111	6,4	261 – 414	80,0	414 – 540	13,2

O evento endotérmico de desidratação observado por TG (Figuras 18 a 25) ocorre em um intervalo de temperatura de 30 a 111°C, no entanto, as perdas de água variam entre os amidos nativos e modificados. Para os amidos nativos, tanto comercial quanto extraído em laboratório, apresentaram, respectivamente, valores de desidratação ligeiramente diferenciados de 6,0 e 8,0%. As diferenças na desidratação, tanto entre os amidos nativos quanto os oxidados, podem ter ocorrido devido às diferentes fontes de obtenção do amido e diferenças no processo de extração.

Após o segundo evento de decomposição todas as amostras chegam à massa final próxima a zero, sendo o restante o resíduo carbonáceo, conforme Agarwall e Dollimore (1998).

A Tabela 6 fornece dados dos enventos térmicos de amostras de amido de mandioca nativo e modificado com H_2O_2 sem a adição do catalisador $FeSO_4$ durante aquecimento.

Tabela 6: Temperaturas dos eventos térmicos obtidas pelas curvas DTA das amostras de amido de mandioca nativos e modificados sem adição do catalisador $FeSO_4$.

Amostra	Temperatura de Pico (°C)			
	$Endoterma_1$	$Endoterma_2$	$Exoterma_1$	$Exoterma_2$
a	70	304	352	506
b	70	308	363	462 – 566
c	70	308	357	466 – 535
d	70	308	360	469 – 546
e	70	311	354	520
f	73	313	364	463 – 555
g	73	312	366	468 – 558
h	75	312	356	469 – 553

As amostras de amidos nativos, extraído em laboratório e comercial, não apresentaram alteração na temperatura de pico da primeira endoterma e poucas diferenças na temperatura de pico na segunda endoterma e na primeira exoterma. A segunda exoterma dos amidos nativos apresentaram-se na forma de pico, diferentemente dos amidos oxidados.

Os amidos oxidados extraídos em laboratório apresentaram na primeira endoterma temperaturas de pico sem variação. Já para os amidos comerciais oxidados o pico da primeira endoterma aumentou em relação ao amido nativo e também aumentou com o aumento da oxidação.

Para os amidos oxidados, tanto comercial quanto extraído em laboratório, a segunda endoterma e a primeira exoterma houve um aumento na temperatura de pico em relação ao amido nativo. E para a segunda exoterma a temperatura inicial do evento aumentou com o aumento da oxidação.

5.1.1.2. Amostras de Amido de Mandioca Nativo e Modificado com H_2O_2 na Presença do Catalisador $FeSO_4$

As curvas TG e DTA das amostras de amido de mandioca extraído em laboratório e modificado pela ação de H_2O_2 (1, 2 e 3%), com a adição do catalisador $FeSO_4$estão ilustradas nas Figuras 26 a 28.

As curvas TG e DTA da Figura 26 são representantes da amostra de amido de mandioca extraído em laboratório modificado com H_2O_2 na concentração de 1% em presença do catalisador $FeSO_4$. A primeira perda de massa pode ser observada na curva TG ocorrendo desde a temperatura ambiente até 93 ºC, correspondendo a 8,8% de perda de massa evidenciando desidratação que pode ser observada na endoterma da curva DTA (T_p igual a 73 °C). O primeiro evento de decomposição ocorre na faixa de temperatura de 252 a 405 °C, com perda de massa de 75,8% e a curva DTA apresenta reações sucessivas com um pico endotérmico a 311 °C seguido por outro pico exotérmico a 361 °C. O segundo evento de decomposição ocorre de 405 a 546 °C, com 15,3% de perda de massa e a curva DTA correspondente evidencia uma exoterma iniciada em 478°C e finalizada em 557°C

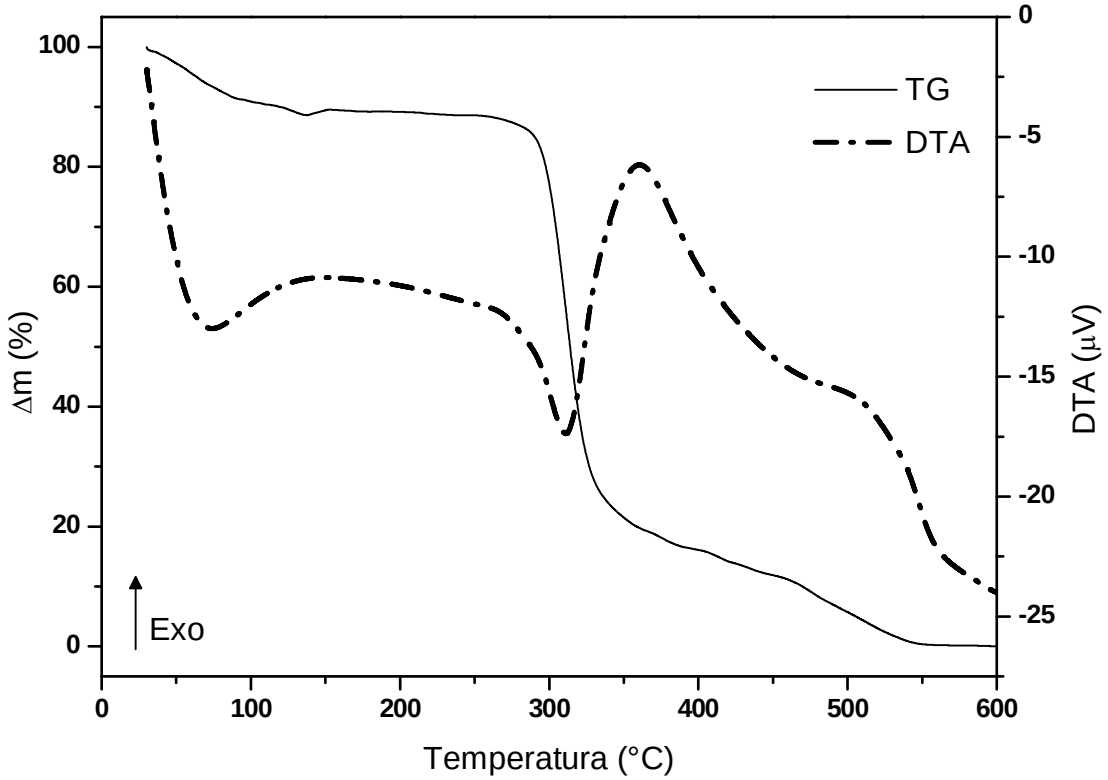

Figura 26: Curvas TG e DTA do amido de mandioca extraído em laboratório modificado com H_2O_2 na concentração de 1% em presença do catalisador $FeSO_4$ (i).

Na Figura 27 são mostradas as curvas TG e DTA da amostra de amido de mandioca extraído em laboratório modificado com H_2O_2 na concentração de 2% em presença do catalisador $FeSO_4$. A desidratação pode ser observada através da curva TG onde há a perda de massa de 11,0% no intervalo de temperatura de 30 a 110 ºC. A curva DTA deste evento apresenta um pico endotérmico a 65 °C. A segunda perda de massa é de 75,5% e ocorre de 264 a 456 °C; a curva DTA apresenta reações consecutivas sendo um pico endotérmico a 311 °C seguido por outro exotérmico a 360°C. A terceira perda ocorre de 456 a 528 °C com 15,9% de perda de massa e na curva DTA um ombro a 518°C.

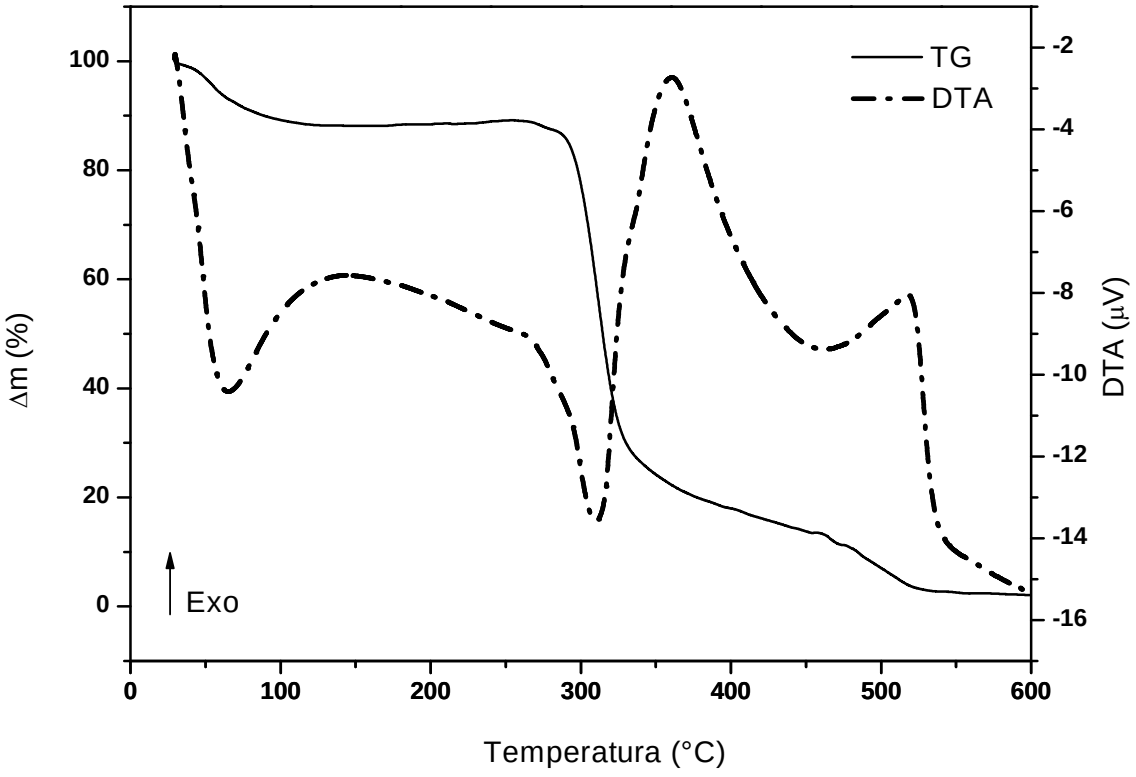

Figura 27: Curvas TG e DTA do amido de mandioca extraído em laboratório modificado com H_2O_2 na concentração 2% em presença do catalisador $FeSO_4$ (j).

As curvas TG e DTA da Figura 28 são representantes da amostra de amido de mandioca extraído em laboratório e modificado com H_2O_2 na concentração de 3% em presença do catalisador $FeSO_4$. A curva TG apresenta a primeira perda de massa de 7,0% a partir da temperatura ambiente até 102 ºC; tal evento caracteriza a desidratação do amido que pode ser observada através do pico endotérmico de

74°C da curva DTA. A subseqüente perda de massa corresponde a 74,6% e ocorre de 259 a 399 °C, seu pico endotérmico na curva DTA acontece a 309 °C seguido por outro pico exotérmico a 358 °C. A terceira perda ocorre de 399 a 530 °C, com 15,9% de perda de massa e a curva DTA mostra uma exoterma com início em 440°C e fim em 543°C.

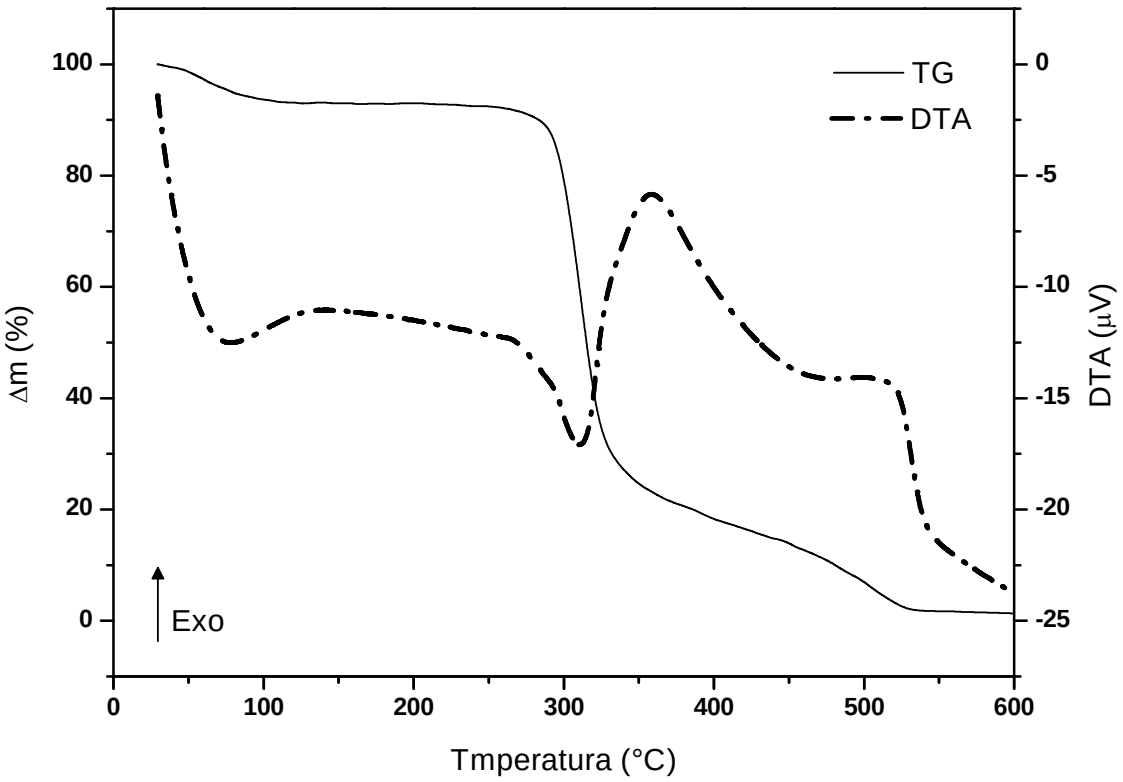

Figura 28: Curvas TG e DTA do amido de mandioca extraído em laboratório modificado com H_2O_2 na concentração de 3% em presença do catalisador $FeSO_4$ (k).

Para os amidos extraídos em laboratório e oxidados em presença de catalisador o início da temperatura de decomposição térmica T_2 encontra-se na faixa de 252 a 264 °C, sendo a amostra modificada com 2% de H_2O_2 a que apresentou a maior T_2. As perdas de massa nesta primeira decomposição diminuíram com o aumento da oxidação. A T_3 inicial destas amostras apresentou-se entre 399 a 405 °C e mantiveram-se em torno de 15%, com exceção da amostra *j*.

As curvas TG e DTA das amostras de amido de mandioca comercial que foram modificadas com peróxido (1, 2 e 3%) com a adição do catalisador estão ilustradas nas Figuras 29 a 31.

Na Figura 29 estão ilustradas as curvas TG e DTA da amostra de amido de mandioca comercial modificado com H_2O_2 na concentração de 1% em presença do catalisador $FeSO_4$. O evento de desidratação pode ser observado através da curva TG que apresenta perdas de massa, sendo que a primeira ocorre desde a temperatura ambiente até 110 ºC, correspondendo a 3% de perda água conforme indica endoterma da curva DTA (T_p igual a 89 °C). A segunda perda, primeira decomposição, é de 80,8% e ocorre na faixa de temperatura de 258 a 396 °C; a curva DTA apresenta reações consecutivas com um pico endotérmico a 314 °C seguido por outro exotérmico a 362 °C. A terceira perda ocorre no intervalo de temperatura de 396 a 532 °C com 15,4% de perda de massa e a curva DTA correspondente evidencia uma exoterma com inicio em 457°C e fim em 546°C.

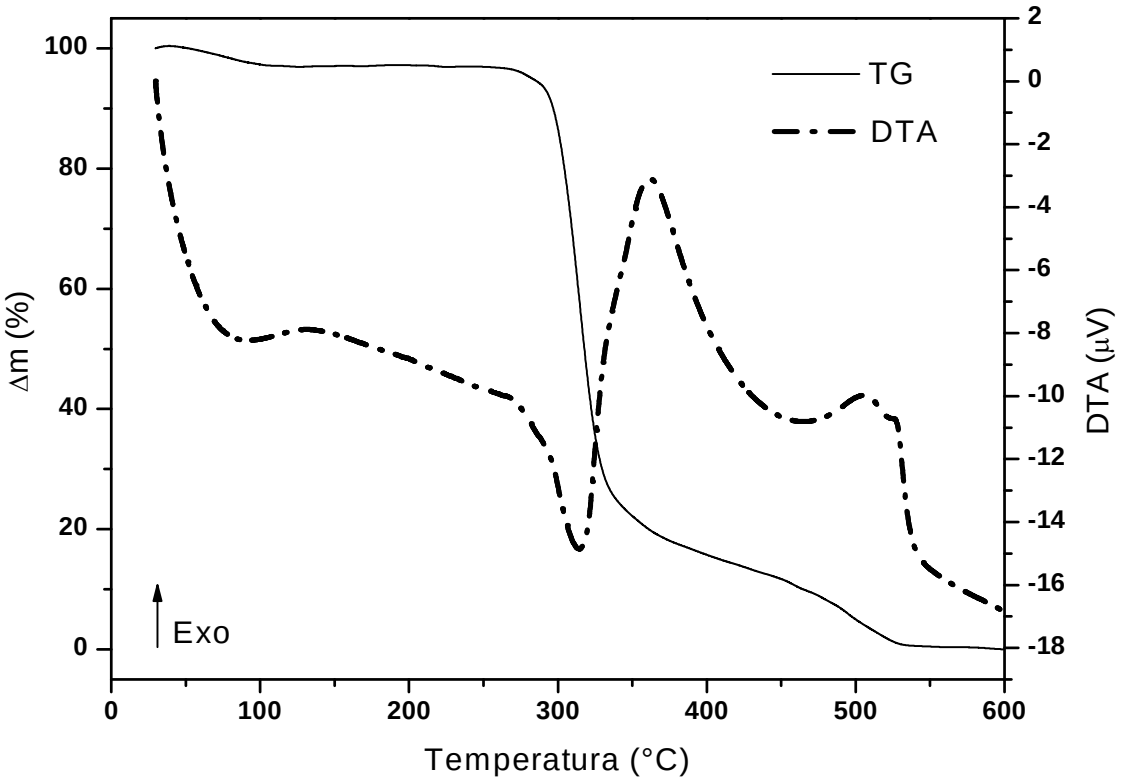

Figura 29: Curvas TG e DTA do amido de mandioca comercial modificado com H_2O_2 na concentração de 1% em presença do catalisador $FeSO_4$ (I).

As curvas TG e DTA da Figura 30 são representantes da amostra de amido de mandioca comercial modificado com H_2O_2 na concentração de 2% em presença do catalisador $FeSO_4$. A primeira perda de massa pode ser observada na curva TG ocorrendo desde a temperatura ambiente até 103 ºC, correspondendo a 6,7% de perda de massa evidenciando desidratação que pode ser observada na endoterma da curva DTA (T_p igual a 75 °C). O primeiro evento de decomposição ocorre na faixa de temperatura de 257 a 439 °C, com perda de massa de 78,1% e a curva DTA apresenta reações sucessivas com um pico endotérmico a 306 °C seguido por outro pico exotérmico a 363 °C. O segundo evento de decomposição ocorre de 439 a 527 °C, com 13,9% de perda de massa e a curva DTA correspondente evidencia um pico exotérmico a 498 °C.

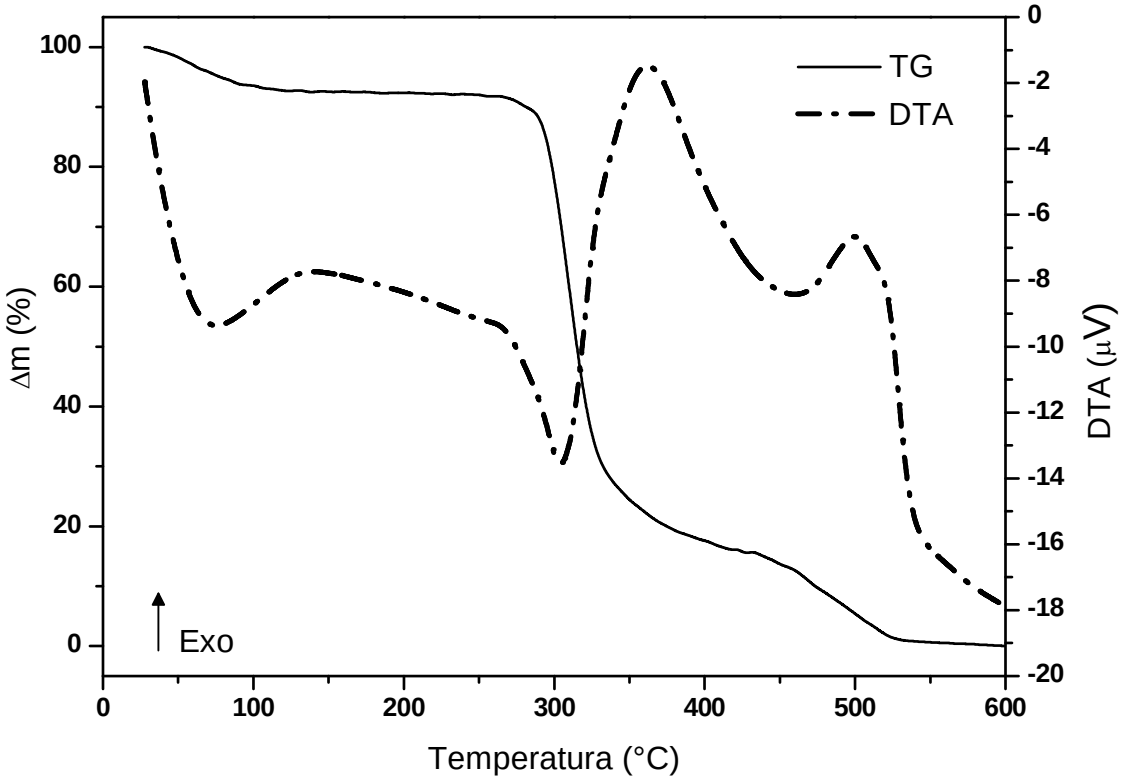

Figura 30: Curvas TG e DTA do amido de mandioca comercial modificado com H_2O_2 na concentração de 2% em presença do catalisador $FeSO_4$ (m).

Na Figura 31 estão presentes as curvas TG e DTA referentes as amostra de amido de mandioca comercial que foi modificado com peróxido de hidrogênio na concentração de 3% em presença do catalisador $FeSO_4$. A desidratação pode ser observada através da curva TG onde há a perda de massa de 11,5% no intervalo de

temperatura de 30 a 110 ºC. A curva DTA deste evento apresenta um pico endotérmico a 68 °C. A segunda perda de massa, curva TG, é de 75,0% e ocorre de 257 a 345°C; a curva DTA apresenta reações consecutivas sendo um pico endotérmico a 287 °C seguido por outro exotérmico a 326 °C. A terceira perda da curva TG ocorre no intervalo de temperatura de 345 a 513 °C com 11,6 % de perda de massa e na curva DTA o pico exotérmico é observado a 505 °C.

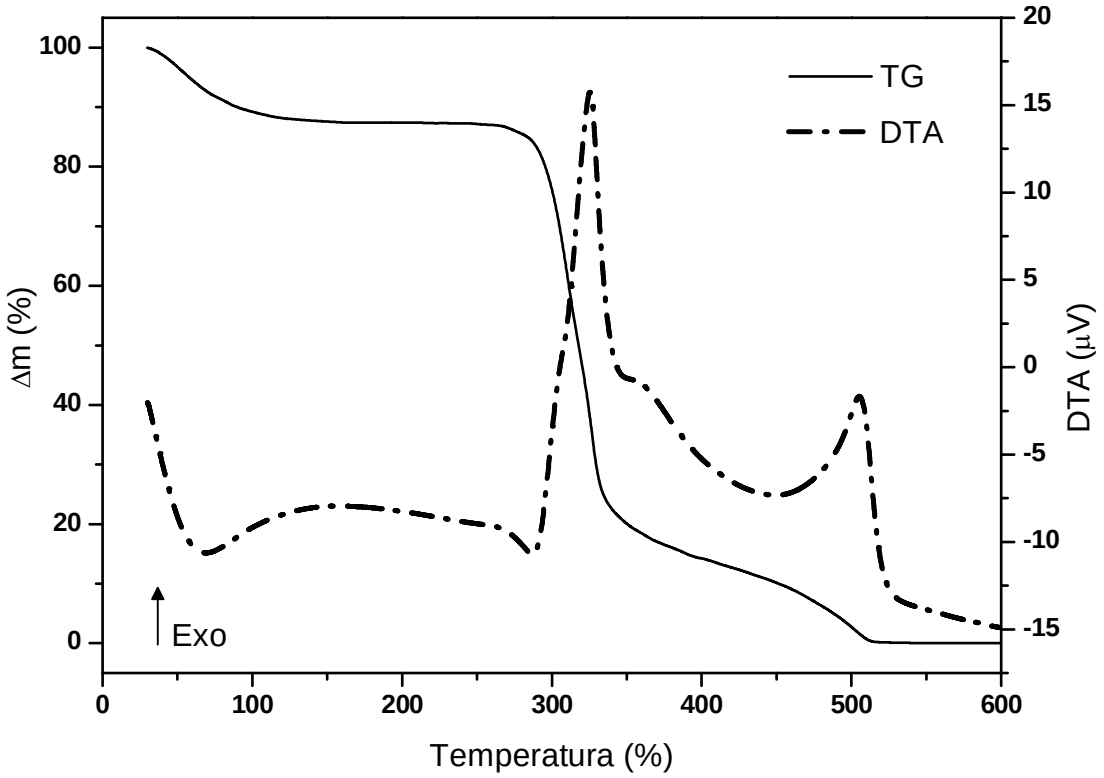

Figura 31: Curvas TG e DTA do amido de mandioca comercial modificada com H_2O_2 na concentração de 3% em presença do catalisador $FeSO_4$ (n).

Para os amidos comerciais oxidados em presença de catalisador a temperatura de decomposição térmica T_2 diminui com o aumento da oxidação, assim como a perda de massa (Δm_2). No entanto, a temperatura de decomposição T_3 oscila entre os amidos comerciais oxidados e a massa perdida (Δm_3) neste evento diminui com o aumento da oxidação Tal comportamento pode estar associado a ação do agente oxidante.

A Tabela 7 fornece dados relativos ao comportamento de amostras de amido de mandioca nativo e modificado com H_2O_2 com a adição do catalisador $FeSO_4$ durante o gradiente de temperatura de 30 a 600 °C.

Tabela 7: Perdas de massa e intervalo de temperaturas de desidratação e decomposição obtidas pelas curvas TG das amostras de amido de mandioca nativos e modificados em presença do catalisador $FeSO_4$.

Amostra	Desidratação		Decomposições			
	ΔT_1 (°C)	Δm_1 (%)	ΔT_2 (°C)	Δm_2 (%)	ΔT_3(°C)	Δm_3 (%)
i	Tamb – 93	8,8	252 – 405	75,8	405 – 546	15,3
j	Tamb – 110	11,0	264 – 456	75,5	456 – 528	10,7
k	Tamb – 102	7,0	259 – 399	74,6	399 – 530	15,9
l	Tamb – 110	3,0	258 – 396	80,8	396 – 532	15,4
m	Tamb – 103	6,7	257 – 439	78,1	439 – 527	13,9
n	Tamb – 110	11,5	257 – 345	75,0	345 – 513	11,7

A desidratação pode ser observada através da TG (Figuras 26 a 31), ela ocorre no intervalo de temperatura de 30 a 110 °C, porém, as perdas de água variam entre os amidos modificados. Ao final dos eventos de decomposição todas as amostras chegaram a massa final próxima a zero.

A Tabela 8 fornece dados dos enventos térmicos de amostras de amido de mandioca nativo e modificado com H_2O_2 com a adição do catalisador $FeSO_4$ durante aquecimento.

Tabela 8: Temperaturas dos eventos térmicos obtidas pelas curvas DTA das amostras de amido de mandioca nativos e modificados sem adição do catalisador $FeSO_4$.

Amostra	Temperatura de Pico (°C)			
	Endoterma$_1$	Endoterma$_2$	Exoterma$_1$	Endoterma$_3$
i	73	311	361	478– 557
j	65	311	360	518
k	74	309	358	440 – 543
l	89	314	362	457 – 546
m	75	306	363	498
n	68	287	326	505

A segunda exoterma dos amidos oxidados em presença de catalisador apresentaram-se tanto na forma de pico quanto na forma de exoterma sem pico.

Os amidos extraídos em laboratório e oxidados em presença de catalisador apresentaram na primeira endoterma temperaturas de pico que variaram entre 65 e 74°C. No entanto, para os amidos comerciais oxidados em presença de catalisador o pico da primeira endoterma diminuiu com o aumento da oxidação.

Para os amidos oxidados, tanto comercial quanto extraído em laboratório, as temperaturas de pico, da segunda endoterma e da primeira exoterma, diminuíram com o aumento da oxidação. As curva TG e DTA das amostras que receberam tratamento de oxidação pela ação de peróxido de hidrogênio com ou sem catalisador apresentaram poucas diferenças entre si.

5.1.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A gelatinização ocorre quando o arranjo molecular entra em colapso, onde o grânulo de amido passa por alterações irreversíveis em suas propriedades, o grânulo intumesce, há perda de birrefringência, solubilização do amido e formação de pasta. O início da gelatinização e as condições em que ocorre é determinado pela concentração de amido, método de análise, tipo de grânulo e fonte botânica (APLEVICZ, 2006; THOMAS; ATWELL, 1999). A energia requerida para promover tal desordem molecular, entalpia de gelatinização, pode ser observada pela técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) a qual, também, permite determinar uma faixa de temperatura onde ocorre a gelatinização.

As curvas DSC obtidas para as amostras de amidos de mandioca nativo, tanto extraído em laboratório quanto comercial que sofreram tratamentos de modificação com H_2O_2 nas concentrações de 1, 2 e 3%, com e sem a adição do catalisador $FeSO_4$ são exibidas na Figura 32.

As temperaturas *onset* (T_0) e de pico (T_p) e a entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}) das amidos de mandioca estão expostas na Tabela 9.

Tabela 9: Temperaturas *onset* (T_0), de pico (T_p) e entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}) obtidas pela curva DSC das amostras de amido de mandioca nativos e modificados com e sem adição do catalisador $FeSO_4$.

Amostra	T_0 (°C)	T_p (°C)	ΔH_{gel} (Jg^{-1})
a	53	59	3,05
b	53	58	2,19
c	53	58	2,43
d	53	58	2,31
e	54	59	3,18
f	54	59	2,46
g	54	59	2,70
h	54	59	3,11
i	53	58	2,24
j	54	58	2,26
k	53	58	2,27
l	55	61,5	2,00
m	53	60	2,25
n	54	59	3,10

Em seu estudo, Biliaderis et al. (1992), mencionam que a ocorrência de gelatinização depende da quantidade de água no sistema, influenciando, assim, na curva DSC, quanto mais água no sistema menor é a temperatura do evento e mais definida é a curva.

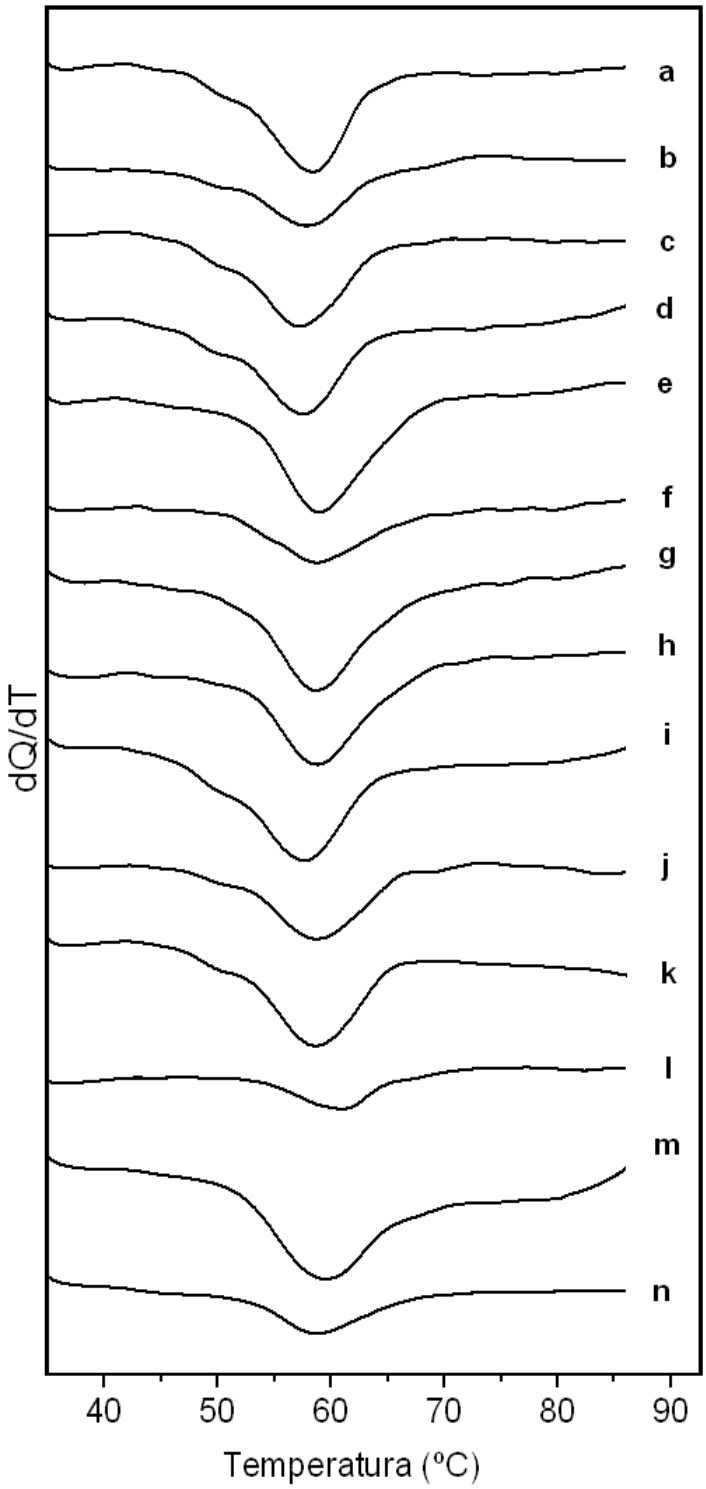

Figura 32: Curvas DSC de amido de mandioca: **a)** nativo extraído em laboratório; **b)** extraído em laboratório e modificado com H_2O_2 1%; **c)** extraído em laboratório e modificado com H_2O_2 2%; **d)** extraído em laboratório e modificado com H_2O_2 3%; **e)** nativo comercial; **f)** comercial modificado com H_2O_2 1%; **g)** comercial modificado com H_2O_2 2%; **h)** comercial modificado com H_2O_2 3%; **i)** extraído em laboratório e modificado com H_2O_2 1% em presença de $FeSO_4$; **j)** extraído em laboratório e modificado com H_2O_2 2% em presença de $FeSO_4$; **k)** extraído em laboratório e modificado com H_2O_2 3% em presença de $FeSO_4$; **l)** comercial modificado com H_2O_2 1% em presença de $FeSO_4$; **m)** comercial modificado com H_2O_2 2% em presença de $FeSO_4$; **n)** comercial modificado com H_2O_2 3% em presença de $FeSO_4$.

A análise das propriedades térmicas do amido de mandioca nativo extraído em laboratório e comercial indicou que as temperaturas de pico de gelatinização ocorreram em 59 ºC para ambas.

As entalpias de gelatinização apresentaram-se 3,05 Jg^{-1} para o amido de mandioca nativo extraído em laboratório e 3,18 Jg^{-1} para o amido de mandioca nativo comercial, tais valores possuem pouca variação entre as amostras, no entanto são inferiores as encontradas na literatura.

Lacerda (2006), empregou técnicas termoanalíticas na caracterização da hidrólise enzimática parcial de amidos de matérias-primas tropicais, para obter a entalpia de gelatinização. Para a análise de DSC foi utilizado um DSC 60 SHIMADZU, amido de mandioca nativo e água na razão aproximada de 1:4 (amido:água) e com repouso de duas horas. Com auxílio de micro-pipeta, foram retirados 10 µL da mistura e inserido a um micro-cadinho de alumínio selável. A DSC foi realizada nas seguintes condições: atmosfera de ar sintético a uma vazão de 100 mL $min^{-}1$; razão de aquecimento de 5 °C min^{-1}, de 30 °C a 80 °C. Para tais condições a temperatura de pico de gelatinização foi obtida em 63,43 °C e entalpia de 12,89 Jg^{-1}.

Lustosa et al. (2009), estudou a produção de farinha instantânea de mandioca e os efeito das condições de extrusão sobre as propriedades térmicas e de pasta. Neste estudo as propriedades térmicas foram analisadas usando um equipamento de calorimetria exploratória diferencial (DSC) Pyris 1 (Perkin Elmer, USA), a amostras de amido (2 mg bs) foram pesadas em cadinhos de alumínio, misturadas com água destilada (6 µL) e seladas. Os cadinhos foram mantidos à temperatura ambiente, por 2 horas, e aquecidos a uma razão de 5 ºC min^{-1} de 25 a 100 ºC. A temperatura de pico de gelatinização encontrada foi de 68,08 °C e ΔH de 9,79 Jg^{1}.

Os estudos de Lacerda (2006) e Lustosa et al. (2009) foram realizados em condições diferentes as utilizadas neste trabalho, e os resultados indicam que possivelmente os grânulos de amido sofreram entumescimento diferenciado, uma vez que o preparo de amostra e tempo de repouso foram diferentes.

As condições nas quais as análises térmicas são realizadas podem influenciar diretamente nos resultados obtidos, esses fatores pertinentes podem promover modificações as curvas TG, DTA e DSC e ter origem instrumental ou operacional. Podem ser eles: razão de aquecimento, natureza do suporte de

amostras, profundidade do raios do orifício de suporte no qual é colocada a amostra, localização, natureza e dimensões dos termopares diferenciais, equipamentos diferentes, calibração do equipamento, natureza da substância inerte utilizada como referência, compactação da amostra, utilização de tampa sobre cadinho e influência da atmosfera do forno (IONASHIRO, 2005; WENDLANT, 1989).

O tamanho dos grânulos também pode influenciar nas temperaturas de gelatinização (T_0 e T_p), onde grânulos menores proporcionam maiores temperaturas de gelatinização (inicial, de pico e final). As temperaturas de gelatinização e entalpias são alteradas pela forma e a composição do grânulo (zonas cristalinas e amorfas), distribuição de pequenos e grandes grânulos, e pelas fontes dos amidos que podem conter quantidades diferenciadas de amilose, amilopectina e fósforo (YONEMOTO; CALORI-DOMINGUES; FRANCO, 2008).

As temperaturas T_p reduziram para os amidos extraídos em laboratório modificados tanto na presença quanto na ausência de catalisador quando comparadas com as obtidas para o amido nativo, provavelmente devido à degradação das cadeias do amido durante a modificação. Resultados semelhantes foram relatados por Beninca (2008) e Wang e Wang (2003).

Para os amidos comerciais modificados na ausência de catalisador os valores de T_0 e T_p não se alteram, episódio contrário ocorreu em presença de catalisador. Tal fato pode ser explicado pela ação do $FeSO_4$, que torna o H_2O_2 mais reativo.

Comparando os amidos nativos com os modificados, pode-se observar que a entalpia de gelatinização reduziu após modificação, provavelmente devido a quebra de ligações glicosídicas e pontes de hidrogênio ocasionadas pelo processo de modificação com H_2O_2, condizendo com os resultados de Beninca (2008) e Lawal et al. (2005).

A entalpia de gelatinização entre os amidos oxidados permaneceu praticamente inalterada, provavelmente devido a quantia dos cristais não ser a suficiente para afetar a oxidação cristalina (WANG; WANG, 2003).

As condições de tratamento das amostras podem provocar alterações nas características de gelatinização. O aumento da temperatura de gelatinização pode ocorrer devido ao uso de temperaturas elevadas no processo de secagem do amido, assim como, a razão de aquecimento utilizada na análise de DSC (ALTAY; GUNASOKARAN, 2006; BENINCA, 2008).

5.2. ANÁLISE DE RAIOS X

A Figura 33 apresenta os difratogramas de raios X obtidos para as amostras de amido de mandioca nativo, tanto extraído em laboratório quanto comercial que sofreram tratamentos de modificação com H_2O_2 nas concentrações de 1, 2 e 3%, com e sem a adição do catalisador $FeSO_4$.

O estudo dos difratogramas dos amidos foi realizado conforme Marcon et al. (2009) e Shin (2005), que sugerem que os grânulos de amido apresentam características do tipo A, quando os picos principais se apresentam em 15, 17, 18 e 23º em 2θ; tipo B, em 5,6; 15, 17, 18 e 23º em 2θ e tipo C, uma mistura dos tipos A e B com picos em 5,5; 15, 17, 22 e 23º em 2θ.

Grande parte dos amidos de raízes e tuberosas possui padrão de difração de raios X do tipo B. Porém, existem algumas exceções, tais como os amidos de batata-doce (*Ipomoea batatas)* (A, C), de mandioca (*Manihot esculenta*) (A, C, C_A) e inhame (*Discorea dumetorum*) (A) (HOOVER, 2001).

Na literatura os amidos de mandioca são classificados em diversos tipos, Franco e Ciacco (1995) e Lacerda (2006), descrevem o perfil de raios X do amido de mandioca como tipo A, enquanto que Teixeira et al. (2009), classificam como tipo B e Lorenz e Kulp (1982), como tipo C. Marcon et al. (2009), encontraram o tipo A para suas amostras, mas cita outros autores que encontraram perfis dos tipos A, B, C, C_A e C_B. As amostras em estudo apresentaram perfis semelhantes ao tipo A.

Dias (2001), explanou alguns mecanismos da reação de oxidação de amido de mandioca com peróxido de hidrogênio onde no decorrer da reação as ligações O-O são rompidas, e os aductos são decompostos. Sendo assim, a decomposição das cadeias de amilopectina e amilose pode explicar o perfil de raios X da amostra *k*.

De um modo geral, os difratogramas de raios X apresentam perfil semelhante, pelo fato de que os amidos têm estrutura micro-cristalina. De acordo com Franco e Ciacco (1995), Lacerda et al (2006), e Biliaderis et al (1992), a região de maior cristalinidade é aquela que possui maior concentração de amilopectina.

Observa-se que em relação aos amidos nativos (amostras *a* e *e*), há certa diminuição da intensidade dos picos com alargamento dos mesmos, sendo mais evidente em $2\theta = 23º$. Em $2\theta = 17$ e 18º, respectivamente, observa-se, então, certa melhora na resolução dos picos com ligeiro deslocamento para a direita.

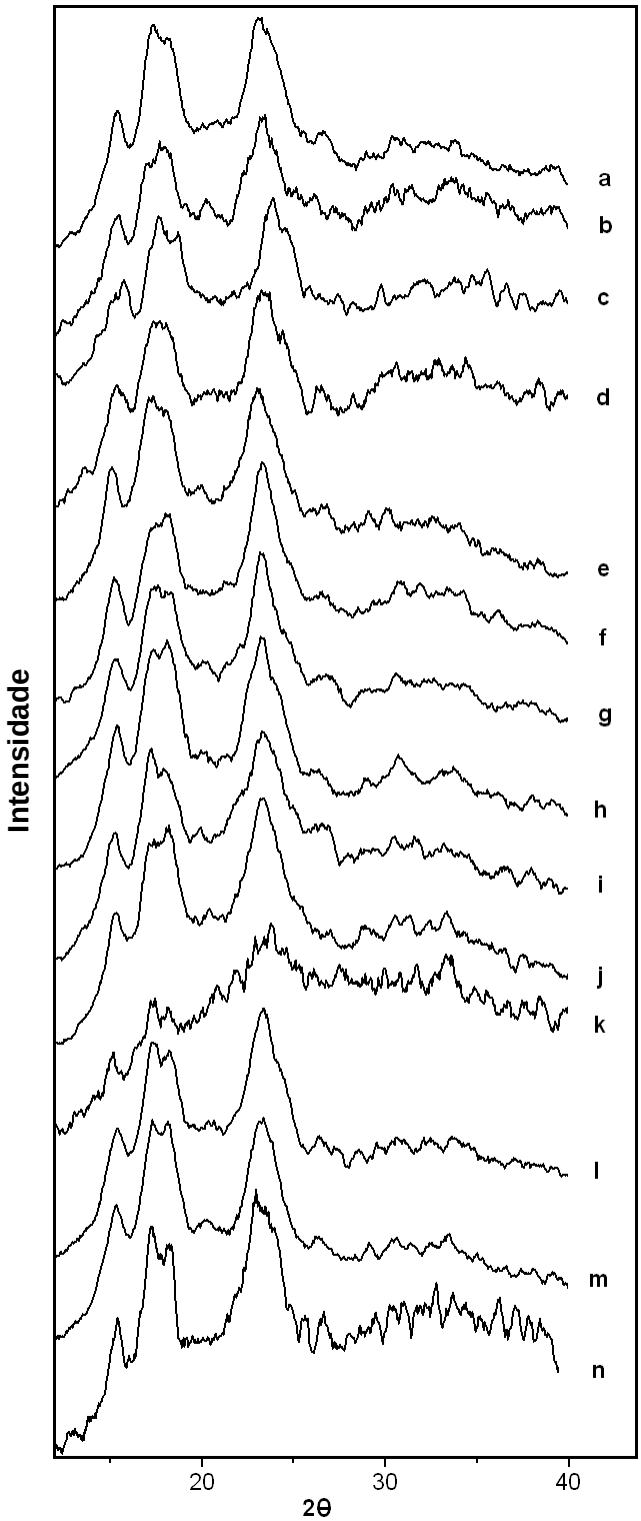

Figura 33: Perfis de difração de raios X de amido de mandioca: **a)** nativo extraído em laboratório; **b)** extraído em laboratório e modificado com H_2O_2 1%; **c)** extraído em laboratório e modificado com H_2O_2 2%; **d)** extraído em laboratório e modificado com H_2O_2 3%; **e)** nativo comercial; **f)** comercial modificado com H_2O_2 1%; **g)** comercial modificado com H_2O_2 2%; **h)** comercial modificado com H_2O_2 3%; **i)** extraído em laboratório e modificado com H_2O_2 1% em presença de $FeSO_4$; **j)** extraído em laboratório e modificado com H_2O_2 2% em presença de $FeSO_4$; **k)** extraído em laboratório e modificado com H_2O_2 3% em presença de $FeSO_4$; **l)** comercial modificado com H_2O_2 1% em presença de $FeSO_4$; **m)** comercial modificado com H_2O_2 2% em presença de $FeSO_4$; **n)** comercial modificado com H_2O_2 3% em presença de $FeSO_4$.

5.3. MICROSCOPIA ÓPTICA

Os grânulos de amido nativos (extraído em laboratório e comercial) e modificados pelo emprego de diferentes concentrações de H_2O_2 observados por microscopia óptica têm sua morfologia externa apresentada na Figura 34, onde os grânulos podem ser observados a um aumento de 400 vezes.

Na Figura 34 estão ilustrados os grânulos de mandioca nativos (*a* e *e*) e modificados (*d, h, k* e *n*), que se apresentaram tanto na forma solta quanto em agregados, conforme já observado por Hoover (2001) e Karam (2003). Os formatos e aspectos superficiais característicos dos grânulos de amido de mandioca, com arestas, morfologia arredondada, achatada e tamanho variável também foram observados (BENINCA, 2008; HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO, 2008). Na média, os grânulos de amido extraídos em laboratório apresentaram-se um pouco menores que os grânulos de amido de comercial, tal fato pode estar relacionado as diferentes fontes de obtenção e fatores experimentais.

Os amidos modificados observados por microscopia óptica (Figura 34: *d, h, k* e *n*) apresentaram poucas diferenças detectadas no aspecto geral dos grânulos confirmando os resultados com Kuakpetoon e Wang (2001). Tais modificações podem ser esclarecidas devido aos fatores decorrentes do processo de modificação.

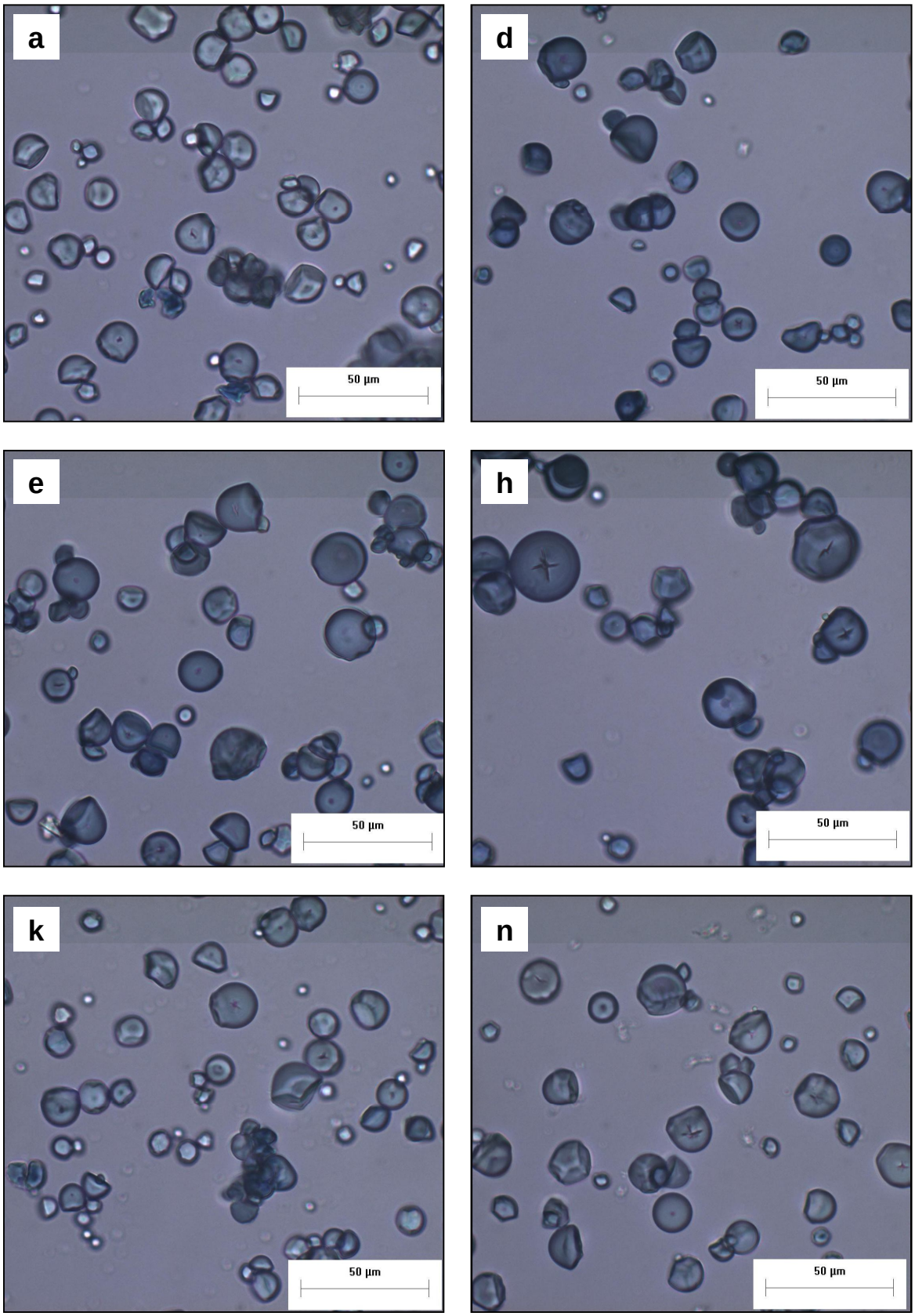

Figura 34: Microscopia óptica dos grânulos de amido de mandioca com aumento de 400 vezes: **a)** nativo extraído em laboratório; **d)** extraído em laboratório e modificado com H_2O_2 3%; **e)** nativo comercial; **h)** comercial modificado com H_2O_2 3%; **k)** extraído em laboratório e modificado com H_2O_2 3% em presença de $FeSO_4$; **n)** comercial modificado com H_2O_2 3% em presença de $FeSO_4$.

6. CONCLUSÃO

Através da termogravimetria (TG) foram observados eventos térmicos que ocorreram em três etapas, sendo o primeiro a desidratação seguida por duas etapas de decomposição. As amostras de amidos nativos comercial apresentaram valores de desidratação ligeiramente diferenciados devido provavelmente à diferença no processo de obtenção do amido. Em geral as temperaturas iniciais (T_2) aumentou com o aumento da oxidação, bem como, a massa perdida na decomposição (Δm_2).

A variação no comportamento das curvas DTA pode estar associado a complexidade e tamanho das cadeias de amido, uma vez que o peróxido de hidrogênio pode atuar de diversas formas nessas cadeias.

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) forneceu informações sobre as temperaturas *onset* (T_o) e de pico (T_p) e a entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}). Estas propriedades térmicas variaram entre as amostras de acordo com o grau de oxidação aplicado, bem como das condições utilizadas.

Por meio da difratometria de raios X pode-se avaliar a cristalinidade das amostras e que após as modificações apresentaram difratogramas muito semelhantes com poucas alterações nos padrões de cristalinidade, com exceção da amostra *k*.

A microscopia óptica revelou a organização do amido em grânulos, que apresentaram morfologia característica com arestas, morfologia arredondada, achatada e com tamanho variável. Foram observadas poucas alterações na sua morfologia após tratamento com H_2O_2.

REFERÊNCIAS

ABAM - Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca. **Produção.** 2009. Disponível em: <http:// www.abam.com.br>. Acesso em: 10 Jan 2010.

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

ALBERS et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica,** v. 48, n. 305, p. 34-37, 2002.

ALTAY, F.; GUNASEKARAN, S. Influence of drying temperature, water content, and heating rate on gelatinization of corn starches. **Journal of Agricultual and Food Chemistry,** v. 54, n. 12, p. 4235-4245, 2006.

APLEVICZ, K. S. **Caracterização de produtos panificados a base de féculas de mandioca nativas e modificadas.** 2006. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) Universidade Estadual de Ponta Grossa, Paraná. 2006.

APLEVICZ, K. S.; DEMIATE, I. M. Caracterização de amidos de mandioca nativos e modificados e utilização em produtos panificados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.27, n. 3, p. 478-484. 2007.

BATALHA, M. O. Gerenciamento de sistemas agroindustriais: definições e correntes metodológicas. In: _____. **Gestão Agroindustrial**. 2 ed. São Paulo: atlas, 2001. 23-63p.

BENINCA, C. **Emprego de técnicas termoanalíticas na análise de amidos nativos e quimicamente modificados de diferentes fontes botânicas.** 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) Universidade Estadual de Ponta Grossa, Paraná. 2008.

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

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. 2. ed. São Paulo: Varela, 1992. 151p.

BRASIL. Resolução nº 263, de 22 de Setembro de 2005. Aprova o Regulamento Técnico Para Produtos de Cereais, Amidos, Farinhas e Farelos. Diário Oficial da

União, Brasília, 23 de Setembro de 2005. Disponível em: <http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct. php?id=18822&word=>. Acesso em: 16/05/2009.

BREUNINGER, W. F.; PIYACHOMKWAN, K.; SRIROTH, K. Tapioca/Cassava Starch: Production and use I. In: BEMILLER, J. e WHISTLER, R. (ed). **Starch:** Chemistry and Technology. New York: Elsevier, 2009. 541-568p. (Food Science and Technology International Series).

CEREDA, M. P.; Propriedades gerais do amido**.** In:_____. **Propriedades gerais do amido**. São Paulo: Fundação Cargill, 2002. 13-204p. (Culturas de Tuberosas Amiláceas Latinoamericanas).

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F. Conservação das raízes. In: CEREDA, M. P. (ed). **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, 2002. 20-150p. (Culturas de Tuberosas Amiláceas Latinoamericanas).

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F.; DEMIATE, I. M. Amidos Modificados. In: CEREDA, M. P. (ed). **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, 2003. 246-332p. (Culturas de Tuberosas Amiláceas Latinoamericanas).

CHATTOPADHYAY, S.; SINGHAL, R. S.; KULKARNI, P. R. Optimization of conditions of synthesis of oxidized starch from corn and amaranth for use in film-forming applications. **Carbohydrate Polymers**, v.34, n.4, p.203-212. 1997.

CHISTÉ, R. C.; COHEN, K. O.; OLIVEIRA, S. S. Determinação de cianeto durante as etapas de processamento da farinha de mandioca do grupo seca. In: III Seminário de Iniciação Cientifica da UFRA e IX da Embrapa Amazônia Oriental, 2005, Manaus. **Anais...** Manaus: UFRA, 2005. p.98.

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, 183 p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

DONALD, A. M. Understanding Starch Structure and Functionality. In: ELIASSON, A. C. (ed). **Starch In Food: Structure, Function and Applications**. Boca Raton: CRC Press, 2004. 156-184p.

ELFSTRAND et al. Recrystallisation behaviour of native and processed waxy maize starch in relation to the molecular characteristics. **Carbohydrate Polymers**, n.5, p. 369-400, 2004.

FELIPE et al. Avanços e desafios na cadeia agroindustrial da mandioca no brasil. **Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada - CEPEA**, 2005. Disponível em: <HTTP://cepea.esalq.usp.br/pdf/CBMFABIO_luc.pdf>. Acesso em: 15/06/2009.

FENEMMA, O. R.; **Food Chemistry**. 3. ed. New York: Marcel Dekker, 1996. 1069p.

FENIMAN, C. M. **Caracterização de raízes de mandioca (*manihot esculenta* crantz) do cultivar iac 576-70 quanto a cocção, composição química e propriedades do amido em duas épocas de colheita.** 2004. 99 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" – Universidade de São Paulo, São Paulo.

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

GARCIA-ALONSO et al. Assessment of some parameters involved in the gelatinization and retrogratiion of starch. **Food Chemistry**, v.18, n.66, p. 181-187, 1999.

GOESAERT, H.; LEMAN, P.; DELCOUR, J. A.; Model approach to starch functionality in bread making. **journal of agricultual and food chemistry,** v. 56, n. 15, p. 6423-6431, 2008.

GOMES et al. Isolation and physico-chemical and rheological characterisation of the brazilian jalap starch (*Operculina tuberosa Meisn*.). **Carbohydrate Polymers**, n.77, p. 885-890, 2009.

HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M. P.; SARMENTO, S. B. S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.28, n.1, p. 231-240, 2008.

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

HU, G.; CHEN, J.; GAO, J. Preparation and characteristics of oxidized potato starch films. **Carbohydrate Polymers**, v.76, n.2, p.291-298. 2009.

IONASHIRO, M.; **Fundamentos de termogravimetria e análise térmica diferenial / calorimetria exploratória diferencial**. 1. ed. São Paulo: Giz, 2005. 80p.

JECFA – Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. **Evaluations of hydrogen peroxide.** Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/jecfa/jeceval/jec_1068.htm>. Acesso em: 10 Jan 2010.

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, 2003.

KARIM, A. A.; SUFHA, E. H.; ZAIDUL, I. S. M. Dual modification of starch via partial enzymatic hydrolysis in the granular state and subsequent hydroxypropylation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.56, p. 10901–10907. 2008.

KUAKPETOON, D.; WANG, Y-J. Characterization of different starches oxidized by hipochlorite. **Starch**, n. 53, p. 211-216, 2001.

KUAKPETOON, D.; WANG, Y-J. Structural characteristics and physicochemical properties of oxidized corn starches varying in amylase content. **Carbohydrate Research**, n. 341, p. 1896-1915, 2006.

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

LACERDA, L. G et al. Thermal Behaviour of Corn Starch Granules Under Action of Fungal α-amilase. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.93, n.2, p.445-449. 2008.

LAWAL et al. Oxidized and acid thinned starch derivates of hybrid maize: functional characteristics, wide-angle X-ray diffractometry and thermal properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, n.35, p.71-79. 2005.

LEONEL, M.; Análise da forma e tamanho de grânulos de amidos de diferentes fontes botânicas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.27, n.3, p. 579-588, 2007.

LEONEL, M.; JACKEY, S.; CEREDA, M. P. Processamento industrial de fécula de mandioca e batata doce - um estudo de caso. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.18, n.3, p. 343-345, 1998.

LEONEL, M.; SARMENTO, S. B. S.; FERRARI, T. B.; Aproveitamento do gengibre *(zingiber officinale)* de qualidade inferior como matéria-prima amilácea. **Revista Raízes e Amidos Tropicais**, v.1, p. 9-18, 2005.

LIU, Q. Understanding starches and their role in foods. In: CUI, S. W. (ed) **Food Carbohydrates: Chemistry, Physical Properties and Applications**. Boca Raton: CRC Press, 2005. 309-355p.

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

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

LUSTOSA et al. Produção de farinha instantânea de mandioca: efeito das condições de extrusão sobre as propriedades térmicas e de pasta. Maringá, v. 31, n. 2, p. 231-238, 2009.

MANINGAT et al. Wheat starch: production, properties, modification and uses. In: BEMILLER, J. e WHISTLER, R. (ed) **Starch: Chemistry and Technology**. New York: Elsevier, 2009. 441-510p. (Food Science and Technology International Series).

MARCON et al. Expansion properties of sour cassava starch (*polvilho azedo*): variables related to its practical application in bakery. ***Starch/Stärke*****,** v.61, n.2, p. 716-726, 2009.

MATSUGUMA, L. S. **Caracterização do amido de mandioquinha-salsa (*arracacia xanthorriza*) nativo e modificado por oxidação**. 2006. 110 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) Universidade Estadual de Ponta Grossa, Paraná. 2006.

MENDHAM et al. **Vogel: análise química quantitativa**, 6ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002. 242p.

MURPHY, P. Starch. In: PHILLIPS, G. O. e WILLIAMS, P. A. (ed). **Handbook of hydrocolloids**. Boca Raton: CRC Press, 2000. 41-66p.

PADILHA, A. F.; AMBROSIO, F. **Técnicas de análise micro estrutural**. 1. ed. São Paulo: HEMUS, 2004. 190p.

PEREIRA, L. H. G. **Obtenção e estudo das propriedades físico-químicas de amidos de mandioca (*Manihot esculenta*) oxidados e ácido-modificados.** 2008. 108 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) Universidade Estadual de Ponta Grossa, Paraná. 2008.

PÉREZ, S.; BALDWIN P. M.; GALLANT, D. J. Structural features of starch granules I. In: BEMILLER, J. e WHISTLER, R. (ed). **Starch: Chemistry and Technology**. New York: Elsevier, 2009. 149-192p. (Food Science and Technology International Series).

PERONI, F. H. G. **Características estruturais e físico-químicas de amido obtidos de diferentes fontes botânicas**. 2003. 129 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto. 2003.

POLESI, L. **Amido resistente obtido a partir de amido de leguminosas e de seus hidrolisados**. 2009. 107 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos**. São Paulo: Edgar Blücher. 2004. 196p.

SALGADO et al. Caracterização Físico-química do grândulo do amido do feijão caupi. **Ciência e Tecnologia de Alimentos,** v. 25, n.3, p. 525-530.

SANCHÉZ-RIVERA et al. Partial characterization of banana starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. **Carbohydrate Polymers,** n.62, p. 50-56, 2005.

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. 1997.

SCHNITZLER et al. Thermoanalytical study of purine derivatives compounds. **Eclética Química,** v.29, p.71-78, 2004.

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Semina: Ciências Agrárias**, v.28, n.1, p.79-88. 2007.

SHIN et al. Effect of hydrothermal treatment on formation and structural characteristics of slowly digestible non-pasted granular sweet potato starch. **Starch/Stärke**, v. 57, n. 9, p. 421-430, 2005.

SIKORA et al. Use of modified starches as thickeners of cocoa syrups. **Food Science and Technology International,** v.10, n. 5, p. 347-354, 2004.

SINGH et al. morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. Review. **Food Chemistry,** v. 81, p. 219-231, 2003.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; **Principios de analisis instrumental**. 5. ed. Madrid: McGraw Hill, 2001. 1028p.

SRIROTH, et al. **Modification of Cassava Starch.** Paper presente at X International Starch Convention, 11-14 June 2002, Cracow, Poland. Disponível em: <www.cassava.org/Poland/Modification.pdf>. Acesso em: 15 jun 2009.

RAMIREZ et al. Engineering process and cost model for a conventional corn wet Milling Facility. **Industrial Crops and Products,** v. 27, p. 91-97, 2008.

TAGGART, P. Starch as an Ingredient: Manufacture and Applications. In: ELIASON, A. C. **Starch in Food: Structure, Function and Applications.** Boca Raton: CRC Press, 2004.

TAKIZAWA 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.

TAKO, M.; HIZUKURI, S.; gelatinization mechanism of potato starch. **Carbohydrate Polymers**, n.48, p. 397-401, 2002.

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

THOMAS, D. J.; ATWELL, W. A. **Starches**. St. Paul: Eagan Press. 1999. 91 p. (Eagan Press Handbook Series).

VIEIRA, C. F. **Efeito do tratamento com calor e baixa umidade sobre características físicas e funcionais dos amidos de mandioquinha salsa (*Arracacia xanthorrhiza*), de Batata Doce (*Ipomoea batatas*) e de Gengibre (*Zingiber offcinale*).** 2004. 122 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba. 2004.

VILPOUX, O. A. Cadeia de mandioca no brasil. Campo Grande: SEBRAE-MS, 2006. 82 p.

VILPOUX, O. A. Competitividade da mandioca no brasil, como matéria-prima para amido. **Informações Econômicas,** v. 38, n.11, p.28-38. 2008.

XIE, X.; LIU, Q.; CUI, S. W. Starch Modifications and Applications. In: CUI, S. W. (ed) **Food Carbohydrates: chemistry, physical properties and applications**. Boca Raton: CRC Press, 2005. 357-406p.

YONEMOTO, P. G.; CALORI-DOMINGUES, M. A.; FRANCO, C. L. M. Efeito de tamanho dos grânulos nas características estruturais e físico-químicas de amido de trigo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.27, n.4, p.761-771. 2008.

ZAVAREZE et al. Poder de inchamento e solubilidade de amido de arroz submetido ao tratamento térmico com baixa umidade. **Brazilian Journal of Food Technology (ITAL).** v.2, p. 31-35, 2009.

WANG, Y. J.; WANG, L. physicochemical propertirs of common and corn waxy starches oxidized by differentes levels of sodium hypoclorite. **Carbohydrate Polymers,** n. 52, p. 207-217, 2003.

WENDHAUSEN, P. A. P.; **Análises térmicas.** 1. ed. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2002. 47p.

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

WURZBURG, O.B. **Modified starches: properties and uses**. Boca Raton: CRC Press, 1989. 277p.

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