

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS

MARIANNE LOUISE MARINHO MENDES

**CARACTERIZAÇÃO PARA FINS INDUSTRIAIS DOS
AMIDOS NATIVO E MODIFICADOS EXTRAÍDOS DE
AMÊNDOAS DE SEMENTES DE MANGA, VARIEDADE
“TOMMY ATKINS”**

JOÃO PESSOA - PB

2011

Marianne Louise Marinho Mendes

**Caracterização para fins industriais dos amidos nativo e
modificados extraídos de amêndoas de sementes de manga,
variedade “Tommy Atkins”**

João Pessoa – PB

2011

Marianne Louise Marinho Mendes

**Caracterização para fins industriais dos amidos nativo e
modificados extraídos de amêndoas de sementes de manga,
variedade “Tommy Atkins”**

Tese apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia de Alimentos, Centro de
Tecnologia, Universidade Federal da
Paraíba, em cumprimento aos
requisitos para obtenção do título de
Doutor em Ciência e Tecnologia de
Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Pushkar Singh Bora

João Pessoa – PB

2011

M538c Mendes, Marianne Louise Marinho.

Caracterização para fins industrial dos amidos nativo e modificados extraídos de amêndoas de sementes de manga, variedade "Tommy Atkins" / Marianne Louise Marinho Mendes.-- João Pessoa, 2011.

131f. : il.

Orientador: Pushkar Singh Bora

Tese (Doutorado) - UFPB/CT

1. Tecnologia de Alimentos. 2. Semente de Manga – amidos nativo e modificados - aproveitamento. 3. Mangifera indica. 4. RVA.

UFPB/BC

CDU: 664(043)

Marianne Louise Marinho Mendes

Caracterização para fins industriais dos amidos nativo e modificados extraídos de
amêndoas de sementes de manga, variedade "Tommy Atkins"

Tese Aprovada em 26 / 09 / 2011

BANCA EXAMINADORA

Pushkar Singh Bora

Prof. Dr. Pushkar Singh Bora – Presidente da Banca

Heinz Johann Hoischuh

Prof. Dr. Heinz Johann Hoischuh – Membro interno

Vicente Queiroga Neto

Prof. Dr. Vicente Queiroga Neto – Membro interno

Gilmar Trindade de Araujo

Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araujo – Membro externo

Ana Paula Trindade Rocha

Profa. Dra. Ana Paula Trindade Rocha – Membro externo

Ao meu marido Paulo Gustavo

e ao meu filho Arthur.

Dedico!

AGRADECIMENTOS

Ao Deus do meu coração por permitir que suas Divinas Leis me conduzissem até aqui.

Ao meu marido Paulo Gustavo por me incentivar diariamente a sempre seguir em frente e ao meu filho Arthur por ter se tornado o motivo da minha persistência.

A minha mãe Eliane Marinho (“*in memorian*”) e ao meu pai Sérgio Mendes por me tornarem a pessoa que eu sou hoje.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Pushkar Singh Bora, não só pela orientação nesta pesquisa, mas também pela forte influência na minha formação profissional, carinho e amizade.

A minha Tia Ana Glória Marinho por todo amor e atenção.

A todos os meus familiares: minha avó Terezinha, tios, primos, sogra, cunhados pelo apoio e carinho.

Às verdadeiras amigas feitas durante essa jornada: Ana Paula Loura e Elisandra Costa por me mostrarem que a amizade é um dos maiores tesouros de nossas vidas.

A todos os colegas contemporâneos de doutorado, com destaque para Wilma, Adriana, Edvaldo, Olivaldo, Rita e Kátia.

Ao professor Tarcísio Cordeiro do curso de Biologia da UFPB pelo enorme auxílio na microscopia ótica.

Ao amigo Humberto Bandeira, secretário do PPGCTA por toda cooperação e afeto.

À professora Sylvia Paes da UNIVASF pela amizade, apoio e utilização de seu laboratório.

Às Profas. Cristhiane Omena e Maria Emília Ferraz da Universidade de Pernambuco, amigas de trabalho, por toda fraternidade, compreensão e estímulo.

Ao professor Leonardo Cavalcanti da UNIVASF pela disponibilização de seu laboratório.

Aos amigos e vizinhos Ana Paula Arapiraca, Sérgio Luis de Oliveira e Wiara Santo pelo carinho e incentivo.

A todos os professores do PPGCTA.

Aos funcionários vinculados aos laboratórios do PPGCTA, destacando S. Claudionor, Gilvandro e D. Eunice.

A todos que direta ou indiretamente cooperaram para a execução desta pesquisa, muito obrigada!

“É na experiência da vida que o homem evolui.”

Harvey Spencer Lewis

RESUMO

Após o processamento industrial da manga, caroço e casca, normalmente são descartados sem que haja o seu devido aproveitamento. O objetivo desta pesquisa foi estudar os amidos nativo e modificados (por oxidação, acidificação, succinilação e acetilação) de amêndoas das sementes de manga, variedade Tommy Atkins, comparando suas propriedades para uma possível utilização na indústria de alimentos. O amido nativo apresentou 71,56% de amido, 7,30% de lipídeos e 5,6% de proteínas. Os percentuais de carbonila e carboxilas do amido oxidado foram de 0,05 e 0,09%, respectivamente. O grau de substituição do amido succinilado foi 0,006 e o do amido acetilado, 0,025. Observou-se que as modificações químicas não alteraram a forma e tamanho dos grânulos de amido e estes demonstraram forma de ovais a elípticas, diâmetro maior de 5,52 a 29,38 μm e diâmetro menor de 4,17 e 22,55 μm . O amido que revelou o maior poder de intumescimento em relação à temperatura foi o acetilado (19,994 g.g^{-1}) a 85°C. O amido acidificado foi aquele de exibiu maior solubilidade de acordo com a temperatura (48,03 %). Já o amido succinilado apresentou maior PI quando se variou o pH (13,615 g.g^{-1}), no pH 4. Este mesmo amido revelou maior solubilidade conforme o pH (16,60 %), no pH 12. O amido oxidado demonstrou maior CAA (105,97 g.100g^{-1}) e menor CAO (50,74 g.100g^{-1}). O amido nativo expôs a maior transparência de pasta (13,45 %). Com relação às propriedades viscoamilográficas, o amido oxidado apresentou maior valor para todas elas: pico de viscosidade (3071,50 cP), viscosidade mínima (1088,50 cP), quebra de viscosidade (1983,00 cP), viscosidade final (4853,50 cP), tendência à retrogradação (3765,00 cP) e temperatura de pasta (79,70 °C). As propriedades encontradas para os amidos desta pesquisa assinalam que eles têm possíveis utilizações na indústria alimentar.

Palavras chaves: *Mangifera indica*, amêndoas, amido, modificações, RVA.

ABSTRACT

After the industrial processing of mango, stone and shell are usually discarded without its proper use. The objective of this research was to study the native and modified starches (by oxidation, acidification, succinylation and acetylation) of mango kernels seeds, variety Tommy Atkins, comparing their properties for possible use in the food industry. The native starch showed 71.56 % starch, 7.30 % lipids and 5.6 % proteins. The percentage of carbonyl and carboxyl groups present in oxidized starch were 0.05 and 0.09 respectively. The degree of substitution was 0.006 to the succinylated starch and 0.025 to the acetylated starch. It was observed that the chemical modification did not alter the shape and form of starch granules and these demonstrated shapes ranging from oval to ellipsoid, large diameter from 5.52 to 29.8 μm and smaller diameter from 4.17 to 22.55 μm . The starch that revealed the highest swelling power in relation to temperature was the acetylated one (19.994 g.g^{-1}) at 85°C. The acidified starch exhibited the highest solubility according to the temperature (48.03 %). Succinylated starch presented the highest swelling power varying the pH, 13.615 g.g^{-1} at pH 4. This same starch revealed the highest solubility according to pH, 16.60% at pH 12. Oxidized starch demonstrated the greatest water absorption capacity (105.97 g.100g^{-1}) and the lowest oil absorption capacity (50.74 g.100g^{-1}). The paste of native starch exposed the greatest light transmittance (13.45 %). Concerning to the paste properties, oxidized starch had higher values for all the parameters analyzed: peak viscosity (3071.50 cP), minimum viscosity (1088.50 cP), breakdown (1983.00 cP), final viscosity (4853.50 cP), setback (3765.00 cP) and paste temperature (79.70 °C). The properties found for the starch of this research indicate that they have possible uses in the food industry.

Key words: *Mangifera indica*, kernel, starch, modifications, RVA

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Manga, variedade Tommy Atkins.....	9
FIGURA 2 – Distribuição percentual por país da produção mundial de manga.....	10
FIGURA 3 – Produção brasileira de manga por região geográfica.....	10
FIGURA 4 – Amêndoas de caroços de manga, variedade “Tommy Atkins.....	12
FIGURA 5 – Representação esquemática do polímero de amilose.....	15
FIGURA 6 – Representação esquemática do polímero de amilopectina.....	17
FIGURA 7 – A) Classificação das cadeias da amilopectina em tipo A, B e C. B) Estrutura da amilopectina formando as regiões amorfas e cristalinas no grânulo de amido. C) Modelo da estrutura interna do grânulo de amido com a visualização dos anéis de crescimento e centro ou hilum.....	18
FIGURA 8 – Representação esquemática do grânulo de amido.....	21
FIGURA 9 – Microscopia eletrônica de varredura de alguns tipos de amido. (a) Milho comum; (b) Milho ceroso; (c) Batata; (d) Trigo; (e) Sorgo; (f) Milho verde; (g) Amaranto; (h) Milho com alto teor de amilose. (aumento de 4000x).....	24
FIGURA 10 – Representação da gelatinização grânulo de amido em alimentos.....	28
FIGURA 11 – Representação de alterações dos grânulos de amido em suspensão submetidos a processos térmicos.....	29
FIGURA 12 – Curva de empastamento típico, obtido em aparelho de RVA apresentando os parâmetros comumente medidos e viscosidade em unidade RVU.....	34
FIGURA 13 – Representação esquemática das principais reações que ocorrem	

durante a oxidação.....	41
FIGURA 14 – Estrutura do amido succinilado.....	44
FIGURA 15 - Reação do anidrido acético com o amido para a formação do amido acetilado.....	46
FIGURA 16 – Microscopia ótica dos amidos nativos e modificados do caroço de manga: (A) Amido nativo, (B) Amido oxidado, (C) Amido acidificado, (D), Amido succinilado, (E) Amido acetilado. (aumento 40X).....	67
FIGURA 17 – Distribuição de frequências do tamanho dos diâmetros maiores de grânulos de amidos nativos e modificados de amêndoas de sementes de manga.....	68
FIGURA 18 – Distribuição de frequências do tamanho dos diâmetros menores de grânulos de amidos nativos e modificados de amêndoas de sementes de manga.....	68
FIGURA 19 – Efeito da variação de temperatura no poder de intumescimento (g.g^{-1}) dos amidos nativo e modificados de amêndoas de sementes de manga.....	71
FIGURA 20 – Efeito da variação de temperatura na solubilidade (%) dos amidos nativo e modificados de amêndoas de sementes de manga.....	74
FIGURA 21 – Efeito da variação de pH no poder de intumescimento (g.g^{-1}) dos amidos nativo e modificados de amêndoas de sementes de manga.....	76
FIGURA 22 – Efeito da variação de pH na solubilidade dos amidos nativo e modificados de amêndoas de sementes de manga.....	78
FIGURA 23 – Capacidade de absorção de água e óleo dos amidos nativo e modificados de amêndoas de sementes de manga.....	79

FIGURA 24 – Transparência da pasta dos amidos nativo e modificados de amêndoas de sementes de manga (% transmitância a 650 nm).....

81

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Intervalos de temperatura de gelatinização de alguns tipos de amidos....	27
TABELA 2 – Amidos modificados, tipos e propriedades gerais.....	39
TABELA 3 – Programação utilizada pelo aparelho RVA-4 para a determinação dos parâmetros de viscosidade.....	58
TABELA 4 – Composição centesimal do amido nativo extraído das amêndoas das sementes de manga.....	60
Tabela 5 – Teores de carbonila e carboxila do amido oxidado de amêndoas de sementes de manga comparados com outros amidos oxidados encontrados na literatura.....	62
Tabela 6 – Grau de substituição (GS) e percentual de grupos succinil (%succinil) do amido succinilado de amêndoas de sementes de manga comparados com outros amidos succinilados encontrados em outras pesquisas.....	64
Tabela 7 – Grau de substituição (GS) e percentual de grupos acetil (%acetil) do amido acetilado de amêndoas de sementes de manga comparados com outros amidos acetilados encontrados em outros trabalhos.....	65
TABELA 8 – Propriedades de pasta por RVA dos amidos nativo e modificado de amêndoas das sementes de manga.....	82
Tabela 9 – Propriedades encontradas para o amido nativo e modificado de amêndoas de sementes de manga e possíveis aplicações para cada amido.....	88

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1. OBJETIVOS.....	6
1.1. Objetivos gerais.....	6
1.2. Objetivos específicos.....	
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	7
2.1. Considerações sobre a manga.....	7
2.2. Considerações sobre o amido.....	13
2.2.1. Estrutura e forma dos grânulos de amido.....	14
2.2.2. Propriedades dos amidos.....	23
2.2.2.1. Poder de intumescimento e solubilidade do amido.....	25
2.2.2.2. Gelatinização e retrogradação.....	26
2.2.2.3. Viscosidade.....	31
2.2.2.4. Transparência da pasta.....	35
2.2.2.5. Capacidade de absorção de água e óleo.....	36
2.3. Amidos modificados.....	37
2.3.1. Amido oxidado.....	40
2.3.2. Amido acidificado (hidrolisado)	43
2.3.3. Amido succinilado.....	44
2.3.4. Amido acetilado.....	46
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	48
3.1. Matéria-prima.....	48
3.2. Métodos.....	48
3.2.1. Extração do amido.....	48
3.2.2. Composição centesimal.....	50
3.2.3. Modificações do amido.....	50
3.2.3.1. Tratamento oxidativo.....	50
3.2.3.1.1. Conteúdo de carboxilas.....	51
3.2.3.1.2. Conteúdo de carbonilas.....	51
3.2.3.2. Tratamento ácido.....	52
3.2.3.3. Succinilação.....	52

3.2.3.4. Acetilação.....	53
3.2.4. Tamanho e forma dos grânulos.....	54
3.2.5. Propriedades funcionais.....	55
3.2.5.1. Poder de intumescimento e solubilidade em função da temperatura.....	55
3.2.5.2. Poder de intumescimento e solubilidade em função do pH.....	56
3.2.5.3. Capacidade de absorção de água e óleo.....	56
3.2.5.4. Transparência da pasta.....	57
3.2.5.5. Características viscoamilográficas dos amidos.....	57
3.2.6. Análise estatística.....	59
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
4.1. Composição centesimal.....	60
4.2. Conteúdo de carbonila e carboxila.....	62
4.3. Grau de modificação do amido succinilado.....	63
4.4. Grau de substituição (GS) do amido acetilado.....	65
4.5. Morfologia dos grânulos.....	66
4.6. Propriedades funcionais.....	70
4.6.1. Poder de intumescimento (PI) e solubilidade (S) em função da temperatura.....	70
4.6.2. Poder de intumescimento (PI) e solubilidade em função do pH.....	75
4.6.3. Capacidade de absorção de água (CAA) e óleo (CAO).....	78
4.6.4. Transparência da pasta.....	80
4.6.5. Características viscoamilográficas.....	82
4.7. Resumo das propriedades dos amidos nativo e modificados.....	87
5. CONCLUSÃO.....	89
REFERÊNCIAS.....	91
APÊNDICES.....	110

1. INTRODUÇÃO

A manga (*Mangifera indica* L.) é um dos frutos mais favorecidos, com valor comercial cada vez mais crescente nos trópicos, sendo usado em uma grande variedade de alimentos e produtos. Entretanto, consideráveis quantidades e caroço (semente) da manga são descartadas como resíduos de seu processamento industrial (PURAVANKARA; BOHGRA; SHARMA, 2000). Aproximadamente 40 a 60% do fruto são perdidos durante este processamento, sendo que 12 a 15% constituem-se de casca e 15 a 20% de caroço (KAUR et al, 2004). O destino para os resíduos do processamento de certas frutas, como a manga, amplamente cultivada em quase todo o Brasil, ainda é inadequado.

Dependendo da variedade, as amêndoas de sementes de manga contêm cerca de 6,0% de proteínas, 11% de lipídeos, 77% de carboidratos, 2% de fibras e 2% de resíduo mineral fixo, baseados em seu peso seco (ZEIN; EL-BAGOURY; KASSAB, 2005). Garg; Tandon (1997) destacaram ainda que os caroços de manga contêm em média 58% de amido. Portanto, todo este aporte de nutrientes é desperdiçado constantemente nos processos industriais.

Devido à grande quantidade de resíduos (casca e sementes) produzidos por tonelada de sucos processados é importante que cada vez mais sejam buscadas soluções para o aproveitamento dos mesmos. Isso só será possível incentivando-se o desenvolvimento de pesquisas, que ainda são reduzidas para o setor. Dessa maneira, uma utilização eficiente, econômica e segura para o meio ambiente desses resíduos, está se tornando mais importante devido à rentabilidade e aos possíveis empregos (SHIEBER; STITZING; CARLE, 2001).

O Brasil contribui bastante para produção dos resíduos do processamento industrial da manga, visto que é o sétimo produtor mundial desta cultura, produzindo mais de 1,5 milhão toneladas/ano (2007), sendo o Vale do São Francisco a principal região produtora, respondendo por cerca de metade desta produção (PINTO, 2008).

Atualmente, a manga variedade Tommy Atkins é a mais produzida e a que possui a maior participação no volume comercializado no mundo, devido principalmente à sua coloração intensa, produções elevadas e resistência ao transporte a longas distâncias. Originada da Flórida, nos Estados Unidos, essa variedade possui fruto de tamanho médio para grande (peso médio de 460g), com casca espessa e formato oval. Apresenta coloração do fruto

atraente (laranja-amarela coberta com vermelho e púrpura intensos). A polpa é firme, suculenta, e teor de fibra médio (COSTA; SANTOS, 2004).

O amido vem sendo extensivamente estudado e discutido na literatura nos últimos dois séculos, entretanto, sua história de utilização pelo homem data de milênios. Os egípcios (4000 a.C) e, mais tarde, os romanos utilizavam estas substâncias como um agente viscoso, enquanto os gregos também o usavam em preparações médicas. A popularidade do amido cresceu na Europa por volta do século XIV, devido ao seu uso como engomador de tecidos e subsequentemente, para fins cosméticos (KAUR et al, 2006). Mesmo o amido em sua forma nativa sendo um produto bastante versátil, desde os anos trinta do século XX, a química de carboidratos vem desenvolvendo numerosos produtos que demonstram ampla expansão de seus usos e utilidades (BEEMILLER; WHISTLER, 2009).

Esse composto é uma importante fonte energética para a alimentação humana (LEONEL; CEREDA, 2002), sendo o principal carboidrato de reserva produzido pelas plantas e consumido pelo homem. O amido fornece cerca de 70 a 80% das calorias consumidas pelo homem e a matéria-prima é disponível em quantidades suficiente, permitindo os processos industriais que o amido seja extraído com elevado grau pureza. Trata-se de uma matéria-prima renovável e atóxica (VAN DER BURGT, 2000). O fato de ser armazenado em grânulos insolúveis em água e de ser facilmente extraível torna-o único na natureza, com ampla possibilidade de utilização diretamente na dieta humana ou na indústria alimentícia (CORDENUNSI, 2006).

O amido encontra-se presente nos tecidos vegetais sobre a forma de grânulos intracelulares compactos, frequentemente com aspecto e estrutura característicos conforme sua planta de origem (CHEFTEL; CHEFTEL, 1992). Estruturalmente, é um homopolissacarídeo composto por cadeias de amilose e amilopectina, sendo que as variações nas quantidades desses dois constituintes podem resultar em grânulos de amido com propriedades físico-químicas e funcionais diferenciadas, o que pode afetar sua utilização em alimentos ou aplicações industriais (WANG; WHITE, 1994). A amilose é formada por unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas α (1-4), originando uma cadeia linear. Já a amilopectina é formada por unidades de glicose unidas em α (1-4) e α (1-6), formando uma estrutura ramificada. Embora a amilose seja definida como linear, atualmente se admite que algumas de suas moléculas possuam ramificações semelhantes à amilopectina. As proporções em que estas estruturas aparecem diferem entre as diversas fontes, entre variedades de uma

mesma espécie e ainda, numa mesma variedade, de acordo com o grau de maturação da planta (ELIASSON, 1996).

Conforme Cereda (2001), o amido contribui consideravelmente para as propriedades de textura de muitos alimentos e tem várias aplicações industriais como espessante, estabilizante coloidal, geleificante, agente de volume, retentor de água e agente de viscosidade. Nas indústrias agroalimentares, os amidos e derivados são utilizados como ingredientes, componentes básicos dos produtos ou aditivos empregados em baixas quantidades para melhorar a fabricação, apresentação ou conservação. A cozinha moderna privilegia cada vez mais os produtos prontos, congelados, embalados em porções individuais, sendo o amido adequado para a produção destes tipos de alimentos.

Grânulos de amidos de diferentes fontes botânicas já foram caracterizados quanto ao seu tamanho, forma, quantidade de componentes menores (como lipídeos) e a proporção amilose-amilopectina. No entanto a literatura fornece pouquíssimas informações sobre amidos provenientes de fontes não convencionais, tais como sementes e frutos, incluindo-se aí a manga (KAUR et al, 2004). De modo geral, pode-se dizer que as amêndoas dos caroços de manga são ricas em carboidratos, gorduras, proteínas e minerais, sendo que os mesmos em base seca possuem em média cerca de 58% de amido, 2,9% de açúcares redutores, 5,7% de proteínas, 0,8% de pectina, 9,3% de lipídeos e 1,1% de tanino (GARG;TANDON, 1997).

Apesar deste considerável percentual de amido nas amêndoas dos caroços de manga, há pouquíssimas informações válidas sobre suas características e propriedades, principalmente no que se refere à variedade Tommy Atkins. A grande maioria das pesquisas existentes que tratam com esse tema refere-se a caroços de manga de variedades indianas e africanas, sendo necessários estudos que caracterizem melhor as variedades cultivadas no Brasil.

Nos décadas, o mercado de amido vem registrando incremento e aperfeiçoamento, levando à busca de produtos com características específicas que atendam às exigências. A produção de amidos modificados é uma alternativa que vem sendo desenvolvida há algum tempo; entretanto, a possibilidade de introduzir novas matérias-primas amiláceas como fonte de amidos com características interessantes industrialmente, vem suscitando o interesse dos industriais da área (CEREDA, 2003).

Frequentemente, os amidos naturais ou nativos não são os mais adequados para processamentos específicos, pois hidratam facilmente, intumescem rapidamente, rompem-se, perdem viscosidade e produzem uma pasta pouco espessa, bastante elástica e coesiva. Então, torna-se necessário modificar o amido nativo para proporcionar características desejáveis aos alimentos. Essas modificações do amido nativo são feitas para proporcionar produtos amiláceos com propriedades funcionais específicas (CEREDA, 2001), sendo a produção de amidos modificados uma alternativa desenvolvida há algum tempo cujo objetivo é superar uma ou mais limitações dos amidos nativos, e assim, aumentar a utilidade deste polímero nas aplicações industriais (SILVA et al, 2006).

Bobbio; Bobbio (2003) citam que além de modificações genéticas, como é o caso do amido de milho com alto teor de amilose, a estrutura química do amido pode ser modificada por métodos químicos ou enzimáticos, com formação de produtos com propriedades diferentes do amido natural. As várias formas de se conseguir modificar os amidos nativos alteram uma ou mais das seguintes propriedades: temperatura de pasta, relação sólidos/viscosidade, resistência das pastas de amido à quebra de viscosidade por ácidos, calor e/ou agitação mecânica (cisalhamento), tendência de retrogradação, caráter iônico e hidrofílico (SWINKELS, 1996).

Neste trabalho, foram realizadas modificações químicas no amido nativo extraído da amêndoa do caroço de manga variedade Tommy Atkins, a saber: oxidação, hidrólise, succinilação e acetilação.

A oxidação é uma forma de modificação química que envolve a introdução de grupos funcionais carbonílicos e carboxílicos na molécula do amido, com sua subsequente despolimerização. Tais amidos tornam-se extremamente brancos e passam a ter retrogradação restrita. Os amidos oxidados podem ser usados em alimentos industrializados onde são requeridos sabor neutro e baixa viscosidade, como na fabricação de requeijão, creme para saladas e maioneses (KUAKPETOON; WANG, 2001).

Na modificação ácida (hidrólise), o amido é suspenso em solução diluída de ácido e mantido à temperatura controlada. O amido ácido-modificado não apresenta mudanças significativas na sua forma granular, no entanto, apresenta maior relação viscosidade fria/viscosidade a quente, resultando no aumento da tendência de geleificação da solução de amido e de formar gel sob resfriamento e repouso. A hidrólise ácida abaixo da temperatura de gelatinização acontece nas regiões amorfas dos grânulos, permanecendo as cristalinas

relativamente intactas. Estes amidos são utilizados na elaboração de caramelos, de goma e outros produtos de confeitaria, por causa de sua capacidade de formar pastas concentradas a temperaturas elevadas que geleificação muito bem ao esfriar. (FENNEMA, 2010).

Segundo Swinkels (1996), succinatos de amido podem ser obtidos pelo tratamento do amido granular em suspensão aquosa alcalina com anidrido succínico. Isto confere algumas propriedades hidrofóbicas aos amidos, sem destruir a dispersibilidade em água dos mesmos. Os amidos succinatos são usados como ligantes e espessantes em alimentos (CEREDA, 2003).

Outro proeminente método de modificação química é a esterificação por acetilação (ADEBOWALE; AFOLABI, LAWAL; 2002). Os amidos acetilados, além de sua composição normal, contêm grupos acetilas ligados às suas moléculas mediante ligação covalente. A introdução desses grupos substituintes diminui marcadamente a temperatura de gelatinização, enquanto o intumescimento e a solubilidade aumentam (BEEMILLER; WISTLER, 2009).

Diante do exposto, realizou-se nesta pesquisa a investigação das características físico-químicas e funcionais do amido extraído da amêndoa de caroços de manga variedade Tommy Atkins, bem como de seus derivados químico-modificados por oxidação, hidrólise, succinilação e acetilação, com o intuito de estudar fontes em potencial de amido e contribuir ecologicamente para o aproveitamento de resíduos da indústria alimentícia.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos gerais

Estudar os amidos nativo e modificados, por oxidação, acidificação, succinilação e acetilação, de amêndoas das sementes de manga, variedade Tommy Atkins, comparando suas propriedades para uma possível utilização na indústria de alimentos.

2.2. Objetivos específicos

- Extrair o amido de amêndoas das sementes de manga variedade “Tommy Atkins”;
- Determinar a composição centesimal do amido extraído;
- Modificar o amido nativo por meio de reações de oxidação, hidrólise, succinilação e acetilação;
- Determinar as características granulares (tamanho e forma) dos amidos nativo e modificados;
- Estudar as propriedades funcionais dos amidos, sendo elas poder de intumescimento e solubilidade, capacidade de absorção de água e óleo, transparência da pasta e propriedades viscoamilográficas.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Considerações sobre a manga

A manga (*Mangifera indicans* L.) pertence à família Anacardiaceae e figura entre as frutas tropicais de maior expressão econômica nos mercados brasileiro e internacional (BRANDÃO et al, 2003). Seu gênero, *Mangifera*, inclui cerca de 60 espécies, das quais a *Mangifera indica* é a mais importante, embora existam outras espécies que produzem frutos comestíveis, como *M. altissima*, *M. caesia*, *M. lagenifera*, *M. macrocarpa*, *M. odorata* e *M. sylvatica* (SANTOS-SEREJO, 2005). Trata-se de uma fruteira perene de porte arbóreo, dotada de copa frondosa. Atualmente é cultivada em diversas partes do globo terrestre, existindo diferentes variedades (PINTO, 2008).

Apesar de contemporaneamente ser encontrada nos mais distintos recantos do mundo, essa cultura é originária da Ásia Meridional e do Arquipélago Indiano, onde é cultivada há mais de 4.000 anos (SIMÃO, 1998). Relata-se que Alexandre, “O Grande”, localizou um pomar de mangas no Vale do Indo em 237 a.C., durante uma de suas invasões, e nas notas de Fahien e Sung-Yur, peregrinos budistas, há menção de um bosque de mangueiras presenteado a Buda por Amra Dharika, para que ele pudesse desfrutá-lo como lugar de repouso (MEDINA, 1981). No século XVI, quando os pomares não passavam de algumas raras fruteiras em torno de casas rurais, o imperador Akbar Mogul, que reinou na parte norte da Índia de 1556 a 1605, plantou cerca de cem mil mangueiras perto de Darbhanga (GOMES, 2007).

Da Índia, a manga foi transportada por um viajante chinês de nome Hwen Tisang que, visitando aquele país entre 622 e 645 a.C, levou-a ao conhecimento de outros povos. No entanto, a sua disseminação pelo mundo teve mesmo início com o despertar do comércio entre a Ásia e a Europa (SIMÃO, 1998).

Então, embora seja uma fruta tropical, a manga não é genuinamente brasileira (CARVALHO, 2007), sendo introduzida na América, no século XVI, provavelmente pelos portugueses no Brasil. Logo em seguida, seu cultivo foi iniciado no México pelos espanhóis. As primeiras plantas cultivadas no Brasil, no entanto, referiam-se às cultivares filipinas, que

geralmente produzem frutos com polpa fibrosa, baixa qualidade e semente poliembriônica, com pequena variação genética. Isso fez com que a cultura da manga ficasse inicialmente limitada a pequenos pomares, sem muita expressão, e especificamente para atender ao mercado interno de maneira bem regionalizada, por quase três séculos (FERREIRA, 2002).

Na metade do século XX, entretanto, foram realizadas introduções de cultivares indianas melhoradas, procedentes da Flórida, Estados Unidos, portadoras de melhor qualidade com sementes monoembriônicas, que induzem grande variabilidade quando plantadas de pé-franco. Esse fato modificou sensivelmente a mangicultura nacional, dando-lhe um novo alento, pois essas cultivares americanas produzem frutos com pouca fibra, bastante coloridos e mais resistentes à antracnose causada pelo fungo *Colletotrichum gloeosporioides* e são mais comercializáveis, permitindo inicialmente ampliar o excelente mercado interno e, mais recentemente, conquistar o mercado externo, notadamente dos Estados Unidos e Japão (PIZA JÚNIOR, 1988).

De acordo com Simão (1998), as mangas no Brasil são classificadas considerando o seu valor comercial, ou seja, para consumo *in natura* e para a indústria. Dentre as mangas destinadas ao consumo *in natura* destacam-se as variedades: Bourbon, Brasil, Carlota, Cingapura, Família, Haden, Imperial, Itamaracá, Monte d'Este, Non-plus-ultra, Espada e Oliveira-Neto. As variedades destinadas à indústria são a Extrema, Santa Alexandrina, Carlota, Itamaracá, as ditas americanas, Tommy Atkins, Zill, Van Dyke, Keitt, Kent, Palmer, Ruby e as da Índia, Mallika e Amrapali.

A manga variedade “Tommy Atkins” foi introduzida no Brasil em 1970, junto com muitas outras cultivares que foram testadas e algumas recomendadas para as condições brasileiras. Com o aumento da demanda interna e o interesse crescente pelas exportações a partir de 1980, a “Tommy Atkins” se mostrou bastante adequada, principalmente devido a sua maior tolerância à antracnose. A partir disso, juntamente com a “Keitt”, tem sido uma das cultivares mais plantadas no país (DONADIO, 1996).

Esta variedade destaca-se por apresentar boa aceitação nos mercados nacional e internacional. A sua comercialização no mercado brasileiro representa 79% da área plantada e o bom rendimento físico e boa resistência ao transporte a longas distâncias são os principais atributos a seu favor (PINTO, 2008). É uma variedade bastante produtiva, daí ser eleita pelos produtores para seus plantios. Apresenta poucas fibras, no entanto, é pobre no atributo sabor se comparada com outras variedades (GUERREIRO, CAVALCANTE, MACEDO, 2001).

Santos (2003) relata que os frutos da “Tommy Atkins” têm aproximadamente 12 cm de comprimento, 10 cm de largura, 9 cm de espessura e pesam de 400 a 700 g. Sua forma é oval-oblonga, de ápice arredondado, com pedúnculo inserido na região central. A casca é grossa, lisa, de cor amarelo-alaranjada, com manchas que podem ser vermelho-claro ou escuro. É resistente ao transporte e armazenamento. Durante estágio de maturação “de vez”, o fruto apresenta coloração arroxeado-púrpura e, quando maduro, vermelho-amarelo-brilhante. A polpa é de cor amarelo-escuro, textura firme e consistente, com fibras finas e abundantes, correspondendo a 80% do peso do fruto, apresentando 15% de sólidos solúveis. Na Figura 1, é possível observar foto de manga variedade Tommy Atkins.



FIGURA 1 – Manga, variedade Tommy Atkins.

Fonte: ASSIS, LIMA (2008)

Dada a sua importância econômica, em virtude do seu excelente sabor e elevado valor nutricional, a manga é a sétima cultura mais plantada no mundo e a terceira mais cultivada nas regiões tropicais, em aproximadamente 94 países (ANUÁRIO BRASILEIRO DA FRUTICULTURA, 2007). Na Figura 2, pode-se observar o percentual da produção mundial de manga, de acordo com os principais países produtores.

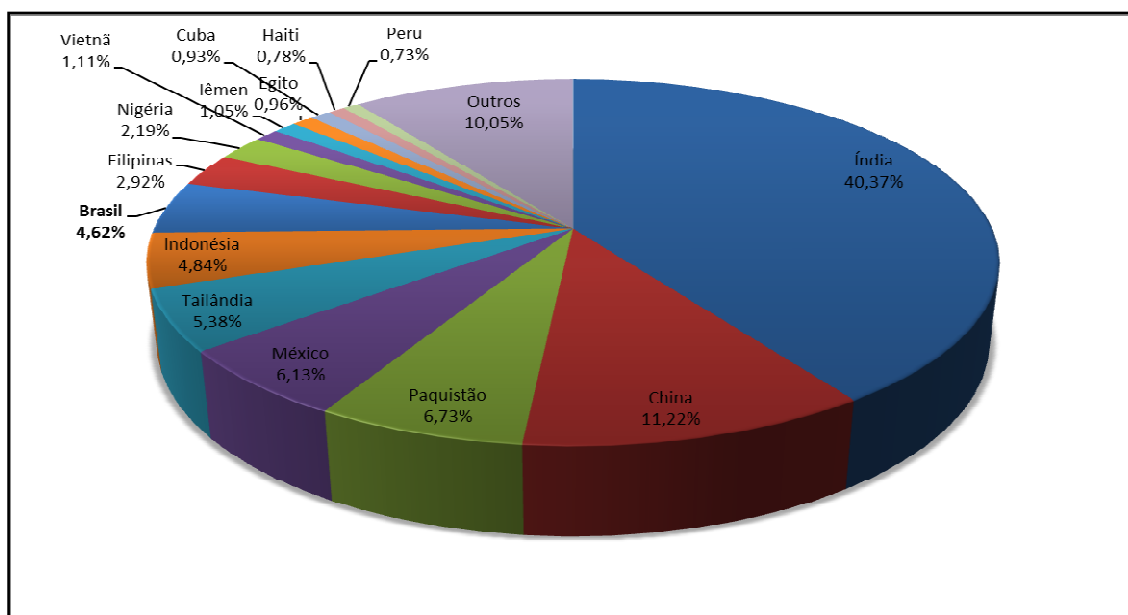


FIGURA 2 – Distribuição percentual por país da produção mundial de manga.

Fonte: FAO (2011).

Nos dias atuais, pode-se dizer que o Brasil está entre os principais países produtores de manga do mundo e sua produção em 2004 chegou a 845 mil toneladas (PINTO, 2008). Em 2000 o Brasil produziu 538 mil toneladas e desse total, exportou-se 94 mil toneladas o que representou 17,4% da produção brasileira, os 82,6% restantes da produção ficaram para a comercialização e consumo no mercado interno brasileiro (FAO, 2005). Na Figura 3, verifica-se a produção de manga por regiões do Brasil

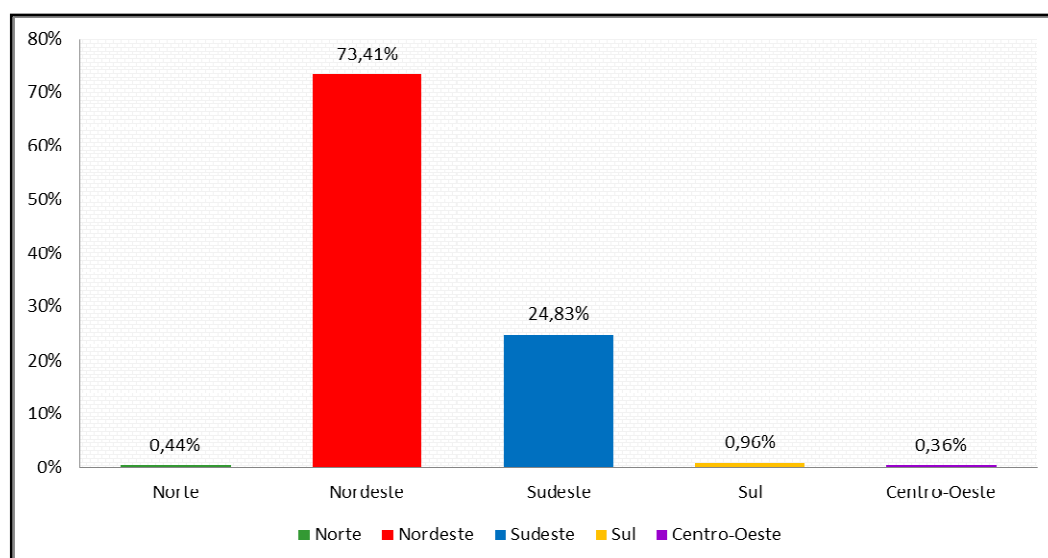


FIGURA 3 – Produção brasileira de manga por região geográfica.

Fonte: IBGE (2009)

Convém destacar que a mangueira é bastante cultivada em todos os estados do Nordeste brasileiro, em particular nas áreas irrigadas, que apresentam excelentes condições para o desenvolvimento da cultura e obtenção de elevada produtividade e qualidade de frutos. Esta cultura reveste-se de especial importância econômica e social, na medida em que envolve um grande volume anual de negócios voltados para os mercados interno e externo, e destaca-se entre as culturas produzidas no país (XAVIER et al, 2009).

No nordeste brasileiro, destaca-se a região do submédio do vale do São Francisco como uma das principais áreas de plantio de manga. Com produção em larga escala para exportação, Petrolina/PE e Juazeiro/BA, destacam-se por apresentar inúmeros recursos de infraestrutura, de irrigação e alto nível técnico de produção (ARAÚJO; CORREIA, 2002). Esse polo de fruticultura possui mais de 20 mil hectares implantados, sendo um dos maiores na produção e exportação desta fruta no Hemisfério Sul (SOUZA, 2002).

Em conformidade com os resultados da Pesquisa de Orçamentos Familiares (POF) do IBGE, feita em 2003, pode-se dizer que o Brasil também é um grande consumidor de manga. Esta pesquisa mostrou um consumo médio anual per capita da fruta de 888g para o país de modo geral, tendo como destaque a região Nordeste com 1068g, enquanto na região Centro-Oeste, com 325g per capita. Além disso, constatou-se que a população urbana (913g) consome mais esta fruta do que a população rural (766g), sendo a manga mais consumida quanto maior a renda dos habitantes.

Por outro lado, quando se avalia o volume de produção de 845 mil toneladas, descontando-se o que é processado (85 mil toneladas) e o que foi exportado (133 mil toneladas), chega-se a um volume de 627 mil toneladas para serem consumidas no mercado interno. Em outras palavras, o per capita deve ser de 3,76 kg por ano para que a perda seja igual a zero (FERRAZ, 2005). Como este per capita não ocorre, verifica-se uma grande quantidade de resíduos normalmente descartados.

Diversos estudos sobre a composição de frutas e resíduos agroindustriais brasileiros têm sido realizados com o intuito de que esses sejam adequadamente aproveitados, sendo que para agregar-lhes valor, é necessário o conhecimento dos constituintes com investigações científicas e tecnológicas (VIEIRA et al, 2009). No caso da manga, após o seu processamento industrial, quantidades consideráveis de sementes são descartadas como resíduos (PURAVANKARA; BOGHRA; SHARMA, 2000), estes equivalem a 40 a 60% da matéria-prima, sendo esta constituída de 12 a 15% de casca e 15 a 20% de sementes. Por este motivo,

o reaproveitamento dos nutrientes presentes no caroço e a transformação da casca em farinha pode ser um processo viabilizador e propulsor, devido à praticidade de uso, redução da perecibilidade e do volume a ser transportado, além de ser uma opção que evita danos ao ambiente (KOBORI, JORGE, 2005).

Segundo Medina (1981), a casca lenhosa e fibrosa do caroço alcança cerca de 50% do seu peso e a película envolvendo a amêndoa cerca de 2%. A amêndoa em si varia de 48 a 60%. Esta contém cerca de 6 a 15% de matéria graxa, 40 a 50% de amido e 12 a 18% de ácido tânico. As amêndoas de manga têm sido consideradas como fonte potencial de amido. A farinha extraída delas, após remoção do tanino (0,15%), é apropriada para aves e gado, sendo equivalente à do arroz, constituindo-se em uma boa fonte de amido industrial. Na Figura 4, observa-se foto de amêndoas de sementes da manga “Tommy Atkins”. Destaca-se que esta variedade de manga possui semente monoembriônica, sendo este fato uma das razões do sucesso de seu agronegócio no Brasil.



FIGURA 4 – Amêndoas de caroços de manga, variedade “Tommy Atkins”.

Fonte: Acervo próprio

3.2. Considerações sobre o amido

O amido é enzimaticamente produzido pelas plantas como fonte de energia, sendo armazenado na forma de grânulos (BOGRACHEVA; MEARES; HEDLEY, 2006). Segundo Núñez-Santiago; Bello-Pérez; Tecante (2004), este carboidrato está presente em muitas regiões dos vegetais, principalmente raiz, caule, fruto e semente e representa um importante componente de um grande número de produtos agrícolas como cereais (milho, trigo, arroz), onde o conteúdo de polissacarídeo vai de 30 a 80%; legumes (feijão, ervilha) com 25 a 50%; tuberosas (batata, mandioca) com 60 a 90%, em base seca, bem como de algumas frutas tropicais como banana que quando verde pode conter acima de 70%, em base seca. Ocorre também em algas e, pelo fato de ser facilmente hidrolisado em açúcar digerido, é um dos elementos mais importantes da alimentação humana (BOBBIO; BOBBIO, 2003).

Os seres humanos sempre utilizaram alimentos ricos em amido, quer sejam esses derivados de sementes, raízes ou tubérculos, entretanto o propulsor primário da indústria amilácea não foi a indústria de alimentos. Acredita-se que a utilização prática dos produtos amiláceos e talvez do próprio amido tenha sido desenvolvida pelos egípcios, no período pré-dinástico, sendo seu uso a princípio apenas desenvolvido para cimentar tiras de papiro. Na Idade Média, a fabricação de amido de trigo tornou-se uma indústria importante na Holanda e o amido holandês passou a ser considerado de alta qualidade, sendo uma forma primária de modificação do amido praticada neste período, a hidrólise ácida com o uso do vinagre. Naquela época a principal função do amido era o enrijecimento dos tecidos para engomá-los, destacando-se o produto como um artigo de luxo (BEEMILLER; WHISTLER, 2009).

Nas indústrias agroalimentares, os amidos e derivados são utilizados como ingredientes, componentes básicos ou aditivos adicionados em baixas quantidades para melhorar a fabricação, apresentação ou conservação. Dependendo de sua fonte botânica e de sua natureza nativa ou modificada, o amido pode, entre outras funções, facilitar o processamento, fornecer textura, servir como espessante, fornecer sólidos em suspensão ou proteger os alimentos durante o processamento, desempenhando assim, um importante papel no controle das características de um grande número de alimentos processados (SERRANO; FRANCO, 2005).

Para Bemiller (1997), cada amido é único e que quando se reconhece isso se abrem caminhos para o desenvolvimento de novos produtos. A composição do amido influencia diretamente suas propriedades funcionais. Devido às diferenças estruturais dos diversos tipos de amido não se pode generalizar nada sobre propriedades e comportamentos dos amidos de diferentes fontes botânicas.

3.2.1. Estrutura e forma dos grânulos de amido

De acordo com Beemiller; Whistler (2009), o amido é constituinte da maioria das plantas superiores, sendo acumulado transitoriamente nos cloroplastos durante o dia, quando a fotossíntese excede a demanda de assimilação pela planta, e transladado durante a noite para outras partes da planta, na forma de açúcares. Órgãos de reserva da planta, tais como semente, raízes e frutos, mantêm o amido armazenado para ser consumido na germinação e desenvolvimento de uma nova planta.

O amido armazenado nas células de sementes, raízes e tubérculos acha-se depositado na forma de grânulos mais ou menos brilhantes, apresentando formas e dimensões diversas. A estrutura do grânulo de amido está intimamente ligada ao seu desenvolvimento na célula viva. Nas células vegetais, os grânulos são formados dentro dos amiloplastos, envolvidos por uma matriz proteica, o estroma (FRANCO et al, 2001).

Quimicamente, o amido é composto pelas macromoléculas amilose e amilopectina. Tais moléculas não existem livres na natureza, mas como agregados semicristalinos organizados sob a forma de grânulos. O tamanho, a forma e a estrutura desses grânulos de amido variam conforme as fontes botânicas. Os diâmetros dos grânulos geralmente variam de 1 a 100 μm , e os formatos podem ser regulares ou irregulares (LIU, 2005). Pode-se dizer que, a funcionalidade do amido é devido à proporção dessas macromoléculas nele presentes, assim como a organização física das mesmas dentro da estrutura granular (CEREDA, 2001).

A amilose é um polímero essencialmente linear, embora recentemente evidências tenham sugerido a presença de algumas ramificações nesse polímero, composto de D-glucopiranoses em ligações α -1,4 e algumas poucas ligações α -1,6, apresenta massa molar média menor que 0,5 milhão, forma filmes fortes e géis firmes (THOMAS; ATWELL, 1999).

É capaz de interagir com o iodo, com produção de um complexo de inclusão helicoidal, tendo aproximadamente seis moléculas de glicose por giro, na qual a molécula de iodo está na cavidade central da hélice do polissacarídeo. Este complexo apresenta cor azul comum a absorção máxima das longitudes de ondas 620 a 680 nm. Em conformidade com a quantidade de amilose, os amidos podem ser classificados em diferentes grupos: amidos cerosos, que contêm pequenas quantidades de amilose (cerca de 1%), amidos normais, que contêm entre 17 e 24% de amilose, e amido de alta amilose, com 70% ou mais deste polímero (BELLO-PÉREZ; MONTEALVO; ACEVEDO, 2006).

Contudo, na maioria dos amidos, o teor de amilose varia em torno de 20 a 25% do peso do grânulo, mas pode atingir 60%, como ocorre na ervilha em que se pode encontrar até 60% de amilose e em algumas variedades de milho com elevado teor de amilose. Já em alguns cereais, denominados de cerosos, o teor de amilose é muito baixo, em média de 1,0% a 3,0%. A amilose e amilopectina estão presentes no grânulo de forma associada, porém a amilose pode ser separada das soluções de amido por apresentar solubilidade reduzida em solventes orgânicos como o butanol (COULTATE, 2004).

A amilose pode estar presente sob a forma de complexos amilose-lipídios (LAM – lipid amylose complexe) ou de amilose livre (FAM – free amylose). Segundo Vandeputte;Delcour (2004), é possível que os LAM, embora detectados no amido nativo, sejam formados em maior extensão durante o tratamento hidrotérmico ou a gelatinização. Na Figura 5, tem-se a representação esquemática do polímero de amilose.

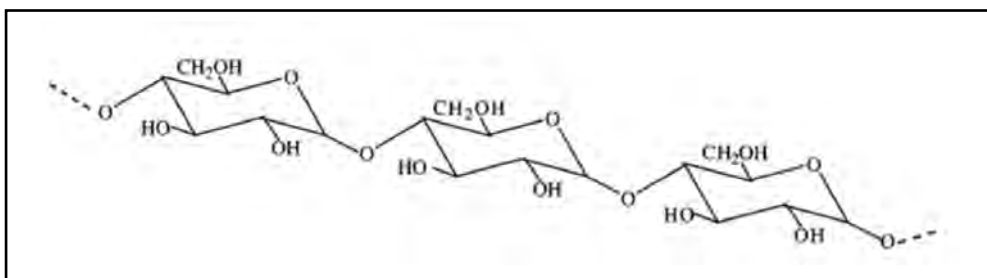


FIGURA 5 – Representação esquemática do polímero de amilose

Fonte: MURALIKRISHNA; NIRMALA (2005).

Conforme Thomas; Atwell (1999), embora ilustrada tipicamente por uma estrutura linear de cadeia, a amilose de fato é frequentemente helicoidal. O interior da hélice contém átomos de hidrogênio, é hidrofóbico e permite que a amilose forme complexos com ácidos

graxos livres, com componentes glicérideos dos ácidos graxos, com alguns álcoois e também com o iodo. Complexos de amilose com gorduras e emulsificantes de alimentos como mono e diglicérideos podem alterar as temperaturas de gelatinização do amido, modificando a textura e o perfil da viscosidade da pasta resultante e limitando a retrogradação.

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

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

A amilopectina é uma macromolécula altamente ramificada, formada por unidades de D-glicose, ligadas em α -1,4, com 4 a 6% de ligações α -1,6, nos pontos de ramificações entre as cadeias de glicose (CEREDA, 2001), apresenta massa molar de 50 a 500 milhões, forma filmes fracos e, quando em contato com solução de iodo, apresenta coloração avermelhada (THOMAS, ATWELL, 1999).

A molécula de amilopectinas (Figura 6) é constituída por uma cadeia principal, chamada cadeia C, que possui um grupamento final não redutor e numerosas ramificações, chamadas de cadeias B, nas quais o terceiro tipo de cadeia, as cadeias A, são fixadas. A amilopectina está presente em todos os amidos conhecidos, constituindo em torno de 75% dos amidos mais comuns e possui massa molar de 107 a 109 g/mol, dependendo de sua origem (FRANCO et al, 2001).

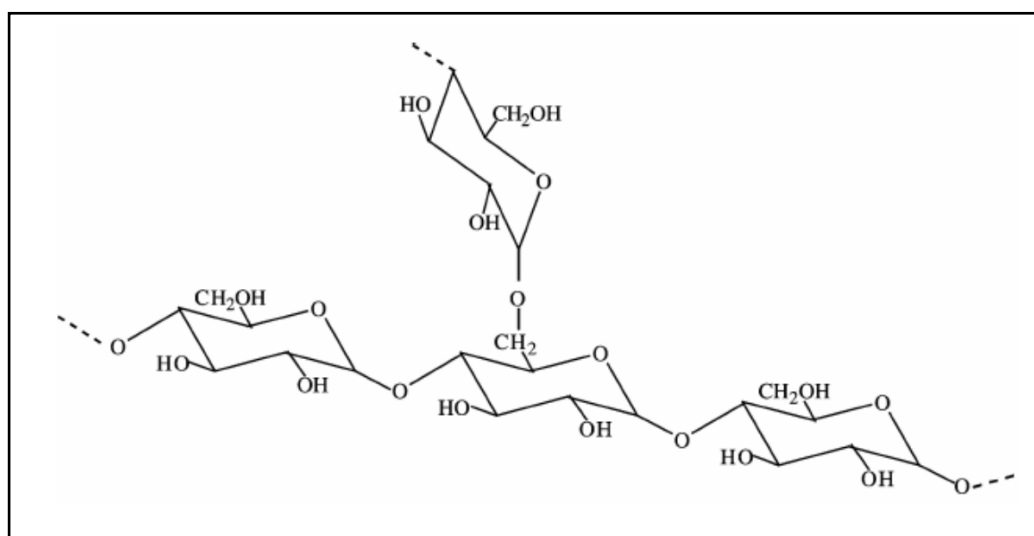


FIGURA 6 – Representação esquemática do polímero de amilopectina

Fonte: MURALIKRISHNA; NIRMALA (2005).

As ramificações presentes na cadeia da amilopectina consistem em um grande número de cadeias laterais lineares curtas, arranjadas em duplas hélices, formando cachos ou clusters (Figura 7). Estas estruturas são extremamente compactas, resultando em regiões cristalinas, conhecidas pela resistência à hidrólise, tanto ácida quanto enzimática (lamela cristalina). Estas regiões se alternam com regiões amorfas, mais suscetíveis à hidrólise ácida, que são pouco ramificadas e menos compactadas, na cadeia da amilopectina (lamela amorfa) (CORDENUNSI, 2006).

O arranjo da amilose e da amilopectina nos grânulos leva à formação de zonas de deposição mais ou menos densas. A região onde se concentra a amilopectina é mais densa ou cristalina. Sendo mais compacta, dificulta a entrada de moléculas como as de água e enzimas, apresentando-se mais resistente ao processo de hidrólise (CEREDA, 2001).

A amilopectina é, estrutural e funcionalmente, a mais importante das duas frações, pois sozinha é suficiente para formar o grânulo, como ocorre em mutantes que são desprovidos de amilose. Quanto à amilose, sua localização exata dentro do grânulo ainda é uma tarefa difícil. Acredita-se que ela esteja localizada entre as cadeias da amilopectina e aleatoriamente entremeada entre as regiões amorfas e cristalinas. As moléculas de amilose maiores estão concentradas no centro do grânulo e, provavelmente, participam das duplas hélices com a amilopectina, enquanto as moléculas menores presentes na periferia podem ser lixiviadas para fora do grânulo. Apesar de seu limitado papel na formação de cristais, a

amilose pode influenciar a organização das duplas hélices, interferindo na densidade de empacotamento das cadeias de amilopectina (TESTER; KARKALAS; QI, 2004). Kuakpetoon; Wang (2007) destacam que estudos recentes sugerem que parte da amilose pode cristalizar-se juntamente com a amilopectina, formando lamelas cristalinas. Porém, a organização exata desses componentes dentro do grânulo ainda não está totalmente esclarecida.

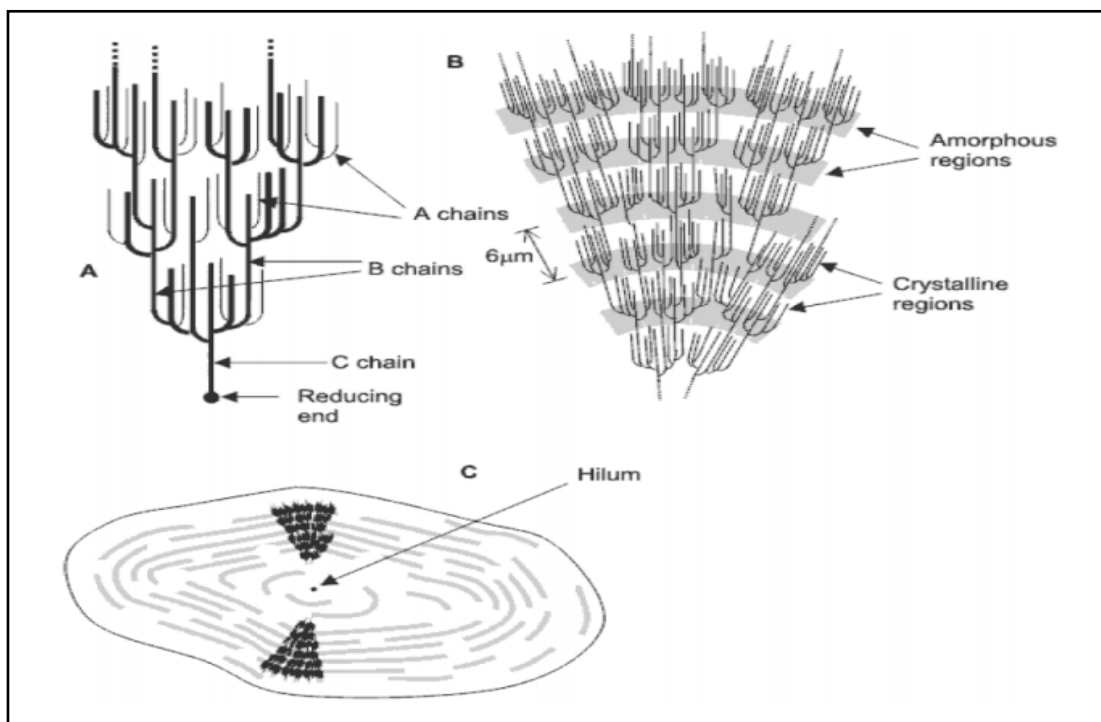


FIGURA 7 – A) Classificação das cadeias da amilopectina em tipo A, B e C. B) Estrutura da amilopectina formando as regiões amorfas e cristalinas no grânulo de amido. C) Modelo da estrutura interna do grânulo de amido com a visualização dos anéis de crescimento e centro ou hilum.

Fonte: Adaptados de PARKER & RING (2001).

Ressalta-se ainda que estudos têm demonstrado a existência de um terceiro componente denominado material intermediário na estrutura do amido (LIM; KASEMSUWAN; JANE, 1994). A quantidade e a estrutura deste material diferem de acordo com o tipo e grau de maturação do grânulo de amido (WANG et al, 1993). Este material intermediário consiste de cadeias lineares com grau de polimerização (DP) variando de 50 a 200 e moléculas levemente ramificadas, de baixa massa molar ($< 10^6$) e com comprimento de cadeia maior que o comprimento da amilopectina normal (BILIADERIS, 1991).

Tal componente pode também apresentar papel importante na determinação das propriedades funcionais do amido. A presença de um grande número de cadeias ramificadas curtas nesse componente pode contribuir para uma menor cristalinidade granular, temperatura de gelatinização, mudança na entalpia, viscosidade, grau de retrogradação e maior grau de digestibilidade pelas enzimas que promovem a hidrólise enzimática. Por outro lado, moléculas ramificadas que apresentam longos comprimentos de cadeias e menores graus de ramificação podem contribuir para a maior cristalinidade, temperatura de gelatinização, grau de retrogradação, viscosidade e firmeza de gel (VANDEPUTTE, 2003).

No entanto, o conceito de material intermediário ainda é obscuro devido a dificuldades no seu isolamento e na purificação, sendo que o principal critério para classificação ainda é o grau de ramificação e a massa molar (ELIASSON, 1996). Alguns pesquisadores consideram as amiloses ramificadas, com 20 ou mais pontos de ramificação em média, como sendo intermediárias (ELIASSON, 2004). Contudo, existem aqueles que não reconhecem essa amilose ramificada como material intermediário, uma vez que suas propriedades são muito semelhantes àquelas da amilose tradicional. Essa controvérsia ocorre devido às dificuldades ainda enfrentadas na caracterização precisa das cadeias da amilose e da amilopectina, uma vez que os limites de suas propriedades ainda são muito vagos e confusos (BULÉON et al, 1998).

A fração de lipídeos dos amidos, quando elevada, pode alterar características como a fixação de cor, o desenvolvimento de aromas e formação de complexos (BULÉON et al, 1998). A sua presença pode causar ainda um efeito redutor no intumescimento dos grânulos individualmente (SINGH et al, 2003).

Segundo Hoover (2001), as proteínas e minerais normalmente aparecem em pequena quantidade em amidos e não chegam a alterar suas propriedades funcionais. Normalmente, os amidos apresentam pequenas quantidades de minerais, como cálcio, magnésio, fósforo, potássio e sódio, dentre os quais apenas o fósforo apresenta significância funcional. O fósforo pode ser encontrado nos grânulos de amido nas formas de monoéster fosfato, fosfolipídeos e fosfato inorgânico (TESTER; KARKALAS; QI, 2004) e sua presença modifica as propriedades funcionais (LIM; KASEMSUWAN; JANE, 1994). Segundo Blennow; Engelsen; Munck (2000), o fósforo, nas diversas formas que pode ocorrer, pode aparecer ligado covalentemente aos grânulos nativos, alterando algumas propriedades reológicas como pastas muito claras, aumento na viscosidade e na consistência. Kerr (1950), citado por Vieira

(2003), afirma que a presença de moléculas esterificadas com fósforo forma uma barreira impedindo que enzimas atinjam os sítios de ação.

Os grânulos de amido são estruturas semicristalinas compostas por macromoléculas lineares e ramificadas arranjadas na direção radial. As macromoléculas formam ligações de hidrogênio por estarem associadas paralelamente, o que resulta no aparecimento de regiões cristalinas (GALLANT; BOUCHET; BALDWIN, 1997).

Conforme Vandeputte, Delcour (2004) e Tester; Karkalas; Qi (2004), a forma (redondo, oval, poliédrico), o tamanho de partícula (2 a 100 μ m) e a distribuição de tamanho da partícula (unimodal, bimodal, trimodal) dos grânulos são características da origem botânica. Normalmente o tamanho do grânulo se refere ao diâmetro médio do grânulo. Para isso, é utilizada uma classificação de tamanho em grânulos grandes (>25 μ m), médios (10 a 25 μ m), pequenos (5 a 10 μ m) e muito pequenos (< 5 μ g). O tamanho da partícula, inclusive a distribuição do tamanho, são algumas das características que fortemente influenciam nas propriedades funcionais do grânulo de amido. Bello-Pérez; Montealvo; Acevedo (2006) reportaram que os grânulos menores têm um maior poder de expansão, menor solubilidade, maior capacidade de retenção de água e baixa suscetibilidade enzimática à α -amilase. Tais características dos grânulos de amido estão entre os fatores de importância na determinação de seus usos potenciais. A determinação do tamanho de partículas e sua distribuição têm obtido crescente interesse das indústrias alimentícias, devido à influência sobre as propriedades de processamento de alimentos em pó (LEONEL; GARCIA; REIS, 2004).

De acordo com Oates (1997) e Buleón et al (1998), a superfície desses grânulos é plana e sem traços marcantes, exceto por algumas estrias e fissuras visíveis em alguns grânulos através de microscopia eletrônica de varredura (SEM-scanning electron microscopy). A base para os modelos atuais foi proposta por Lineback (1984) citado por Oates (1997), descrita como uma “bola de bilhar peluda”, em que a superfície do grânulo não é lisa, mas caracterizada por cadeias projetadas para fora. Mais tarde, Lynn; Stark (1992) descreveram um grânulo cuja superfície é caracterizada pelos terminais das cadeias de amilose e pelas ramificações da amilopectina, que seriam responsáveis pelo início da próxima camada de crescimento dos grânulos. Atualmente, a morfologia e a visualização de componentes secundários da superfície de alguns grânulos de amido têm sido realizadas por meio de microscopia de força atômica (AFM-atomic force microscopy) (BULEÓN et al, 1998).

Quanto à permeabilidade, a superfície do grânulo é relativamente impermeável a moléculas grandes, como amilases, devido ao compacto empacotamento das cadeias de amilopectina. A porosidade dos grânulos de amido à água e a pequenas moléculas solúveis ocorre devido à expansão reversível das regiões amorfas, que penetram por todo o grânulo durante a hidratação, formando uma fase contínua de gel. No entanto, a entrada de enzimas hidrolisantes e outras moléculas grandes para o interior dos grânulos é restrita e somente possível através de poros ou canais. Esses poros, na superfície de alguns grânulos, são orifícios ou canais que penetram em uma direção radial ao longo do grânulo. Estudos de microscopia eletrônica de varredura sugerem orifícios com diâmetros entre 0,1 e 0,3 μm , enquanto canais interiores teriam entre 0,07 e 0,1 μm (ELIASSON, 2004).

Em solução aquosa, o grânulo de amido é birrefringente quando visto microscopicamente sob luz polarizada. A refração pelas suas regiões cristalinas resulta no modelo típico de “Cruz de Malta”, o que caracteriza a orientação radial das macromoléculas. O centro ou “hilum”, encontrado no centro da cruz, é considerado o ponto original de crescimento do grânulo. Essa propriedade de birrefringência é devida ao alto grau de orientação molecular interna, não tendo qualquer relação com a forma cristalina em particular (LAJOLO; MENEZES, 2006). A representação esquemática do grânulo de amido é visualizada na Figura 8.

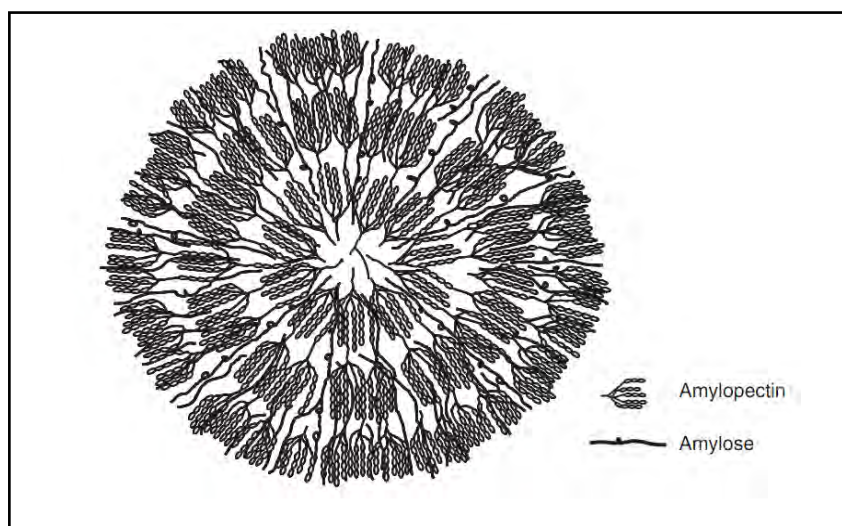


FIGURA 8 – Representação esquemática do grânulo de amido

Fonte: BEEMILLER, WISTLER (2009)

Os anéis de crescimento são organizados em regiões cristalinas e amorfas alternadas, motivo pelo qual é frequentemente descrito como um polímero semicristalino ou parcialmente cristalino. A fusão desses cristais e o rompimento dessa estrutura organizada formam a base para a gelatinização. A região cristalina é constituída pelas duplas hélices das cadeias paralelas A e B da amilopectina, sendo mais compacta, enquanto que a região amorfa, menos ordenada, contém os pontos de ramificação das cadeias laterais da amilopectina e possivelmente alguma amilose (Figura 7) (ELIASSON, 1996).

As ramificações agrupadas de amilopectina ocorrem como feixes de dupla hélice. De acordo com Biliaderis (1991), são as áreas cristalinas do amido que mantêm a estrutura do grânulo, controlam o seu comportamento na presença de água e os tornam mais ou menos resistentes aos ataques químicos e enzimáticos. A zona amorfa dos grânulos de amido é a região menos densa, mais suscetível aos ataques enzimáticos e absorve mais água em temperaturas abaixo da temperatura de gelatinização. Os diferentes graus de ordenamento estrutural dos grânulos são responsáveis pelas propriedades de birrefringência e cristalinidade. A birrefringência óptica e as propriedades de difração de raios -X fornecem ampla evidência de uma estrutura ordenada do grânulo de amido. Esta estrutura é formada por camadas concêntricas, que podem ser observadas em microscopia eletrônica de grânulos submetidos a tratamento ácido ou a digestão parcial por amilases (MATSUGUMA, 2006).

O exame microscópico dos grânulos é importante porque fornece informações sobre a origem dos amidos contribuindo para sua caracterização. Grânulos de amidos nativos podem ser reconhecidos pela forma, tamanho, e posição do hilo (FRANCO et al, 2001).

Grânulos ovais, circulares, esféricos, poligonais e aqueles com forma irregular também existem (LINDEBOOM; CHANG; TYLER, 2004). Os grânulos de amidos de tuberosas são geralmente volumosos e elipsoidais com hilos excêntricos ou poliédricos (GUILBOT; MERCIER, 1985). Grânulos de feijão e ervilha são caracterizados como um disco grosso com um “corte” ao redor da região equatorial ou na extremidade e um “recorte” em uma extremidade (LINDEBOOM; CHANG; TYLER, 2004). Jane et al (1994) usando técnica de microscopia eletrônica de varredura, analisaram 54 espécies e obtiveram grandes diferenças entre tamanho e a forma dos grânulos de amido das espécies avaliadas.

O tamanho do grânulo de amido é importante em diversas aplicações. Influencia a superfície de reação e interfere na velocidade de decantação durante os processos industriais. Grânulos com diâmetro homogêneo influem na biodegradabilidade dos amidos contidos em

plásticos enquanto que grânulos de amido tamanho grande têm sido evitados em produtos comestíveis como molhos e sobremesas lácteas que exigem uma sensação de maciez na boca (VAN DER KAMP et al, 1997). Os amidos nativos de maior tamanho de grânulo tendem a inchar a temperaturas menores. Por exemplo, o amido de milho gelifica e incha no intervalo de 62 a 72°C, mas de forma lenta. Em contraste o amido de batata, com tamanho de grânulo superior ao de milho, geleifica a temperaturas inferiores e seu intumescimento é mais rápido (KOKINI; KOKINI, LAI; CHEDID, 1992). Segundo Madsen; Christensen (1996), as propriedades térmicas de amidos também estão estreitamente relacionadas com o tamanho e a distribuição de tamanho dos seus grânulos.

De modo geral, pode-se dizer que a composição do amido, a gelatinização e as propriedades de pasta, a suscetibilidade enzimática, as características de cozimento e as propriedades de intumescimento e cristalinidade, são todos afetados pelo tamanho do grânulo. O conteúdo de amilose é mais alto em grânulos maiores, entretanto, o conteúdo de lipídeos é mais elevado em grânulos menores (LINDEBOOM; CHANG; TYLER, 2004). Verifica-se na Figura 9, microscopia eletrônica de varredura dos grânulos de alguns tipos de amido.

3.2.2. Propriedades dos amidos

Como o amido é considerado um produto de grande potencial, tanto para a alimentação humana e animal, quanto para a utilização nas indústrias, faz-se necessário o conhecimento de suas propriedades. A sua estrutura macromolecular, lhe confere propriedades particulares que devem ser investigadas e pesquisadas, a fim de que se obtenha a plena e eficaz utilização do amido em questão.

As propriedades funcionais do amido são extremamente importantes na sua forma de aplicação, pois a escolha do amido para determinado tipo de utilização está baseado em suas propriedades. Tais propriedades influenciam diretamente na formulação dos alimentos. A consistência da pasta de amido varia, dependendo do grau de gelatinização e do poder de intumescimento do grânulo. A textura de sua pasta é determinada pela deformação viscoelástica e depende da força das ligações intermoleculares e da quantidade de grânulos rompidos. A claridade de pasta ou gel pode variar de clara a opaca e esta propriedade está

relacionada à dispersão da luz resultante da associação da amilose e de outros componentes presentes no amido (KARAM, 2003).

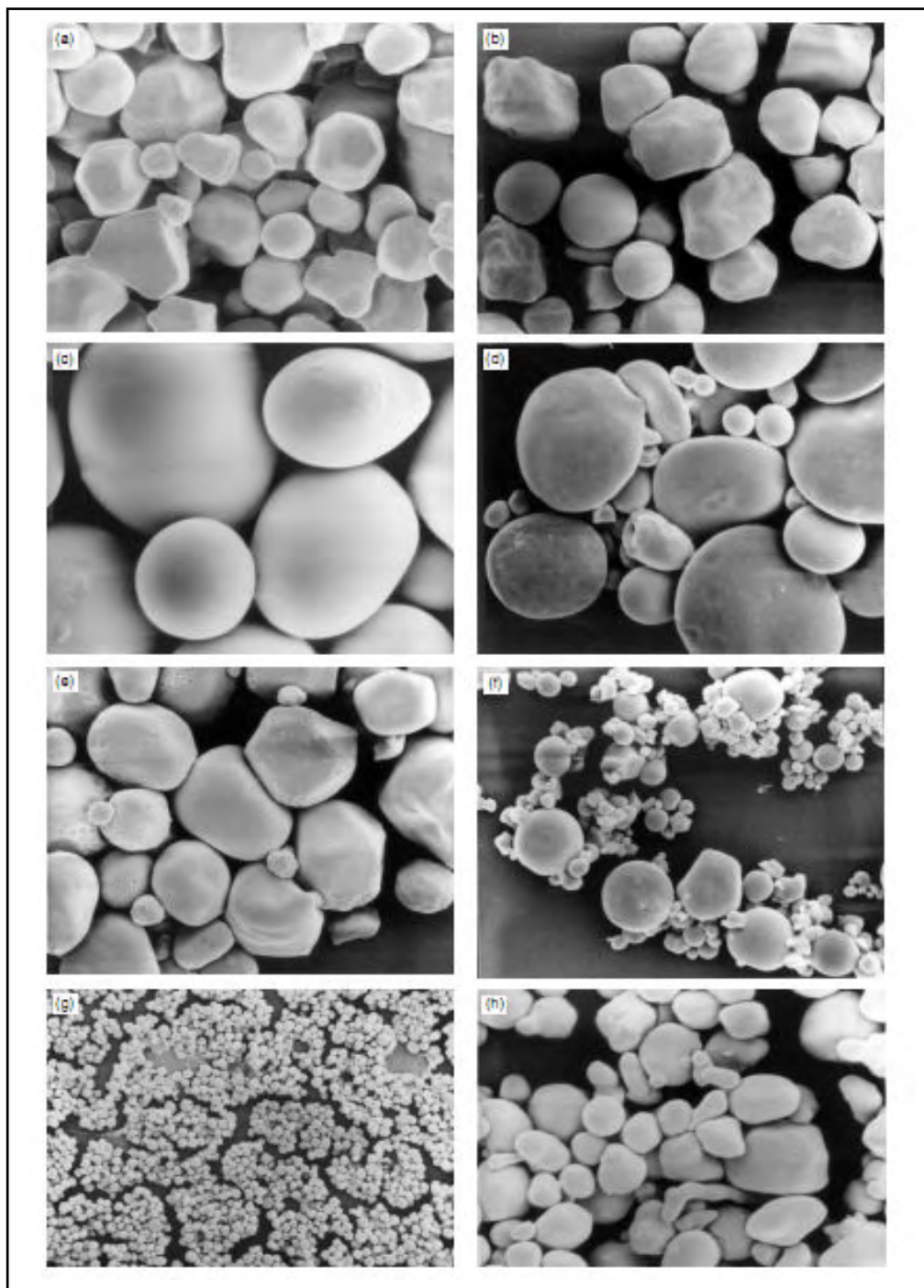


FIGURA 9 – Microscopia eletrônica de varredura de alguns tipos de amido. (a) Milho comum; (b) Milho ceroso; (c) Batata; (d) Trigo; (e) Sorgo; (f) Milho verde; (g) Amaranto; (h) Milho com alto teor de amilose. (aumento de 4000x).

Fonte: BEEMILLER, WISTLER (2009).

3.2.2.1. Poder de intumescimento e solubilidade do amido

Os grânulos de amido são formados por camadas que podem ser visualizadas em microscopia ótica. Geralmente, camadas claras e escuras são identificadas. Quando tratados termicamente em meio aquoso essas camadas se distanciam, devido à absorção de água. Cerca de dois terços do grânulo de amido não está arranjado de maneira cristalina, ficando evidente que nessas regiões amorfas as moléculas estão parcialmente hidratadas, ou seja, os grânulos estão um pouco inchados (intumescidos). O grau de hidratação está relacionado com o poder de intumescimento dos grânulos, influenciado pela associação molecular e pela composição química (FRANCO et al, 2001).

Portanto, pode-se dizer que o poder de intumescimento é uma medida da capacidade de hidratação dos grânulos, e sua determinação é feita pelo peso do grânulo de amido intumescido e de sua água oclusa (sedimento) por grama de amido. A solubilidade do amido também pode ser determinada na mesma suspensão; ela é expressa como a porcentagem (em peso) da amostra de amido que é dissolvida após aquecimento (LEACH; McCOWEN; SCHOCH, 1959).

Os mesmos autores determinaram o poder de intumescimento e solubilidade de vários amidos no intervalo de 50 a 95°C a fim de estabelecer evidências do grau de associação molecular dentro do grânulo de amido. Pelos resultados obtidos, esses autores concluíram que o poder de intumescimento e solubilidade são fortemente influenciados pela fonte botânica.

Os grânulos de amido intactos não são solúveis em água fria, mas podem reter pequenas quantidades de água, ocasionando um pequeno intumescimento, porém de forma reversível pela secagem (CEREDA, 2001). Em certas concentrações, torna-se um fluido dilatante, ou seja, o fluxo desse fluido é inversamente proporcional à pressão que é exercida; quanto maior a pressão, menor a fluidez. A insolubilidade do grânulo é devida às fortes ligações de hidrogênio que mantêm as cadeias de amido unidas (HOOVER, 2001).

Entretanto, quando o amido é aquecido em excesso de água, acima da temperatura de empastamento, a estrutura cristalina é rompida devido ao relaxamento de ligações de hidrogênio e as moléculas de água interagem com os grupos hidroxilas da amilose e da amilopectina, causando aumento do tamanho dos grânulos e solubilização parcial do amido (HOOVER, 2001).

Durante o intumescimento, componentes mais solúveis como a amilose, se dissociam e difundem-se para fora do grânulo. O lixiviamento da amilose é uma fase de transição de ordem e desordem dentro do grânulo de amido (TESTER; MORRISON, 1990). A concentração de amilose lixiviada é afetada pela concentração de amido e pela temperatura de aquecimento (LII; SHAO; TSENG, 1995).

3.2.2.2. Gelatinização e retrogradação

A gelatinização corresponde à ruptura irreversível da ordem molecular dentro dos grânulos de amido observada quando soluções aquosas diluídas desses grânulos são aquecidas acima de 60° C. Ocorre, então, uma perda da birrefringência em um intervalo de temperatura característico para cada tipo de amido, conforme sua origem botânica (BLANSHARD, 1987).

Para Bertolini (2010), a gelatinização exibe dois estágios de comportamento. O primeiro é limitado ao intumescimento e a um baixo nível de solubilização, que ocorre em torno da temperatura de gelatinização de 60 a 75° C. O intumescimento é primariamente propriedade da amilopectina, enquanto a amilose e os lipídeos inibem-no. O segundo estágio ocorre em torno de 90°C, onde os grânulos incham e se rompem, levando a uma solubilização mais ou menos completa (30 a 60%).

A partir disso, pode-se dizer que durante a gelatinização, muitos eventos ocorrem simultaneamente: difusão da água para o interior dos grânulos de amido com um intumescimento limitado, desaparecimento da birrefringência, perda da cristalinidade do grânulo, fase de transição endotérmica, intumescimento predominante do grânulo após a perda da birrefringência e um decréscimo nos tempos de relaxamento das moléculas de água. Observando-se por microscopia polarizada, os grânulos de amido nativo apresentam uma cruz escura de birrefringência (“Cruz de Malta”), que é característica de uma organização de macromolécula esferulítica dentro de cada grânulo. A perda da birrefringência durante a gelatinização reflete o desaparecimento da organização radial das cadeias de amilopectina e amilose (BERTOLINI, 2010).

Conforme Murphy (2000), no início da gelatinização, o grânulo sofre hidratação à temperatura ambiente, com absorção de água na faixa de 10-20 % da sua massa. Quando

aquecidos em meio aquoso, os grânulos de amido hidratam-se em consequência da energia do calor, que supera as forças de ligação entre as cadeias poliméricas. Continuando o aquecimento, a hidratação prossegue e o grânulo intumescce muitas vezes o seu volume original conferindo viscosidade à pasta de amido. A aparência muda e as moléculas mais solúveis de amilose tendem a sair dos grânulos. As ligações de hidrogênio que estabilizam a estrutura de dupla hélice são quebradas durante a gelatinização e substituídas por ligações de hidrogênio com a água, sendo o intumescimento controlado pela cristalinidade da molécula (TAGGART, 2004).

A hidratação, quando ocorre por cozimento, produz uma mudança irreversível na estrutura dos grânulos do amido onde as interações entre as moléculas de amido são substituídas pelas interações amido-água. Caso o aquecimento ou cozimento se prolongue, os grânulos de amido se rompem e desintegram e resultam em uma dispersão gelatinosa e, conforme o tipo de amido, a pasta formada possui características próprias. O ponto inicial da gelatinização e o comportamento do grânulo dependem da quantidade de água no meio (BUTARELO et al., 2004), do pH da solução, da presença de sais (LUALLEN, 2004), da fonte do amido e do tamanho do grânulo (SARMENTO et al, 1999). Verificam-se, na Tabela 1, os intervalos de temperatura de gelatinização de alguns tipos de amido.

TABELA 1 – Intervalos de temperatura de gelatinização de alguns tipos de amidos

Amido	Intervalo de gelatinização
Batata	56-66° C
Mandioca	58-70° C
Milho	62-72° C
Sorgo	68-75° C
Trigo	52-63° C
Arroz	61-77° C
Milho ceroso	63-72° C

Fonte: BOBBIO; BOBBIO (2003)

Devido à maior importância da amilopectina na cristalinidade do grânulo de amido, a presença da amilose reduz o ponto de fusão das regiões cristalinas e a energia necessária para o início da gelatinização uma vez que mais energia é necessária para iniciar a fusão na ausência de regiões amorfas ricas em amilose. Essa correlação indica que amidos com maior conteúdo de amilose, por apresentarem mais regiões amorfas e menos regiões cristalinas, apresentam menores temperaturas de gelatinização (DENARDIN, SILVA, 2009). Nas Figuras 10 e 11, pode-se observar representação da gelatinização do amido em alimentos, sendo que na Figura 10 observa-se o grão propriamente dito e na Figura 11 a representação do sistema como um todo.

Pode-se dizer que o intumescimento dos grânulos e a solubilização da amilose e amilopectina induzem a uma gradual perda da integridade granular com a geração de uma pasta viscosa (CEREDA, 2001).

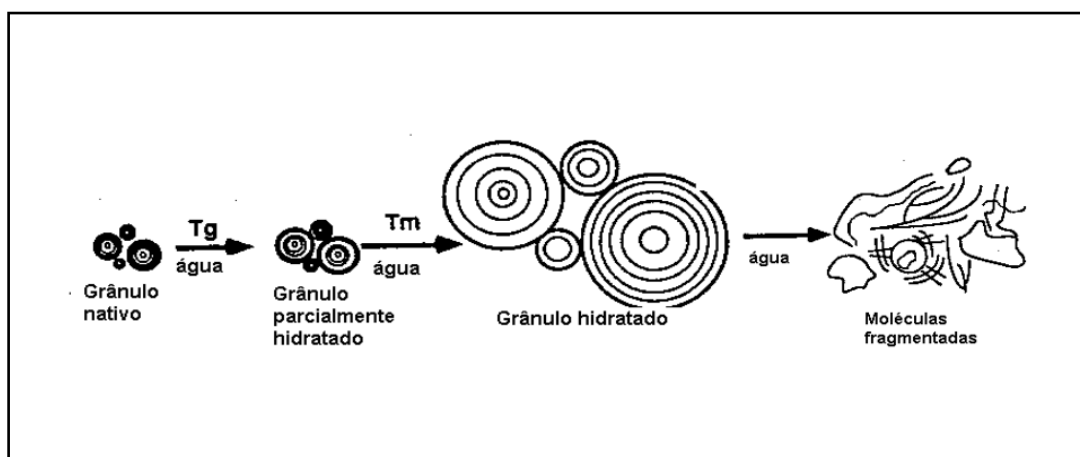


FIGURA 10 – Representação da gelatinização grânulo de amido em alimentos (Tg significa temperatura de transição vítrea e Tm – temperatura de fusão)

Fonte: WANISKA, GOMEZ (1999).

As mudanças que ocorrem nos grânulos de amido durante a gelatinização e retrogradação são os principais determinantes do comportamento de pasta desses amidos, as quais têm sido medidas principalmente pelas mudanças de viscosidade durante o aquecimento e resfriamento de dispersões de amido usando equipamentos denominados amilógrafos. No amilógrafo, durante a fase inicial de aquecimento de uma suspensão aquosa de amido, um aumento na viscosidade é registrado quando os grânulos começam a inchar. Neste ponto, oligômeros com baixa massa molar, particularmente oligômeros de amilose, começam a ser

lixiviadas dos grânulos. Um pico de viscosidade é obtido durante o empastamento, quando existe a maioria dos grânulos totalmente inchados (TSAI; LI; LIII, 1997).



FIGURA 11 – Representação de alterações dos grânulos de amido em suspensão submetidos a processos térmicos

Fonte: PEREIRA (2004).

Durante a fase de temperatura constante (95°C) os grânulos começam a se romper e continua a solubilização dos polímeros. Neste ponto ocorre uma quebra na viscosidade. Durante a fase de resfriamento, moléculas de amilose e amilopectina solubilizadas começam a se reassociar e outro aumento na viscosidade é registrado. Este segundo aumento da viscosidade é conhecido como tendência a retrogradação (MATSUGUMA, 2006). A tendência à retrogradação das pastas de amido depende da concentração e da massa molar da amilose, temperatura de armazenamento e da presença de outros agentes químicos na dispersão (KARIM; NORZIAH; SEOW, 2000).

A retrogradação é basicamente um processo de cristalização das moléculas de amido que ocorre pela forte tendência de formação de interações de hidrogênio entre moléculas adjacentes. A associação das moléculas do amido propicia o desenvolvimento de uma rede tridimensional mantida coesa pelas áreas cristalinas. Esta rede é formada por grânulos de

amido parcialmente inchados e componentes do amido em solução. A formação desta rede durante o resfriamento resulta na formação de géis (HOOVER, 2001). Com o tempo, este gel formado se torna gomoso e tem a tendência de liberar água. Esta liberação de água é conhecida como sinérese e é comumente encontrada em alguns produtos, como molhos em geral (FRANCO et al, 2001).

Segundo Ribeiro; Seravalli (2004), as moléculas de amilose, em função de sua estrutura linear, se aproximam mais facilmente e são as principais responsáveis pela ocorrência da retrogradação, enquanto na amilopectina o fenômeno parece ocorrer somente na periferia de sua molécula. No entanto, a amilose não é o único componente do amido que intervém na retrogradação, pois estudos realizados por Jaillais et al (2006) mostraram que sob determinadas condições experimentais, a retrogradação da amilopectina não pode ser excluída do total da fração do amido retrogradado. As curvas de viscosidade aparente fornecem as informações sobre a temperatura de início de formação de pasta, o pico de viscosidade, a resistência dos grânulos inchados à ação mecânica, assim como a influência do resfriamento sobre a viscosidade (retrogradação).

De acordo com Daniel et al (2006), a retrogradação é um grande problema em produtos alimentícios com vida de prateleira longa porque resulta na mudança de consistência e no endurecimento do produto final. Desta forma, vários estudos são desenvolvidos com objetivo de obter pastas de amido com melhores características (NABESHIMA; EL-DASH, 2004). A liberação de água ou sinérese, que ocorre em consequência da retrogradação é uma propriedade indesejável principalmente para produtos prontos como pudins, flans, entre outros produtos os quais são congelados e descongelados (MATSUGUMA, 2006).

Atualmente, várias técnicas têm sido utilizadas para avaliar o comportamento dos grânulos frente à gelatinização, tais como: difração de raios X, dispersão de nêutrons de pequeno ângulo, microscopia com luz polarizada e, principalmente, calorimetria diferencial de varredura (DSC-Differential Scanning Calorimetry). Além disso, alguns equipamentos também avaliam a viscosidade de pastas de amido, como o viscoamilógrafo Brabender, o visco-analisador rápido (RVA-rapid visco-analyser) e os viscosímetros de rotação, os quais dão uma ideia do comportamento do amido na gelatinização (ELIASSON, 2004).

3.2.2.3. Viscosidade

A viscosidade é uma das propriedades mais importantes dos materiais amiláceos. Sua curva representa o comportamento do amido durante o aquecimento e permite avaliar as características da pasta formada, pelas modificações estruturais das moléculas de amido e também pela tendência a retrogradação durante o resfriamento. Na presença de água e calor, os grânulos de amido expandem-se, a temperatura de gelatinização é atingida e, conseqüentemente, uma pasta é formada (LUSTOSA et al, 2009).

As mudanças que ocorrem nos grânulos de amido durante a gelatinização e retrogradação são, portanto, os principais determinantes do comportamento de pasta desses amidos, as quais têm sido medidas principalmente pelas mudanças de viscosidade durante o aquecimento e resfriamento de dispersões de amido.

Segundo Franco et al (2001) a viscosidade de pasta do amido, avaliada em viscoamilógrafo, parece ser determinada por dois fatores: o grau de intumescimento dos grânulos e a resistência desses à dissolução pelo calor ou a fragmentação pela agitação mecânica.

Os amidos exibem comportamento viscográfico único frente à mudança de temperatura, concentração da pasta e taxa de deformação aplicada. Isto pode ser medido através de aparelhos analíticos denominados viscoamilógrafos da empresa alemã Brabender, que é o mais tradicional. Atualmente o equipamento australiano RVA (Rapid Visco Analyser) por ser mais rápido, tem sido intensamente utilizado nos trabalhos. A forma de uma curva produzida por um viscoamilógrafo é o reflexo do processo que ocorre durante o período de gelatinização de uma amostra do amido (SINGH et al, 2003).

Essa avaliação da viscosidade de amidos, feita tradicionalmente com o uso do aparelho Brabender, apresenta uma boa habilidade discriminativa no perfil de empastamento. Entretanto, o longo tempo de análise, a grande quantidade de amostra requerida, a pequena reprodutibilidade de instrumento para instrumento e o difícil procedimento de calibração vêm motivando o uso do RVA (analisador rápido de viscosidade), que está se tornando muito popular para análise das propriedades de pasta dos amidos (THOMAS; ATWELL, 1999).

O perfil de empastamento de amidos obtidos pelo RVA inclui pico de viscosidade, quebra de viscosidade, viscosidade mínima, tendência à retrogradação, viscosidade final e temperatura de pasta (THOMAS; ATWELL, 1999). A altura do pico para uma dada concentração reflete a característica do grânulo entumecer com absorção de água até o seu colapso. Os amidos que são capazes de entumecer muito, apresentam baixa resistência de ruptura no aquecimento e também exibem uma viscosidade significativamente decrescente após atingir um valor máximo (SINGH et al, 2003).

Sarmiento (1997), estudando o RVA, verificou que a forma do pico na curva é fortemente influenciada pela concentração inicial de amido em suspensão na amostra. O aumento na viscosidade durante o período de resfriamento indica uma tendência dos vários constituintes presentes na pasta gelatinizada, tais como grânulos inchados, fragmentos de grânulos inchados, coloides e biopolímeros dispersos, de associarem-se ou retrogradarem enquanto a temperatura decresce. Quando uma dispersão de amido é aquecida, os grânulos absorvem quantidade da água disponível e se incham. No início, a viscosidade aumenta rapidamente até atingir um valor máximo, sendo que em seguida, geralmente a viscosidade diminui bruscamente, devido à fragmentação dos grânulos. A variação da viscosidade da pasta enquanto esta é continuamente agitada a 95°C durante trinta minutos, indica a resistência dos grânulos inchados à ação mecânica. A taxa de incremento da viscosidade é calculada pelo tempo em minutos de sua mudança de 50 a 100 RVU. A unidade RVU representa uma viscosidade aparente e é igual à unidade cP/11,6

De acordo com KARAM (2003) e PERONI (2003), os parâmetros normalmente determinados para interpretação das propriedades de pasta através da curva de empastamento são:

- Temperatura de pasta: temperatura em graus célsius, calculada com base no tempo de funcionamento do RVA (6°C/min), correspondente ao ponto onde se inicia a formação da curva;
- Viscosidade de pico: valor de máxima viscosidade do amido, durante o ciclo de aquecimento;
- Quebra: diferença de viscosidade entre o pico máximo e a viscosidade mínima a 95°C;
- Viscosidade Final: valor da viscosidade à temperatura final de resfriamento (50°C);

- Retrogradação: diferença de viscosidade mínima a 95°C e a viscosidade final também chamado de setback.

No RVA, durante a fase inicial de aquecimento de uma suspensão aquosa de amido, um aumento na viscosidade é registrado e os grânulos começam a inchar. Neste ponto, polímeros com baixa massa molar, particularmente a amilose, começam a ser lixiviadas dos grânulos. Um pico de viscosidade é obtido durante o empastamento, quando existe a maioria dos grânulos totalmente inchados, grânulos intactos e o alinhamento molecular de qualquer polímero solubilizado ainda não ocorreu dentro do campo de atrito do instrumento (TSAI; LI; LII, 1997).

Durante a fase de temperatura constante (95°C) os grânulos começam a se quebrar e a solubilização dos polímeros continua. Neste ponto ocorre uma quebra na viscosidade. Durante a fase de resfriamento, fragmentos de amilose e amilopectina solubilizados começam a se reassociar e outro aumento na viscosidade é registrado. Este segundo aumento da viscosidade é a tendência a retrogradação ou setback. Dependendo do tipo de amido (fonte botânica, amido natural ou modificado), do pH da suspensão aquosa e da programação de aquecimento, vários perfis de gelatinização e empastamento podem ser gerados (WHISTLER; BEMILLER, 2009).

Uma alta viscosidade é desejável para usos industriais, nos quais o objetivo é o poder espessante. Para isso, é necessário o controle da retrogradação no resfriamento. Uma das propriedades mais importantes do amido é a gomificação, que possibilita absorção, no aquecimento, de até 2,5 mil vezes sua massa em água. O aquecimento em excesso de água causa o intumescimento irreversível, porém limitado, dos grânulos, os quais se tornam muito sensíveis a estresses mecânico e térmico ou à acidez do meio. Mas, uma vez resfriado, ou ainda, congelado, os polímeros de amido nativo se reagrupam, liberando água e danificando o gel formado (CEREDA, 2002).

Na Figura 12, demonstra-se curva de empastamento típico, obtido em aparelho de RVA apresentando os parâmetros comumente medidos e viscosidade em unidade RVU.

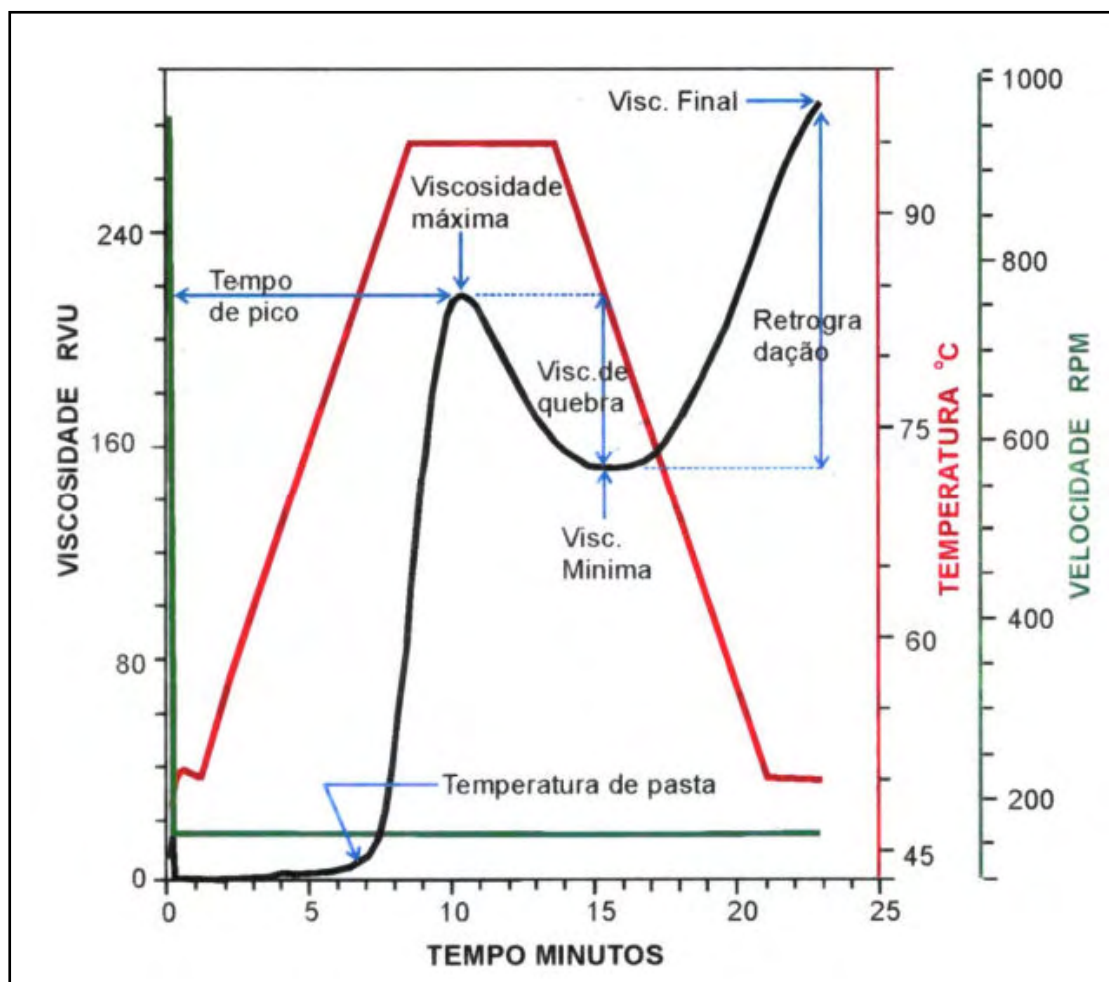


FIGURA 12 – Curva de empastamento típico, obtido em aparelho de RVA apresentando os parâmetros comumente medidos e viscosidade em unidade RVU.

Fonte: Domingues (2002).

É importante, portanto, estabelecer definições para cada dos fenômenos observados para a correta interpretação dos viscoamilogramas. Com base nisso, Mestres (1996) definiu os termos gelatinização, empastamento e gelificação, como forma de diferenciá-los e entendê-los. Seguem as tais definições propostas pelo referido autor:

- Gelatinização é o fenômeno da fusão dos amidos com a perda da sua estrutura cristalina e pode ser verificada pela perda da cruz de birrefringência; perda do espectro de difração de raios-X (perda da cristalização) e surgimento de uma endoterma de gelatinização;
- Empastamento ou estado de pasta é a consequência da perda da estrutura cristalina, que produz um intumescimento dos grânulos com solubilização parcial dos biopolímeros e induz ao aparecimento de propriedades viscoelásticas. Ocorre depois da gelatinização do amido (fusão) num grande intervalo de tempo;

- Geleificação ocorre durante o resfriamento da pasta. O gel se opõe a uma solução por sua estrutura, sendo que a fase contínua é o polímero que forma uma rede tridimensional tendo em seu interior o solvente que se constitui na fase dispersa. É esta estrutura de rede que confere as propriedades viscoelásticas aos géis.

3.2.2.4. Transparência da pasta

A transparência/opacidade ou claridade da pasta de amido é um atributo importante de qualidade deste produto e varia consideravelmente conforme a fonte botânica. Maiores teores de amilose no amido resultam em pastas mais opacas enquanto teores menores propiciam pastas mais claras. A transparência da pasta é afetada também pelo pH, presença de sais e procedimentos de solubilização (CEREDA, 2002).

Portanto, tal propriedade, é um dos importantes atributos do amido para aplicação em alimentos. Por exemplo: amidos usados como espessantes em recheios de tortas devem ser preferencialmente transparentes, por outro lado, amidos usados em molhos para saladas devem ser opacos (CRAIG et al, 1989).

Independente de fatores estéticos, a claridade de pastas de amidos tem relação com outras características tecnológicas. De maneira geral, amidos com alta tendência a retrogradação produzem pastas mais opacas (CIACCO, CRUZ 1982).

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

- Pasta transparente: com pouca ou nenhuma estrutura granular e nenhuma associação de cadeias após a formação de pasta. Estas pastas são extremamente transparentes que quase não refletem luz (baixa brancura) e fornecem imagens fortes e claras de objetos vistos através delas;

- Pasta moderadamente transparente: com pouca ou nenhuma estrutura granular com substancial associação das cadeias depois do empastamento. Estas pastas serão moderadamente transparentes por causa de uma deficiência de estrutura granular, mas irão

refletir ou dispersar uma quantidade significativa de luz por causa de um grande número de zonas de junções na fase dispersa. Como as pastas têm aparência branca, elas reduzem a nitidez das imagens vistas através delas;

- Pasta opaca: apresenta intumescimento granular remanescente com pouca associação de cadeias após a formação de pasta, mostrando-se opaca devido a estrutura granular que permanece e que causa refração da luz em diferentes extensões e distorce imagens. Esta refração reduz a luz em diferentes extensões e distorce imagens. Esta refração reduz a transmitância de luz e a pasta fica moderadamente branca.

O percentual de transmitância está diretamente ligado à claridade da pasta de amido, por exemplo, se a luz passa através de uma solução sem absorção nenhuma, a absorbância é zero e a transmitância é 100 %. No caso em que toda a luz é absorvida a transmitância é zero e a absorbância é infinita, ou seja, quanto maior a transmitância maior a claridade da pasta (menor a turbidez e menor a absorbância) (USP, 2004).

3.2.2.5. Capacidade de absorção de água e óleo

Quando o amido está presente em água fria, os grânulos se incham ligeiramente de 10 a 20% devido à difusão e absorção da água nas regiões amorfas, mas esse intumescimento é um processo reversível no momento em que esses grânulos são desidratados (BELLO-PÉREZ; MONTEALVO; ACEVEDO, 2006).

De acordo com Rikard, Asaoka, Blanshard (1991), as moléculas de água intimamente absorvida às macromoléculas são denominadas “água ligada” e refletem a habilidade de uma superfície molecular em formar ligações fracas, não-covalentes, com a água. O teor de água ligada associado aos grânulos de amido influencia as características de expansão dos mesmos.

O que ocorre neste caso é que, nas zonas amorfas os componentes que expandem são a amilose e um pouco de amilopectina. Essa expansão é limitada por ser severamente restringida pelas camadas essencialmente contínuas de amilopectina cristalina (Morrison, 1995). Esta característica é importante na produção de produtos expandidos como snacks, biscoitos, etc.

3.3. Amidos modificados

O amido é utilizado em muitos alimentos e outras aplicações industriais devido à sua abundância universal, baixo custo relativo e habilidade de oferecer um amplo leque de propriedades funcionais aos alimentos e aos produtos não-alimentares. Entretanto, muitos amidos em sua forma nativa apresentam limitações que os tornam menos adequados para a diversidade de aplicações requeridas. Por esta razão, muitas vezes o amido utilizado como alimento, ou para outros fins industriais, tem que ser modificado (química, física, enzimaticamente) antes de sua utilização, com o objetivo de melhorar e aperfeiçoar as propriedades físicas do polímero em consonância com a sua aplicação específica (BERTOLINI, 2010).

Portanto, o amido submetido a modificações apresenta características próprias para aplicações industriais específicas. A sua funcionalidade e melhoria em relação à estabilidade/qualidade dos produtos quando comparado ao amido nativo em termos de temperatura de gelatinização, estabilidade ao aquecimento/resfriamento, formação de géis com consistências desejáveis e aspecto mais claro, atendem aos interesses das indústrias alimentícias (SILVA et al, 2006).

Os amidos modificados são utilizados por apresentarem vantagens tecnológicas quando aplicados a processos e produtos nos quais os amidos nativos normalmente não são eficientes. Desta forma esses amidos apresentam maior flexibilidade funcional, sendo utilizados como agentes ligantes, de umidade e de textura. Por sua abundância, apresentam vantagens econômicas em relação a outros espessantes, por exemplo, as gomas carragena e xantana (PEDROSO, 2006).

O grau de modernização e os hábitos de consumo da população é que determinam a demanda da produção de amidos modificados. À medida que um país se desenvolve as indústrias se expandem resultando no aumento da produção e da procura por alimentos industrializados. Este potencial depende diretamente do grau de modernização das indústrias e dos hábitos de consumo da população, como, por exemplo, a busca por pratos prontos e semi-prontos, conservas e congelados; portanto, a demanda por esses produtos está diretamente relacionada ao crescimento da economia do país (CARDOSO, 2003).

De acordo com Bertolini (2010), pode-se dizer, portanto, que os amidos são modificados com a finalidade de acentuar suas características positivas, minimizar suas características indesejáveis ou receber um novo atributo. Limitações comuns associados com o amido nativo normal são excessiva viscosidade com baixo teor de sólidos (dificuldade de movimentação, falta de corpo), alta susceptibilidade à retrogradação (gel opaco, sinérese e falta de estabilidade de congelamento e descongelamento), e falta de tolerância do processo. Ainda segundo o mesmo autor, pela modificação adequada podem ser feitas alterações em um ou mais dos seguintes atributos:

- Habilidade para agir como agente emulsificante;
- Habilidade para agir como estabilizante de emulsões;
- Habilidade de encapsular;
- Mudanças na molécula de amido (por meio da adição de cargas positivas ou negativas);
- Solubilidade em água fria;
- Características de cozimento (grau de desagregação, grau de recuo – retrogradação, energia requerida para cozinhar, temperatura de gelatinização/empastamento, viscosidade de pasta quente);
- Digestibilidade;
- Formação de filme;
- Fluidez;
- Interação com outras substâncias;
- Características da pasta e do gel (adesividade, claridade, estabilidade de congelamento e descongelamento, força do gel, taxa e extensão da sinérese, estabilidade de retrogradação, brilho, viscoelasticidade, viscosidade);
- Processos de tolerância (tolerância a pH, tolerância a cisalhamento, tolerância a temperaturas);
- Solubilidade em água quente e à temperatura ambiente;

- Estabilidade em altas concentrações de sal;
- Resistência dos filmes à água (resistência à água ou capacidade de retenção de água).

Por intermédio da Tabela 2, apresentam-se os diversos tipos de amidos modificados e suas propriedades. Destaca-se que neste trabalho foram realizadas modificações químicas por oxidação, acidificação, succinilação e acetilação.

TABELA 2 – Amidos modificados, tipos e propriedades gerais.

Tipos	Propriedades
Pré-gelatinização	Dispersão em água fria
Hidrólise parcial ácida ou enzimática	Redução da molécula, viscosidade, retrogradação e ressecamento.
Oxidação/branqueamento	Redução da molécula, viscosidade, retrogradação e ressecamento.
Dextrinização	Alta solubilidade, baixa viscosidade, alta redução do açúcar.
Eterificação	Melhora na claridade da pasta, aumento da viscosidade, redução da sinérese e resistir ao congelamento/descongelamento.
Esterificação	Baixa temperatura de gelatinização e retrogradação, baixa tendência de formar gel e alta claridade da pasta.
Interligameto (“cross-linking”)	Alta estabilidade do grânulo ao intumescimento, altas temperaturas e a ácido.

Fonte: SINGH; KAUR; MCCARTHY (2006)

Os amidos modificados podem ser obtidos por processos físicos tais como tratamento térmico, e exposição a radiações, ou químico nos quais se empregam reagentes específicos para alterar a estrutura química das macromoléculas componentes do amido. Segundo Bobbio; Bobbio (2003) há, ainda, as modificações genéticas.

Modificações químicas envolvem a introdução de grupos funcionais na molécula do amido, resultando na alteração das propriedades físico-químicas. Tais modificações do grânulo do amido nativo alteram profundamente o seu comportamento de gelatinização, pasta e retrogradação (CHOI, KERR, 2003).

Existe grande interesse no estudo e obtenção de amidos modificados para uso na indústria. Recentemente, os trabalhos abrangendo modificações químicas como hidrólise ácida, oxidação, acetilação, eterificação, esterificação e ligação cruzada (cross-linking) têm a atenção voltada para a compreensão dos resultados do tratamento, devido ao potencial de aplicação desses amidos modificados em produtos alimentícios e não alimentícios (LAWAL et al, 2005)

3.3.1. Amido oxidado

Os amidos oxidados são obtidos através do tratamento de suspensões de grânulos de amido com um agente oxidante, como hipoclorito de sódio ou cálcio, peróxido de hidrogênio, persulfato de amônio, permanganato de potássio, ácido peracético, cloridrato de sódio, perboratos e ácido hipocloroso (CEREDA, 2003). Para que essa modificação ocorra há necessidade de três elementos básicos: um reagente oxidante, controle de temperatura e controle de pH. Com essa alteração, ocorrem modificações estruturais principalmente a formação de grupos carbonila e/ou carboxila (WANG; WANG, 2003). Industrialmente, os agentes oxidantes mais utilizados são o hipoclorito de sódio, o peróxido de hidrogênio e o ácido periódico (CHATTPADHYAY; SINGHAL; KULKARNI, 1997).

A oxidação ocasiona o rompimento dos anéis de glicose com a formação carbonilas e carboxilas, enquanto ocorre despolimerização das moléculas de amido (APLEVICZ; DEMIATE, 2007). Ocorre a oxidação das hidroxilas localizadas nos C-6, C-3, C-2, e C-4 da unidade de glicose a grupos carboxilas, cetonas ou aldeídos, dependendo do agente oxidante utilizado e das condições da reação. Também, os grupos aldeídos terminais redutores do amido (C-1) são oxidados em grupos carboxilas. Os grupamentos aldeídos do C-1, geralmente são mais rapidamente oxidados que as hidroxilas, porém, devido à sua menor quantidade na unidade glicopironosil quando comparada com os grupamentos hidroxilas dos carbonos C-6, C-3 e C-2, estes últimos apresentam maior importância para a oxidação do amido

(WURZBURG, 1989). Na Figura 13, verifica-se representação esquemática das principais reações que ocorrem durante a oxidação.

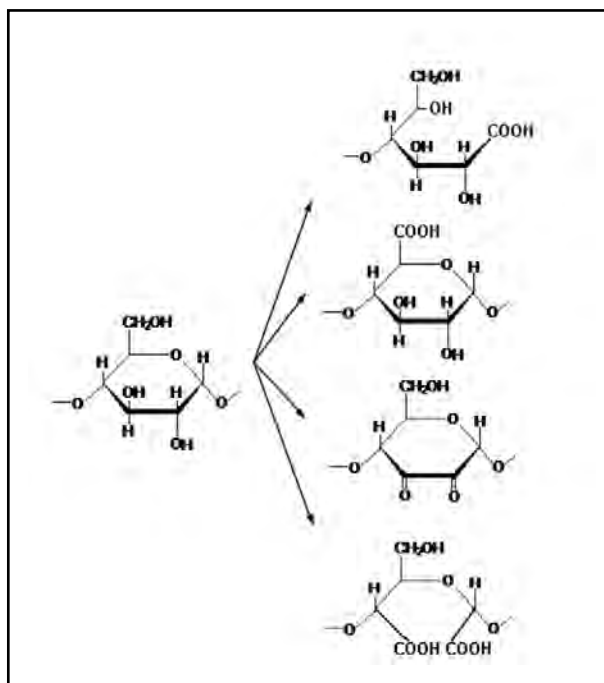


FIGURA 13 – Representação esquemática das principais reações que ocorrem durante a oxidação

Fonte: Wurzburg (1989)

Conforme Kuakpetoon; Wang (2008), na reação de oxidação os grupos hidroxila das moléculas de amido são primeiramente oxidados a grupos carbonilas e, posteriormente, a grupos carboxilas. Portanto, os percentuais de grupos carbonilas e carboxilas em amidos oxidados estão diretamente relacionados com o seu nível de oxidação.

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

Ainda segundo o mesmo autor, a oxidação ocorre na superfície e na região amorfa do grânulo de amido, com a quebra gradativa da região cristalina. O incremento da oxidação

resulta na diminuição da birrefringência do grânulo, e com 80 a 100% de oxidação não se observa mais a cruz de Malta, sendo que em 20% de oxidação nota-se uma leve alteração na cristalinidade do amido.

A modificação por oxidação com hipoclorito de sódio (NaClO) é um processo bastante utilizada para modificação do amido. Segundo Dias (2001), a primeira citação do desenvolvimento dessa reação vem de uma patente feita por Samuel Hall em 1882 e descrito em “An improvement in the Manufacture of Starch” citado por Scalet e Sowel (1967). A reação de oxidação de dispersões de amido com hipoclorito de sódio geralmente é feita em meio alcalino e, após o tratamento, o amido é neutralizado, lavado para a remoção de sais e seco, também podendo ser adicionado de bissulfito para inativação do cloro residual (WURZBURG, 1989).

A temperatura influencia fortemente o curso da reação, pois trata-se de uma reação exotérmica, tornando necessário o uso de um meio de dissipação de calor para evitar a formação de compostos indesejáveis. Durante a reação ocorre uma redução no pH, sendo necessários o monitoramento e a compensação deste para evitar alterações nas condições de reação desejadas (DIAS, 2001).

Os amidos oxidados despertam bastante interesse pela sua ampla aplicação nas indústrias alimentícia, têxtil e papeleira, pois apresentam propriedades de superfície interessantes. Para produtos alimentícios, os amidos oxidados são utilizados por apresentarem sabor neutro e baixa viscosidade em alimentos ácidos, como molhos para saladas e maioneses. Também atuam como agentes de cobertura e impermeabilizantes, como emulsificantes, podendo servir como substituto de goma arábica, e como agentes ligantes em sistemas líquidos que se aplicam na superfície de alimentos (SANDHU et al, 2008).

Tais amidos diferem de seus respectivos amidos nativos pelas seguintes características: viscosidade de pasta à quente mais baixa devido à menor massa molecular média; baixas taxas de retrogradação de pastas aquecidas, devido aos grupos carboxilas nas moléculas de amilose; baixas temperaturas de pasta, taxas de gelificação mais rápidas e picos mais baixos de viscosidade; maior claridade das pastas, soluções e filmes; baixas tensões de estiramento de filmes secos; maior índice de brancura, melhoria de sabor aroma, baixas contagens microbianas; caráter aniônico devido aos grupos carboxílicos (CEREDA, 2003)

3.3.2. Amido acidificado (hidrolisado)

Pode-se dizer de forma geral que amidos modificados por ácidos são aqueles que foram suspensos em uma solução ácida em temperatura abaixo de seu ponto de gelatinização (WANG; WANG, 2003). Esse tipo de modificação é muito utilizado nas indústrias, sendo que o primeiro a descrever este tratamento foi C.J. Lintner, em 1886. Lintner tratou uma suspensão de amido com uma solução de ácido clorídrico a 7,5% por sete dias a temperatura ambiente. Este derivado de amido é denominado amido de Lintner (CEREDA, 2003).

Portanto, para se obter o produto frequentemente chamando de amido ácido-modificado, ácido-convertido ou “thin-boiling”, um ácido mineral é adicionado a uma suspensão de amido em agitação (36 a 40% de sólidos), estando esta em temperatura inferior à temperatura de gelatinização do amido (geralmente 40 a 60°C). Quando o grau desejado de hidrólise é atingido ou quando a conversão for finalizada, a suspensão é neutralizada e os grânulos são recuperados por centrifugação ou filtração, sendo lavados e secos (BERTOLINI, 2010). A hidrólise pode ser controlada pela concentração do ácido, tempo de reação e temperatura (WANG; TRUONG; WANG, 2003).

Neste processo, os íons hidroxônio atacam os átomos de oxigênio das ligações glicosídicas, hidrolisando-as (LAWAL, 2004a). Sendo que, segundo Cereda (2003), no tratamento ácido, a amilopectina é degradada preferencialmente e de forma mais rápida que a amilose. A degradação ácida resulta principalmente na quebra das moléculas do amido em fragmentos de baixa massa molar.

O amido modificado por ácido, como não apresenta mudanças significativas na sua forma granular, tem birrefringência similar e a mesma insolubilidade em água fria, em relação ao amido nativo. No entanto, apresenta menor viscosidade de pasta quente, maior relação viscosidade fria/viscosidade a quente (poder de geleificação), ou seja, menor intumescimento dos grânulos durante a gelatinização em água quente, menor viscosidade intrínseca, alteração na solubilidade em água a temperaturas inferiores à de gelatinização e maior temperatura de gelatinização (ZAMBRANO; CAMARGO, 2001). Destaca-se, ainda, que esses amidos possuem viscosidade reduzida quando comparados ao nativo (CEREDA, 2003).

Amidos ácido-modificados têm grande aplicação na confecção de geleias e gomas. Suas pastas quentes, com alto teor de sólidos, produzem géis claros e firmes no resfriamento e, devido à viscosidade menor que no amido nativo, podem ser facilmente despejados nos moldes. Ele também é utilizado em formulações de fondant e de bolos (ZAMBRANO; CAMARGO, 2001).

3.3.3. Amido succinilado

Os chamados amidos estabilizados são produzidos por meio de reação do amido nativo com reagentes monofuncionais. Ao converter grupos hidroxilas das moléculas de amido em grandes grupos ésteres ou éteres, ocorre bloqueio de associações intermoleculares, resultando em géis e pastas mais estáveis, ou seja, com tendência à retrogradação reduzida. Alguns dos grupos introduzidos por esta via de derivação podem apresentar carga negativa, reduzindo ainda mais a formação de associações intermoleculares, o que aumenta a estabilidade da pasta (BERTOLINI, 2010). Os amidos modificados por succinilação e acetilação enquadram-se entre estas modificações. Na Figura 14, pode-se observar estrutura do amido succinilado.

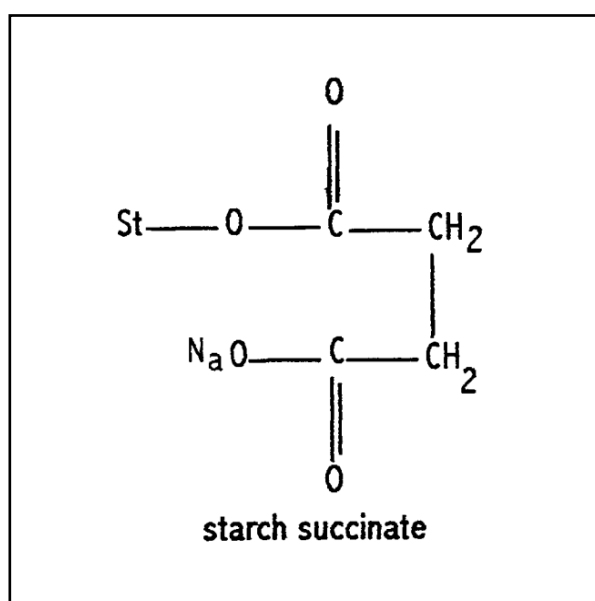


FIGURA 14 – Estrutura do amido succinilado

Fonte: Bhandari, Singhal, Kale (2002)

Segundo (BAO et al, 2003), isto ocorre porque os amidos nativos contêm grupos hidroxilas livres nos carbonos 2, 3, e 6 na molécula de glicose, o que os torna altamente reativos. Tal fato permite, então, que eles sejam modificados por inúmeros tratamentos químicos, tendo, em consequência, a regulação de suas propriedades. A succinilação é um exemplo dessas modificações e, como dito anteriormente, trata-se de uma reação de estabilização, sendo o processo uma esterificação (VAN HUNG, MORITA 2005).

Portanto, a derivação de amido com um constituinte iônico de grupo, como succinatos de baixo grau de substituição (GS), converte-o em um polieletrólito, fornecendo-lhe propriedades típicas de tal substância, como o aumento de seu caráter hidrofílico e o incremento de sua viscosidade. Destaca-se também que esta modificação também é conhecida por enfraquecer as ligações internas que mantêm os grânulos juntos (BHANDARI; SINGHAL, 2002). Os reagentes mais comumente usados neste tipo de substituição são o anidrido succínico e o anidrido octenil-succínico. (BEEMILLER; WISTLER, 2009).

Swinkels (1996) destaca que o número de radicais introduzidos na molécula de amido é expresso como Grau de Substituição (GS), sendo este definido como o número de médio de substituições por unidade de glicose (UG) ou moles de substitutos por mol de UG, portanto um derivado de amido com GS de 0,05 significa 5 substituições por 100 unidades de glicose, como valor médio. Os amidos eterificados e esterificados para usos comerciais geralmente apresentam um GS menor que 0,2, significando menos de 20 substituições para 100 UG. E o valor do GS tem uma importância muito grande na hora de definir o uso de amido modificado em alimentos.

Como em todas as reações químicas, a succinilação depende de alguns fatores, a saber: a concentração dos reagentes, pH e tempo de reação. O sucesso das modificações de amido está diretamente associado ao controle das condições de reação, para favorecer as reações de substituição e minimizar os efeitos do anidrido e hidrólise de derivados, que podem ocorrer paralelamente à reação principal (BETANCUR-ANCONA; GALLEGOS-TINTORÉ; CHELGUERRERO, 2002).

Como consequência final, succinatos de amido oferecem propriedades que podem ser bastante desejáveis como estabilidade a baixas temperaturas, alto poder de espessamento, baixa temperatura de gelatinização, claridade ao cozimento, boas propriedades de formação de filme e reduzida tendência para retrogradação (LAWAL, 2004b).

A succinilação do amido modifica suas propriedades físico-químicas, possibilitando uma larga extensão de aplicações industriais em alimentos e produtos não-alimentares como na indústria farmacêutica, de papel e têxtil. A modificação do amido nativo em derivados succinato, além de reduzir a temperatura de gelatinização e retrogradação, melhora a estabilidade frente ao congelamento-descongelamento assim como a estabilidade em meios contendo sais e ácidos (TRUBIANO, 1987). Estas propriedades capacitam o amido succinilado como bom candidato para várias aplicações. Na indústria de alimentos, seu uso tem sido recomendado como agente ligante, e espessante em sopas, snacks, produtos refrigerados e enlatado Bhandari, Singhal, Kale (2002). Na Figura 14, expõe-se estrutura do amido succinilado.

3.3.4. Amido acetilado

A acetilação foi a primeira forma de monosubstituição usada em amidos alimentícios. Sua utilização iniciou em meados dos anos cinquenta do século XX, com o amido de milho ceroso acetilado, impulsionada pela demanda por recheios de tortas com uma maior estabilidade para distribuição no inverno (BEEMILLER, WISTLER, 2009). Desta forma, a referida modificação foi criada com o intuito de aumentar a hidrofobicidade e com isso diminuir a aproximação, aumentando a resistência do amido à água e impedindo a formação de ligações de hidrogênio, flexibilizando, assim, o filme (SHOGREN, 1996). A reação do anidrido acético com o amido para a formação do amido acetilado ocorre conforme reação exposta na Figura 15.

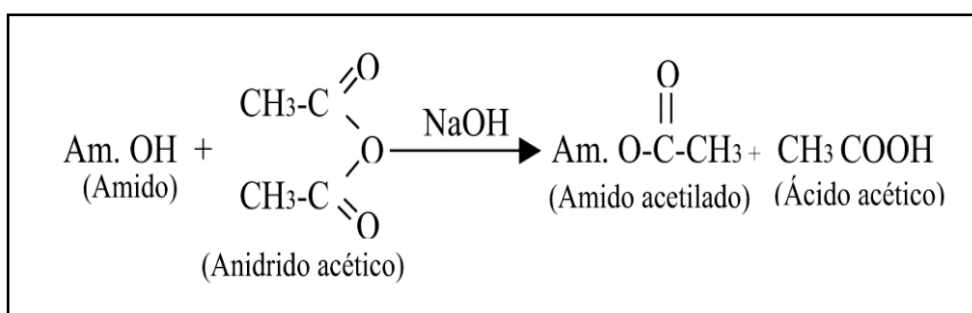


FIGURA 15 - Reação do anidrido acético com o amido para a formação do amido acetilado.

Fontes: SWINKELS (1996)

Trata-se de uma adição de grupos acetil-monoésteres ao polímero de amido, sendo primariamente usada para reduzir a sinérese e as mudanças de textura em alguns tipos de amido usados em alimentos refrigerados e congelados, como amidos de milho ceroso e de batata. Ela também é usada para reduzir a gelatinização na pasta de milho normal, e para incrementar a facilidade de cozimento do amido de milho com alto teor de amilose. O anidrido acético ou o acetato de vinila são os reagentes usados na produção deste tipo de amido. As regulamentações do FDA (Food na Drug Administration) preconizam que a quantidade de anidrido acético ou acetato de vimila usadas devem ser suficientes para atingir no máximo 2,5% de substituição do acetato. Isto corresponde a um GS de 0,1. Produtos comerciais típicos têm, GS muito inferior a 0,5 (BEEMILLER; WISTLER, 2009).

Segundo Lawal (2004b), no decorrer da acetilação de amidos há uma reação que coloca os grupos acetis ao longo da espinha dorsal polimérica destes polissacarídeos, conferindo-lhes diminuição de sua temperatura de gelatinização, aumento da translucidez, da viscosidade, da estabilidade de congelamento e descongelamento e da redução da retrogradação.

Convém destacar que os acetatos de amido são os ésteres de amido mais importantes produzidos industrialmente. Em 1945, Caldwell descreveu o preparo de acetato de amido granular pela reação do amido em suspensão aquosa com o anidrido acético, em condições alcalinas, dependendo o sucesso da modificação da manutenção das condições que favorecem a acetilação sobre a hidrólise do anidrido acético, sem apreciável hidrólise do acetato de amido (CEREDA, 2003). A reação deve ser realizada em pH controlado 7,5 a 9,0, em temperatura ambiente, com lenta adição de anidrido acético. A eficiência da reação é de cerca de 75%. Os produtos são recuperados por neutralização com ácidos diluídos, até pH próximo a 5,0, filtrados, lavados com água e secos (SWINKELS, 1996).

4. MATERIAL E MÉTODOS

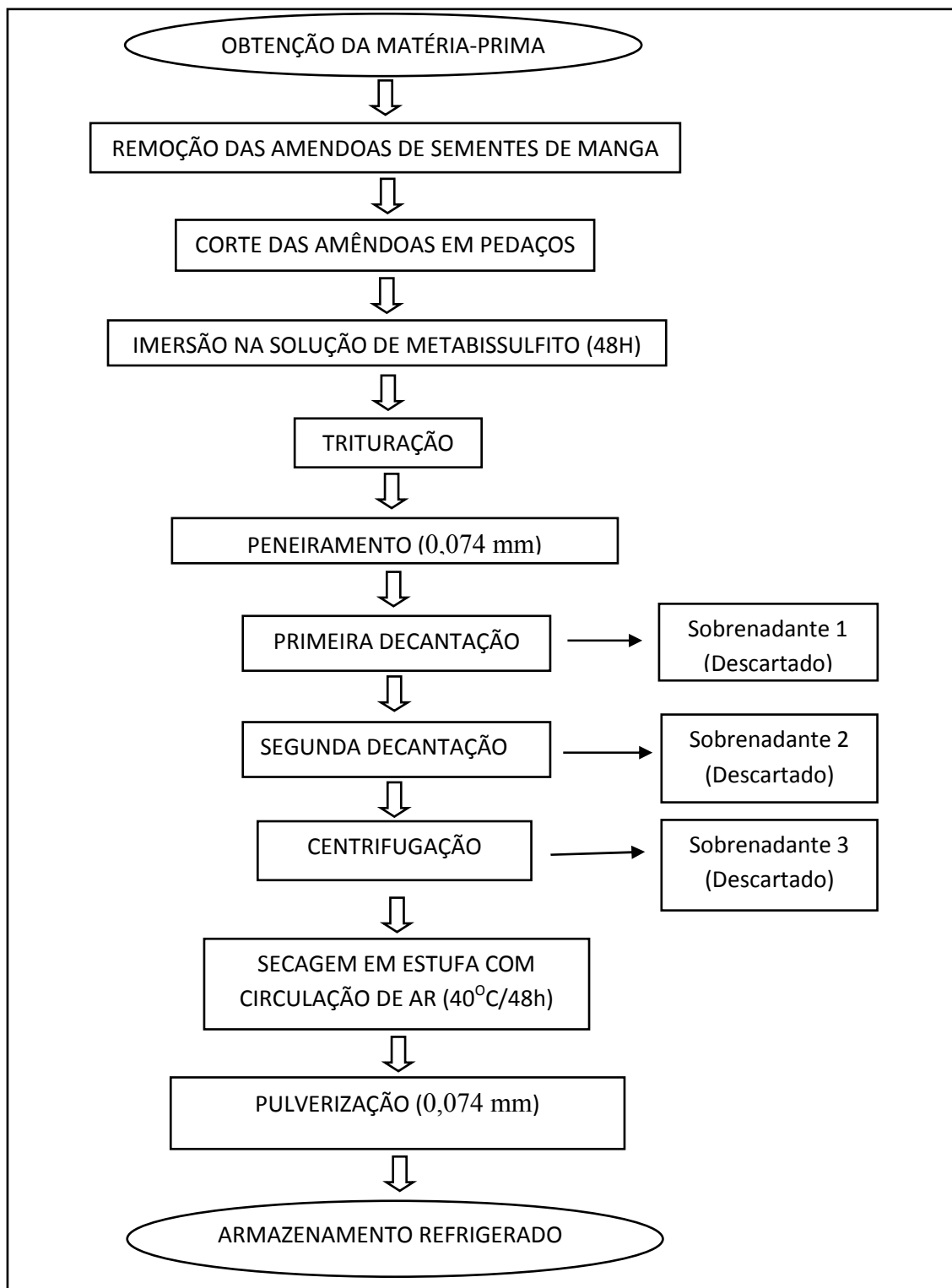
4.1. Matéria-prima

A matéria-prima utilizada nesta pesquisa constituiu-se do amido extraído de amêndoas retiradas das sementes de manga (*Mangifera indicans* L.), variedade “Tommy Atkins”. As mangas foram adquiridas na Empresa Paraibana de Abastecimento e Serviços Agrícolas (EMPASA) na cidade de João Pessoa, PB. No entanto, conforme relato dos fornecedores, eram provenientes do Pólo Irrigado Petrolina – PE/Juazeiro –BA (região do Submédio São Francisco), referência em fruticultura nacional e maior produtor de manga, em especial a variedade Tommy Atkins, do Brasil, segundo dados do IBGE (2009).

4.2. Métodos

4.2.1 Extração do amido

As amêndoas dos caroços de manga foram retiradas manualmente e, em seguida, prosseguiu-se a extração do amido. Esta foi efetuada conforme metodologia de Loos; Hood; Graham (1981), ilustrada a seguir no Fluxograma 1. O material cortado em pequenos pedaços foi deixado em imersão durante 48 horas na solução de metabissulfito de sódio (0,2%) para aumentar a recuperação de amido devido ao amolecimento da matriz de proteína e paredes celulares facilitando a ruptura e liberação do mesmo durante a trituração e também controlar a atividade enzimática e o crescimento microbiano. Após isso, as amêndoas foram trituradas em liquidificador doméstico e peneiradas em malha de 0,074 mm (200 mesh), sendo submetidas a duas decantações sob refrigeração e uma centrifugação, com descarte dos sobrenadantes. Prosseguindo-se à extração, a pasta obtida foi colocada para secar em estufa com circulação de ar a 40°C por 48h, pulverizada e acondicionada em recipientes hermeticamente fechados e sob refrigeração.



FLUXOGRAMA 1 – Fluxograma da extração do amido da amêndoa dos caroços de manga em laboratório.

4.2.2. Composição centesimal

O extrato amiláceo nativo (bruto) foi avaliado quanto à umidade (perda por dessecação em estufa a 105 °C até peso constante), resíduo mineral fixo (por incineração em forno mufla a 550 °C até peso constante), lipídios (extração exaustiva com hexano em aparelho Soxhlet) e proteínas (processo de digestão Kjeldahl). O seu teor de amido foi determinado pela hidrólise ácida do amido à glicose e caracterização desta última pelos reagentes de Fehling A e B, utilizando o azul de metileno com indicador na titulação, calculado em percentagem de massa. Os métodos estão descritos nas Normas do Instituto Adolfo Lutz (2008).

4.2.3. Modificações do amido

4.2.3.1. Tratamento oxidativo

O amido do caroço da manga foi modificado por tratamento oxidativo com hipoclorito de sódio, conforme metodologia de Forssell et al (1995). Inicialmente uma pasta de amido a 50% foi preparada, ajustando-se o pH para 9,5 com hidróxido de sódio a 2M. A seguir, 10g de hipoclorito de sódio foram adicionados à pasta durante um período de 30 minutos, mantendo-se sempre o pH entre 9,0 e 9,5, com uma temperatura de 30 ± 2 °C, sob agitação constante. Deixou-se reagir por 10 minutos. Após a reação, ajustou-se o pH para 7,0 com ácido sulfúrico a 1M. Recuperou-se o amido por filtração, lavando quatro vezes com água destilada, e secou-se em estufa de circulação de ar a 45°C por 24 horas. Posteriormente o amido modificado foi passado por uma peneira de 0,074 mm (200 mesh) e armazenada em recipiente fechado sob refrigeração.

4.2.3.1.1. Conteúdo de carboxilas

Para a determinação do conteúdo de carboxilas do amido oxidado, foi usado o método de Parovuori et al (1995). Foram suspensos 5g do amido oxidado em 25 ml de ácido clorídrico 0,1M, por 40 minutos, em temperatura ambiente e mantidos sob agitação mecânica. Após essa acidificação a amostra foi recuperada e lavada exaustivamente com água destilada por meio de filtração, até que o pH do filtrado estivesse neutro. A amostra foi então transferida para um erlenmeyer e dispersa em 300 ml de água destilada. A suspensão a seguir foi aquecida até ebulição com agitação contínua para promover a gelatinização do amido. Após esse período, a pasta quente foi titulada com solução padrão de hidróxido de sódio 0,1M, utilizando-se fenolftaleína como indicador. Para quantificar os ácidos graxos complexados com a amilose foi feita uma titulação em branco. Utilizou-se 5g do amido nativo, para fornecer valor em branco. O conteúdo de carboxila foi calculado conforme fórmula a seguir:

$$\% \text{COOH} = (\text{TO} - \text{TB}) \times \text{mb} \times 0,045 \times 100 / \text{PA} \quad \text{Equação 1}$$

Onde: %COOH = percentual de carboxila;

TO = volume gasto na titulação do amido oxidado

TB = volume gasto na titulação do branco

mb = molaridade do álcali

PA = peso da amostra

4.2.3.1.2. Conteúdo de carbonilas

A determinação do conteúdo de carbonilas para o amido foi realizada conforme descrito por Smith (1967). Foram dispersos 2g do amido oxidado em 100 ml de água destilada. Essa suspensão foi gelatinizada em banho-maria e em seguida resfriada até 40°C.

Ajustou-se o pH para 3,2 e adicionou-se 15 ml da solução de hidroxilamina. O recipiente contendo a amostra foi envolvido com papel alumínio e levado ao banho-maria mantido a 40°C durante 4 horas. Após esse período, a hidroxilamina adicionada foi determinada pela titulação rápida da mistura a pH 3,2 com ácido clorídrico 0,1M. O conteúdo de carboxila foi calculado conforme fórmula abaixo:

$$\%CO = (TB-TO) \times ma \times 0,028 \times 100 / PA \quad \text{Equação 2}$$

Onde: %CO = percentual de carbonila;

TB = volume gasto na titulação do branco

TO = volume gasto na titulação do amido oxidado

ma = molaridade do ácido

PA = peso da amostra

4.2.3.2. Tratamento ácido

O tratamento ácido empregado nesta pesquisa foi o mesmo usado por Lawal, Adebawale (2005). Diluíram-se 100g de amido nativo em 500 ml de ácido clorídrico a 0,15M, agitou-se por 8 horas, mantendo-se a temperatura em 50°C. Em seguida, filtrou-se o amido modificado, sendo este lavado quatro vezes com água destilada, e secou-se em estufa com circulação de ar a 45°C por 24 horas. Após isso, o amido obtido foi peneirado (0,074 mm) e armazenado em recipiente fechado sob refrigeração.

4.2.3.3. Succinilação

A succinilação do amido foi obtida utilizando o método descrito por Trubiano (1987). Foram preparados 500 ml da solução de anidrido succínico a 2%, sendo a eles adicionados

100g do amido nativo. A suspensão foi agitada vigorosamente em agitador magnético. O pH foi ajustado para 8,0. Após 6h, o pH foi novamente ajustado para 4,5 com ácido clorídrico 0,5M. A suspensão foi lavada com água destilada, e submetida a secagem em estufa com circulação de ar, com temperatura controlada para 30°C (± 2), por 48h.

O grau de modificação foi determinado pesando-se 5g do amido saponificado e adicionando-se 50ml de água destilada e 25ml de hidróxido de sódio. A suspensão foi titulada com ácido clorídrico 0,5M, utilizando-se fenolfetaleína como indicador. A porcentagem de succinil e o grau de substituição (GS) foram obtidos usando as equações seguintes.

$$\% \text{Succinil} = (T_b - T_a) \times 0,10 \times m_a \times 100 / P_A \quad \text{Equação 3}$$

Onde: T_b = Volume de titulação do branco

T_a = Volume de titulação da amostra

m_a = molaridade do ácido

P_A = peso da amostra (base seca)

$$GS = 162 \times \% \text{succinil} / 10000 - (99 \times \% \text{succinil}) \quad \text{Equação 4}$$

Onde: GS = grau de substituição

$\% \text{Succinil}$ = porcentagem de succinil

4.2.3.4. Acetilação

O método de Sathe; Salunkhe (1981) foi utilizado para a modificação do amido por acetilação. Foram dispersos 100g de amido nativo em 500 ml de água destilada. A suspensão foi agitada em agitador magnético por 20 min e ajustou-se o pH para 8,0 usando, hidróxido de sódio 1M. Foram adicionados 10,2 g de anidrido acético por um período de 1 hora e o pH foi mantido entre 8,0-8,5. A reação ocorreu por 5 min após adição do anidrido acético. Em seguida, ajustou-se o pH para 4,5, usando ácido clorídrico 0,5 M. A amostra foi então filtrada,

lavada quatro vezes com água destilada e seca por 48 horas a $30\pm 2^{\circ}\text{C}$ em estufa com circulação de ar.

Para determinar o grau de modificação, quantificaram-se o conteúdo de grupos acetil (expresso como porcentagem de massa em bases secas) e o grau de substituição conforme Smith (1967). Foram dispersos 5g do amido acetilado em 50 ml de água destilada, a suspensão foi titulada com hidróxido de sódio a 0,1M, com o auxílio do indicador fenolftaleína até mudança de cor. Em seguida, 25 ml de hidróxido de sódio 0,45M foram adicionados à suspensão, que foi vigorosamente agitada por 30 min. Prosseguindo-se, esta foi titulada com solução padrão de ácido clorídrico a 0,2M. Titulou-se o amido nativo nas mesmas condições para obter o valor do branco. Para o cálculo do percentual em massa de grupos acetilas e do grau de substituição utilizaram-se as seguintes equações.

$$\% \text{Acetil} = (T_b - T_a) \times m_a \times 0,043 \times 100 / PA \quad \text{Equação 5}$$

Onde: T_b = Volume de titulação do branco

T_a = Volume de titulação da amostra

m_a = molaridade do ácido

PA = peso da amostra (base seca)

$$GS = 162 \times \% \text{acetil} / 4300 - (42 \times \% \text{Acetil}) \quad \text{Equação 6}$$

Onde: GS = grau de substituição

$\% \text{Acetil}$ = porcentagem de grupos acetilas

4.2.4. Tamanho e forma dos grânulos

O amido nativo e os modificados foram observados em microscópio óptico Anxioscop II - Zeiss, para serem avaliados quanto à forma, tamanho e o efeito das modificações na superfície dos grânulos. Os parâmetros analisados foram: diâmetro menor e maior dos grânulos, expressos em micrômetros.

A referida análise foi feita segundo Schoch, Maywald (1956). Em uma lâmina colocou-se a dispersão de duas gotas de suspensão de 100 mg de amido em 5 mL de solução 1:1 de glicerina/água. Esta dispersão foi recoberta por uma lamínula. De cada lâmina foram tomadas medidas de 500 grânulos, sendo utilizada nesta pesquisa a visualização na objetiva de 40x.

4.2.5. Propriedades funcionais

4.2.5.1. Poder de intumescimento e solubilidade em função da temperatura

O poder de intumescimento e a solubilidade dos amidos foram determinados conforme metodologia descrita por Leach; Mccowen; Schoch (1959). Pesou-se 0,1g de amido em tubos de centrífuga previamente tarados, adicionaram-se 10 ml de água destilada. A suspensão foi agitada em agitador de tubos por 30 segundos e colocada em banho por 30 minutos a temperaturas de 55, 65, 75, 85 e 95 °C. Em seguida, os tubos foram retirados do banho, fechados e centrifugados por 15 minutos a 3400 rpm (1000g). Uma alíquota de 5 ml foi retirada do sobrenadante e colocada em placa de petri também previamente taradas, sendo levadas à estufa a 105 °C por 24 horas, para determinação do peso de amido solubilizado. As paredes externas dos tubos foram secas, os tubos cuidadosamente pesados e o poder de inintumescimento e solubilidade determinados segundo as equações que se seguem:

$$PI = (pu - ps) / pa \quad \text{Equação 7}$$

Onde: PI = Poder de intumescimento;

pu = peso do tubo com resíduo após centrifugação;

ps = peso do tubo somado ao peso da amostra em base seca

pa = peso da amostra

e

$$\%S = (pe - pp) \times 100 / pa \quad \text{Equação 8}$$

Onde: %S = Percentual de solubilidade;

pe = peso da placa com a amostra após a evaporação;

pp = peso da placa

pa = peso da amostra

4.2.5.2. Poder de intumescimento e solubilidade em função do pH

Os efeitos do pH na solubilidade e poder de intumescimento foram investigados usando a metodologia de Lawal (2004a). Amostras (1% p/v) foram preparadas com água destilada e o pH ajustado ao valor desejado (4, 6, 8, 10 e 12) com HCl 0,1 M ou NaOH 0,12 M. As amostras foram deixadas em repouso por 1 h, a 30 ± 2 °C, centrifugadas a 3400 rpm (1000 g), por 15 minutos. O poder de intumescimento e a solubilidade foram calculados como no item 4.2.5.1, sendo que esse procedimento foi realizado para cada pH.

4.2.5.3. Capacidade de absorção de água e óleo

Para esta determinação foi usado o método de Beuchat (1977). Um volume de 10 ml de água (destilada) ou de óleo (óleo de soja Soya, Bunge – Indústria Brasileira) foi adicionado a 1 g da amostra em tubos de centrífuga. A suspensão foi homogeneizada durante 30 segundos e em seguida deixada em repouso por 30 minutos. Posteriormente os tubos foram fechados e centrifugados por 15 minutos a 3400 rpm (1000g). As paredes externas dos tubos foram secas, os tubos pesados. A massa da água ou do óleo absorvidos foi expressa em g/100g de amido em base seca. O valor final foi encontrado conforme calculo abaixo:

$$CA = (pc - ps) \times 100 \quad \text{Equação 9}$$

Onde: CA = Capacidade de absorção (água ou óleo);

pc = peso do tubo com amostra após a centrifugação;

ps = peso do tubo com amostra seca

4.2.5.4. Transparência da pasta

A transparência da pasta foi determinada por transmitância (%T), conforme método descrito por Craig et al (1989), utilizando-se suspensões de amido (1%) em 10ml de água. Esta suspensão foi aquecida, durante 30 minutos, em banho com água fervente com agitação de 30 segundos a cada 5 minutos; e sendo então agitada e resfriada à temperatura ambiente. A transmitância foi determinada a 650nm utilizando um espectrofotômetro (marca Coleman 33D).

4.2.5.5. Características viscoamilográficas dos amidos

A determinação das propriedades de pasta ocorreu em equipamento RVA - Rapid Visco Analyser (Newport Scientific) do Laboratório de Cereais, Raízes e Tubérculos, da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA), localizado na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), em São Paulo.

A viscosidade de pasta dos ensaios foi determinada, em triplicata, com o analisador rápido de viscosidade RVA-4, utilizando programa Thermocline for Windows versão 2.3. Newport Scientific Pty Ltd, segundo a metodologia nº162 proposta pelo ICC (INTERNATIONAL ASSOCIATION FOR CEREAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, 1995), utilizando o perfil Standard 1.

A análise foi realizada corrigindo-se a concentração de sólidos da amostra com base nos valores de porcentagem de umidade das mesmas. A relação é de 3,50g da amostra para 14% de umidade, em 25ml de água. A tabela para a correção de sólidos é fornecida no Manual do equipamento. A interpretação dos resultados se dá mediante o estudo dos valores obtidos no gráfico, conforme segue abaixo:

- Peak 1 = Corresponde à viscosidade máxima, é o valor máximo alcançado pela curva viscoamilógrafa;
- Trough 1 = Corresponde à viscosidade mínima à temperatura constante (95°C), é o menor valor da viscosidade, após ter sido atingida a temperatura constante de 95°C;
- Breakdown = Viscosidade máxima – viscosidade mínima;
- Final Visc = Viscosidade máxima no ciclo de resfriamento (50°C), é o valor da viscosidade sob temperatura de 50°C no ciclo de resfriamento;
- Setback = Viscosidade final – viscosidade mínima;
- Peak Time = Tempo em minutos em que ocorre a viscosidade de pico (máxima);
- Pasting Temp = é a temperatura de pasta, temperatura inicial de gelatinização, quando se inicia a curva da viscosidade.

O aparelho seguiu programação exposta na Tabela 3.

TABELA 3 – Programação utilizada pelo aparelho RVA-4 para a determinação dos parâmetros de viscosidade.

Tempo (min)	Variável	Valor
00:00:00	Temperatura	50°C
00:00:00	Velocidade	960rpm
00:00:10	Velocidade	160rpm
00:01:00	Temperatura	50°C
00:04:45	Temperatura	95°C
00:07:15	Temperatura	95°C
00:11:00	Temperatura	50°C
00:13:00	Fim do teste	Fim do teste

4.2.6. Análise estatística

Aos dados da composição centesimal e propriedades funcionais, foi aplicada a estatística descritiva com observação das médias e desvio padrão de três repetições. Às propriedades funcionais aplicou-se a análise de variância (ANOVA) e o teste de Tukey ao nível de 5% ($\alpha=5\%$) de significância para comparação entre as médias obtidas. As análises foram realizadas no programa estatístico SigmaStat 3.5.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Composição centesimal

Os valores encontrados para composição centesimal do amido nativo (bruto) extraído de amêndoas das sementes de manga (*Mangifera indicans* L.), variedade “Tommy Atkins” estão expostos na Tabela 4.

TABELA 4 – Composição centesimal do amido nativo extraído das amêndoas das sementes de manga.

Constituintes	Quantidades (g.100g ⁻¹)
Amido	71,56 ± 1,030
Teor de água	10,30 ± 0,005
Lipídeos	7,30 ± 0,201
Proteínas (N x 6,25)	5,60 ± 0,250
Resíduo mineral fixo	0,40 ± 0,170
Outros componentes (por diferença)	4,84

* Cada valor representa a média e o desvio-padrão de três determinações.

Fonte: Pesquisa direta.

De acordo com Peroni (2003), o amido bruto é constituído de carboidratos, bem como por substâncias como lipídeos, proteínas e cinzas. A quantidade destes constituintes dependerá da composição da planta e do método de extração e purificação. Tem forte influência também a parte da planta da qual o amido foi extraído.

O valor encontrado para o amido (71,56g.100g⁻¹) foi inferior ao encontrado por Rengsutthi, Charoenrein (2011) (99,65g.100g⁻¹), estudando amido de sementes de jaca. Sá

(2007), pesquisando amido da polpa de fruta-pão, encontrou também valor superior ($84,60\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$) no extrato amiláceo deste constituinte. Quando se compara com fontes de amido convencionais, Ribeiro (2006) expõe um valor de $84,07\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$ de amido na fécula de mandioca. Já Batista, Silva, Liberato (2010), encontraram valores de 86,97 e $86,62\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$ para carboidratos em extratos amiláceos de milho e trigo, respectivamente.

Por meio desses resultados, verificam-se, ainda, valores significativos de proteínas ($5,60\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$) e lipídeos ($7,30\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$), enquanto o valor do resíduo mineral fixo (RMF) observado foi $0,40\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$, além, de $10,30\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$ de umidade.

Rengsutthi; Charoenrein (2011), encontraram para amido da semente de jaca, valores de proteínas ($0,09\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$), lipídeos ($0,03\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$) e RMF ($0,04\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$), bem inferiores aos detectados no amido da semente de manga, no entanto o valor de umidade por eles encontrado ($9,59\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$) foi próximo ao desta pesquisa. Já Sá (2007), encontrou no amido de fruta-pão valor de teor de água ($12,10\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$), superior ao encontrado no amido da amêndoa da manga, contudo os valores que ele obteve para os demais constituintes, lipídeos ($0,49\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$), RMF ($0,32\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$) e proteínas ($1,30\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$) foram inferiores aos deste trabalho. Batista, Silva, Liberato (2010), encontraram para o amido de milho valor de umidade de $11,70\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$, de proteína $0,65\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$, de lipídeos $1,19\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$ e de RMF $0,02\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$ e para o amido de trigo umidade de $11,40\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$, proteína de $0,58\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$, lipídeos de $1,20\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$ e RMF de $0,19\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$, podendo-se dizer, portanto que, excetuando-se os valores encontrados por esses autores para a umidade, todos os demais constituintes analisados tiveram valores superiores nesta pesquisa.

Destaca-se que segundo Brasil (1978) o teor máximo de teor de água do amido de milho e batata deve ser de 14% e o do amido de mandioca deve ser de 13%. O amido deste estudo demonstrou, portanto, valor para esta análise menor do que o máximo permitido para as fontes tradicionais de amido.

O amido presente nos vegetais após sua extração e purificação sempre carrega consigo parte dos componentes presentes nos tecidos parenquimáticos como proteínas, lipídios e cinzas. Embora estejam presentes em pequenas quantidades no amido estas substâncias podem interferir nas propriedades físico-químicas e funcionais dos mesmos, o ideal é que a quantidade destes constituintes seja a menor possível (LEONEL; CEREDA, 2002).

5.2. Conteúdo de carbonila e carboxila

Os teores de carbonilas e carboxilas encontrados para o amido oxidado nesta pesquisa foram: 0,05% ($\pm 0,002\%$) e 0,09% ($\pm 0,001\%$), respectivamente. Embora não existam valores na literatura sobre isto para o amido do caroço de manga, alguns autores expõem os valores dessas variáveis em outros tipos de amostra. Na Tabela 5, apresentam-se os resultados dos teores de carbonila e carboxila encontrados nesta e em outras pesquisas.

Tabela 5 – Teores de carbonila e carboxila do amido oxidado de amêndoas de sementes de manga comparados com outros amidos oxidados encontrados na literatura

Amido oxidado	Carbonila (%)	Carboxila (%)	Autor (es)
Amêndoa de manga	0,05	0,09	Pesquisa própria
Mandioca	0,01	0,06	Ribeiro (2006)
Milho	----	0,09	Spier (2010) e Chávez-Murillo et al (2008)
Mandioquinha salsa	---	0,29 a 0,34	Matsuguma et al (2009)
Mandioca	0,04	---	Tran; Piyachomkwan; Sriroth (2007)

Ribeiro (2006) encontrou valores de 0,06% para carboxilas e 0,01% carbonilas em amido oxidado de mandioca. Já o teor de carboxila semelhante a 0,09% foi encontrado em amido de milho oxidado por Spier (2010) e Chávez-Murillo et al (2008). Matsuguma et al (2009), encontraram valores de carboxila que variaram de 0,29 a 0,34% em amidos oxidados de diferentes variedades de mandioquinha salsa, valores bem acima daqueles encontrados nesta pesquisa e nos outros trabalhos já reportados. Tran; Piyachomkwan; Sriroth (2007) encontraram valor de 0,04 para carbonilas, estudando amido oxidado de mandioca, sendo este valor bem parecido com o que foi encontrado nesta pesquisa.

O amido oxidado deste estudo obteve, pois, um baixo teor de carbonila e carboxila. Segundo Matsuguma (2006), alto teor de carboxilas para amidos modificados pode ser relacionado diretamente com a fragmentação molecular devido ao tratamento oxidativo. Sangseethong et al (2009) afirmam ainda que o tipo e a quantidade de grupos funcionais formados nas moléculas de amido durante a oxidação dependerá do tempo de reação, da temperatura e do pH empregado.

Em função da porcentagem de radicais carboxílicos formados, o amido obtido pode ser chamado oxidado ou branqueado. Segundo Taggart (2004), os amidos branqueados contêm menos de 0,1% de radicais carboxílicos adicionados, sendo considerada uma oxidação leve, como é o caso do percentual de carboxila encontrado neste estudo.

Conforme Cereda (2003), os valores de radicais carboxílicos em amidos oxidados comerciais está na faixa de 0,01 a 0,04,% enquanto que para os radicais carbonílicos estes valores encontram-se entre 0,005 a 0,01%. Portanto, tanto esse trabalho como os demais citados neste tópico apresentaram teores de radicais carbonila e carboxila mais elevados.

5.3. Grau de modificação do amido succinilado

A extensão de reação, determinada pela análise dos grupos químicos introduzidos, é usualmente denominada pelo termo grau de substituição (GS) (HUANG et al, 2007). O GS, que caracteriza todos os amidos derivados, é a determinação do número médio (expresso em base molar) de grupos hidroxilas de cada unidade D-glucopiranosil que foi derivada. O seu número máximo possível no amido é 3, já que três unidades hidroxilas estão potencialmente disponíveis (NABESHIMA, EL-DASH, 2004).

Modificando-se o amido nativo de amêndoas de sementes de manga com anidrido succínico na concentração de 2%, obteve-se um amido succinilado com média de 0,34% de grupos succinil e grau de substituição de 0,006 ($\pm$ 0,001), valores obtidos em 6h de reação e pH mantido em 8,0, conforme metodologia descrita. Na Tabela 6, expõem-se os resultados do GS e do percentual de grupos succinil observados nesta e em outras pesquisas.

Tabela 6 – Grau de substituição (GS) e percentual de grupos succinil (%succinil) do amido succinilado de amêndoas de sementes de manga comparados com outros amidos succinilados encontrados em outras pesquisas

Amido succinilado	GS	% Succinil	Autor (es)
Amêndoa de manga	0,006	0,34	Pesquisa própria
Mandioca	0,001 – 0,022	0,08 – 1,36	Jyothl et al (2005)
Sorgo	0,006	0.34	Olaynka; Olu-Owolabi; Adebowale (2011)
Híbrido de milho	0,04	3%	Lawal (2004b)
Batata	0,026	---	Lee et al (2009)

Jyothl et al (2005), testando a eficiência de quinze tratamentos de succinilação com distintas condições de tempo, concentração da solução de anidrido succínico e pH em amido de mandioca, encontraram percentuais de grupos succinil e de graus de substituição de 0,34% e grau de substituição de 0,006, respectivamente, semelhantes a essa pesquisa, com reação de succinilação realizada com anidrido succínico 3% por 2h, em pH de reação entre 10 a 10,5. Os mesmo autores encontraram nesses diversos tratamentos que realizaram percentual de succinilação variando de 0,08 a 1,36%, e grau de substituição oscilando entre 0,001 e 0,022, mostrando que o conjunto de fatores por eles testado influenciam efetivamente a citada modificação. Olaynka; Olu-Owolabi; Adebowale (2011) estudando succinilação em amido de sorgo, encontraram os mesmo resultados que Jyothi et al (2005).

Lawal (2004b), realizando sucinilação de amido híbrido de milho com o mesmo percentual de anidrido succínico, observou 3% de succinato de amido e um grau de substituição de 0,04, enquanto Lee et al (2009), observaram em tratamento com anidrido succínico a 2,5% em amido de batata, um grau de substituição de 0,026, sendo que ambos encontraram valores superiores ao desta pesquisa.

Destaca-se que Bhandari; Singhal (2002) afirmam que normalmente amidos com baixo grau de substituição, como é o caso do amido succinilado desta pesquisa, são mais requeridos para aplicações na indústria de alimentos. Os mesmos autores enfatizam ainda que

succinatos de amidos com baixo grau de substituição podem ser bastante promissores na indústria alimentícia e não alimentícia e devem, portanto, ser mais estudados.

5.4. Grau de substituição (GS) do amido acetilado

Com a adição de 10,2 g de anidrido acético a 100 g do amido nativo obteve-se uma média de 0,61% de grupos acetil e 0,025 ($\pm 0,0003$) de grau de substituição. Para a reação de acetilação, a legislação americana (FDA, 1988) e a brasileira (BRASIL, 1977) permitem o uso de até 10% de anidrido acético e produto final com o máximo de 2,5% de grupos acetil. O amido acetilado deste estudo, portanto, demonstrou valor dentro desses limites. Na Tabela 7, observam-se os resultados do GS e do percentual de grupos acetil observados neste e em outros trabalhos.

Tabela 7 – Grau de substituição (GS) e percentual de grupos acetil (%acetil) do amido acetilado de amêndoas de sementes de manga comparados com outros amidos acetilados encontrados em outros trabalhos.

Amido succinilado	GS	% Acetil	Autor (es)
Amêndoa de manga	0,025	0,61	Pesquisa própria
Banana	0,025	0,61	Sanchez-Rivera et al (2010)
Mandioca	0,020	---	Tran, Piyachomkwan, Sriroth (2007)
Ervilha amarela, feijão caupi, grão de bico	0,066, 0,059, 0,057	---	Huang et al (2007)
Batata doce	0,84	0,032	Lee, Yoo (2009)
Mandioca	0,052	1,38	Osundahunsi, Mueller (2011)

Sanchez-Rivera et al (2010), estudando amido acetilado de banana encontraram valor de percentual de grupos acetil e de grau de substituição semelhantes ao encontrados no amido acetilado desta pesquisa. Tran, Piyachomkwan, Sriroth (2007), pesquisando amido acetilado de mandioca, encontraram grau de substituição de 0,020 em um de seus amidos acetilados, valor um pouco inferior ao aqui exposto.

Huang et al (2007) estudando acetilação de ervilha amarela, de feijão caupi e de grão de bico encontraram graus de substituição de 0,066, 0,059 e 0,057, respectivamente, sendo estes valores maiores do que o encontrado nesta pesquisa. Lee, Yoo (2009) encontraram percentual de grupos acetil de 0,84% e grau de substituição de 0,032 em acetilação feita a 2% de anidrido acético em amido de batata doce. Osundahunsi, Mueller (2011), observaram em amido acetilado de mandioca com anidrido acético a 1,5% percentual de grupos acetil de 1,38% e grau de substituição de 0,052.

Convém ressaltar que, conforme Sanchez-Rivera et al (2010), os amidos podem apresentar resistências variadas às modificações químicas devido a fatores como teor de amilose, distribuição granulométrica e presença de outros constituintes no amido, afetando, assim, a introdução do grupo acetil.

As propriedades do amido acetilado variam muito de acordo com o grau de substituição (BEEMILLER, WISTLER, 2009). Os altamente acetilados e outros ésteres com GS de 2 a 3 são de interesse devido à solubilidade em solventes orgânicos e termoplasticidade. Os com GS intermediário (entre 0,3 a 1) são tipificados pela solubilidade em água. Os derivados com GS baixo (0,01 a 0,2), que é o caso deste estudo, preservam a estrutura granular após a reação de derivação (WURZBURG, 1989). A aplicação desse último está baseada nas propriedades de formação de filme, ligação, adesividade, espessamento, estabilização e textura (GRAAF, BROEKROELOFS, JANSSEN, 1998).

5.5. Morfologia dos grânulos

A microscopia ótica do amido nativo, oxidado, acidificado, succinilado e acetilado da amêndoa do caroço de manga pode ser observada na Figura 16. Verifica-se a presença de grânulos de amido de vários tamanhos, pequenos e grandes, e formas, de ovais a elípticos.

Observa-se também que as modificações químicas não interferiram no tamanho e forma dos grânulos.

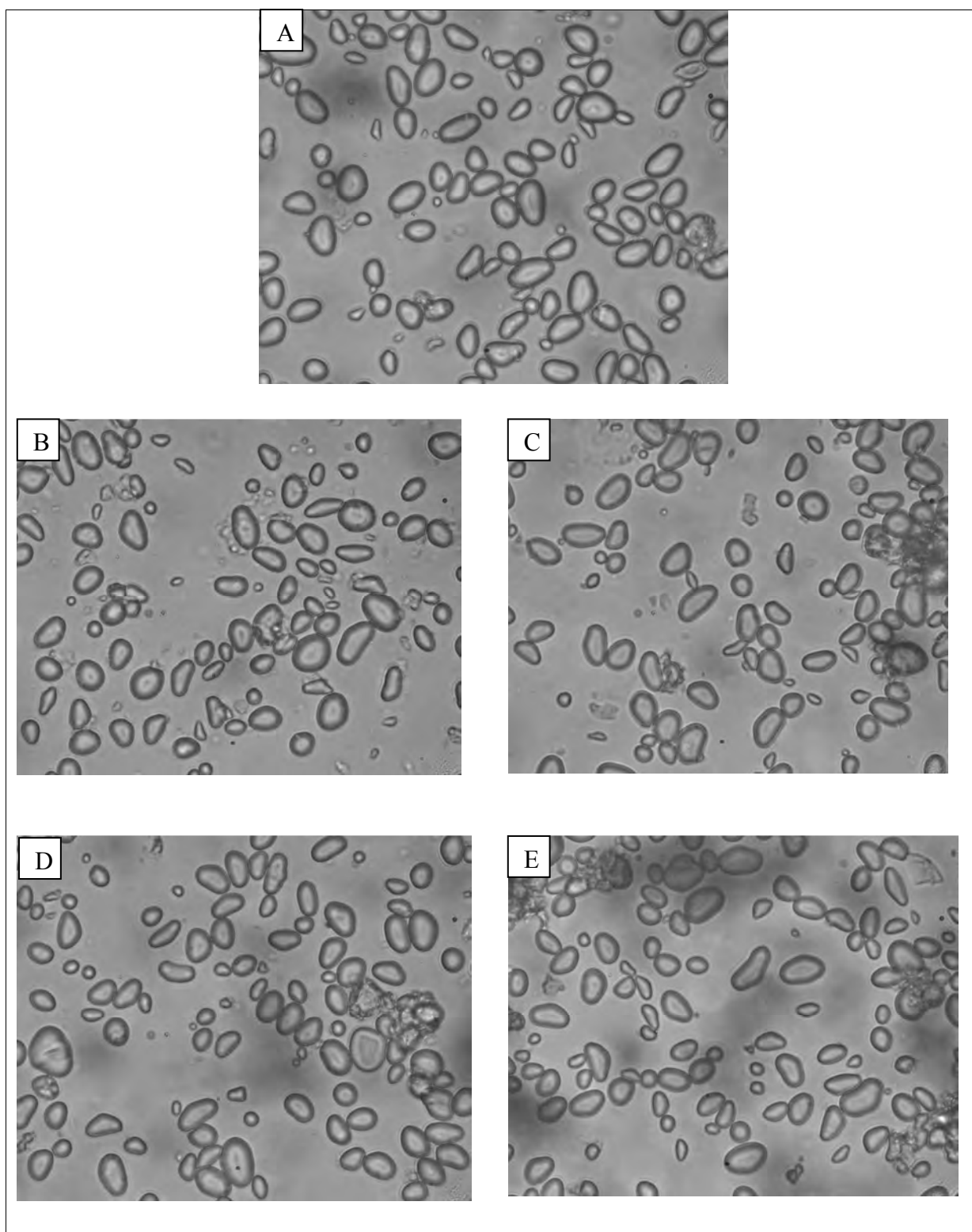


FIGURA 16 – Microscopia ótica dos amidos nativos e modificados do caroço de manga: (A) Amido nativo, (B) Amido oxidado, (C) Amido acidificado, (D), Amido succinilado, (E) Amido acetilado. (aumento 40X).

Nas Figuras 17 e 18, apresentam-se as distribuições de frequência do tamanho dos diâmetros dos grânulos dos amidos utilizados neste estudo.

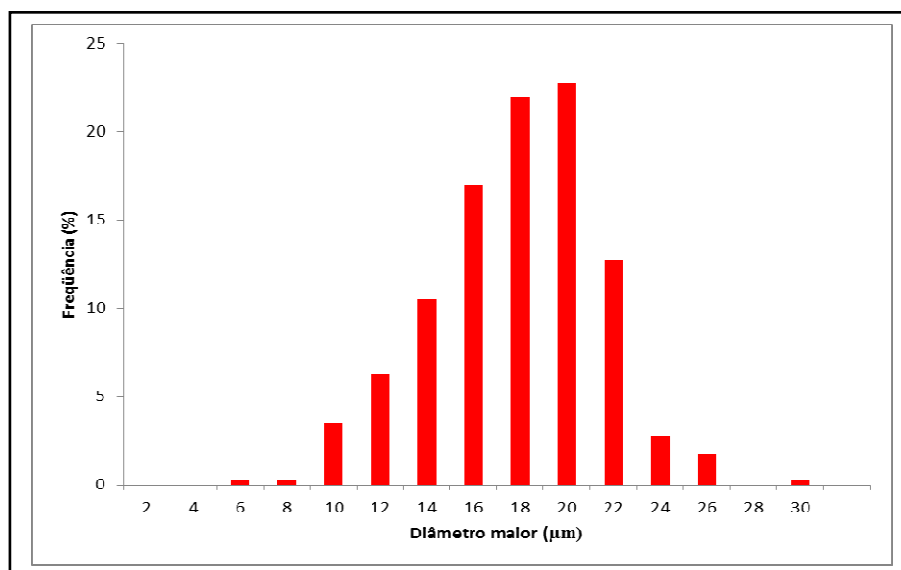


FIGURA 17 – Distribuição de frequências do tamanho dos diâmetros maiores de grânulos de amidos nativos e modificados de amêndoas de sementes de manga

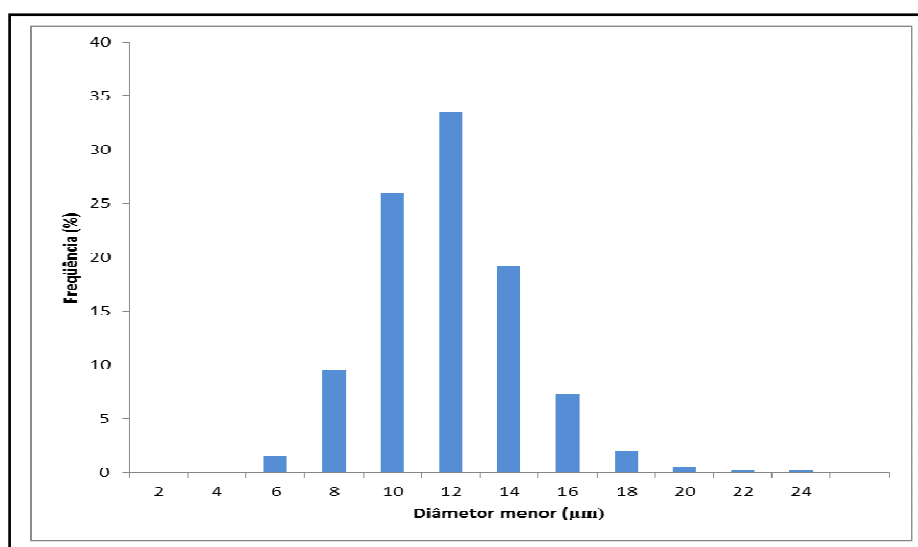


FIGURA 18 – Distribuição de frequências do tamanho dos diâmetros menores de grânulos de amidos nativos e modificados de amêndoas de sementes de manga

A amplitude de variação dos diâmetros maiores dos grânulos dos amidos pesquisados foi de 5,52 a 29,38 μm , com média de 16,41 μm , enquanto os diâmetros menores oscilaram entre 4,17 e 22,55 μm , com média de 10,92 μm . No entanto, observa-se, na Figura 17, que para o diâmetro maior ocorreu maior frequência de tamanho entre 15 e 21 μm . Já por meio da

Figura 18, verifica-se que o diâmetro menor apresentou maior frequência de tamanho entre 9 e 15 μm . As distribuições de frequência de diâmetro mostraram uma maior variação no diâmetro maior, devido às formas observadas.

Kaur et al (2004), estudando amido do caroço de mangas indianas encontraram grânulos com diversos tamanhos e formas ovais e elípticas, conforme as encontradas neste estudo. Os mesmos autores encontraram que o diâmetro maior dos grânulos variando entre 10,9 a 27,2 μm e diâmetro menor entre 6,5 a 16,3 μm , sendo estes valores distintos, porém próximos aos encontrados neste estudo. Esta diferença é justificada pelo fato das variedades de manga analisadas pelos referidos autores serem completamente diferentes da manga Tommy Atkins.

Rengsutthi, Charoenrein (2011), comparando amido do caroço de jaca, milho e batata observaram que os grânulos de jaca são semiovais ou com formato de sino, que os de milho são poligonais e irregulares e que os de batata são grandes e ovais. Encontraram também que o tamanho médio do grânulo de jaca foi 10 μm , o do amido de milho foi de 13,7 μm e o de batata foi de 30,5 μm , sendo que este último tem forma mais parecida com o amido do caroço de manga, porém de modo geral são maiores. Tongdang (2008) afirma que apesar de ser extraído de sementes, o amido dos caroços de manga assemelham-se bastante aos amidos de leguminosas.

Anggraini et al (2009), pesquisando o amido de diversas variedades mandioca, encontraram valores médios de diâmetro entre 7,0 a 9,7 μm , mostrando que esses grânulos são menores do que os deste trabalho.

Convém ressaltar que o tamanho e forma dos grânulos de amido variam conforme a espécie, enquanto que a distribuição de tamanho varia com o estágio de desenvolvimento da planta (FRANCO et al, 2001). Outro parâmetro importante é a regularidade na forma, ou seja, diferença entre diâmetros maior e menor, que indica regularidade do tamanho, como foi o caso dos amidos deste estudo. Também é desejável baixa variabilidade das medidas, que é característica de amido adequado para uso em papéis químicos, como os usados para cópias e fax (SANTIN, 2000).

5.6. Propriedades funcionais

5.6.1. Poder de intumescimento (PI) e solubilidade (S) em função da temperatura

O poder de intumescimento e a solubilidade são determinados em temperaturas elevadas, promovendo a quebra de interações de hidrogênio, ocorrendo o intumescimento dos grânulos e aumento da solubilidade do amido. Ambos contribuem para importantes características da maioria dos produtos ricos em amido, tais como as propriedades de pasta e o comportamento reológico durante o aquecimento em excesso de água (TONGDANG, 2008).

Os resultados referentes a esta propriedade, conforme a temperatura, dos amidos nativo e modificados estão representados na Figura 19. Os mesmos podem ser visualizados também no Apêndice A.

Os amidos nativo e acidificado tiveram valor de intumescimento máximo a 75°C, sendo estes de $9,395 \pm 0,396$ e $6,861 \pm 0,503 \text{ g.g}^{-1}$, respectivamente. O amido oxidado apresentou valor de PI máximo a 95°C ($13,112 \pm 0,225 \text{ g.g}^{-1}$). Já os amidos succinilado e acetilado expressaram intumescimento máximo na temperatura de 85°C, com valores de PI para o primeiro de $18,051 \pm 0,948 \text{ g.g}^{-1}$ e para o segundo de $19,994 \pm 0,749 \text{ g.g}^{-1}$, sendo os que obtiveram maior valor para esta propriedade. A partir das referidas temperaturas, todos os amidos demonstraram queda no PI, com exceção do oxidado, devido à quebra da estrutura do amido e sua solubilização.

Este comportamento é comum em alguns grânulos de amido, que após o intumescimento até a temperatura de gelatinização tendem a romper, diminuindo sua capacidade de absorção de água. Hashim et al (1992) justificam este fenômeno dizendo que na faixa de temperatura de gelatinização o grânulo de amido tem um limitado intumescimento onde apenas uma pequena quantidade desse polímero é solubilizada, mas em temperaturas superiores uma grande quantidade de amido é lixiviada a partir dos grânulos.

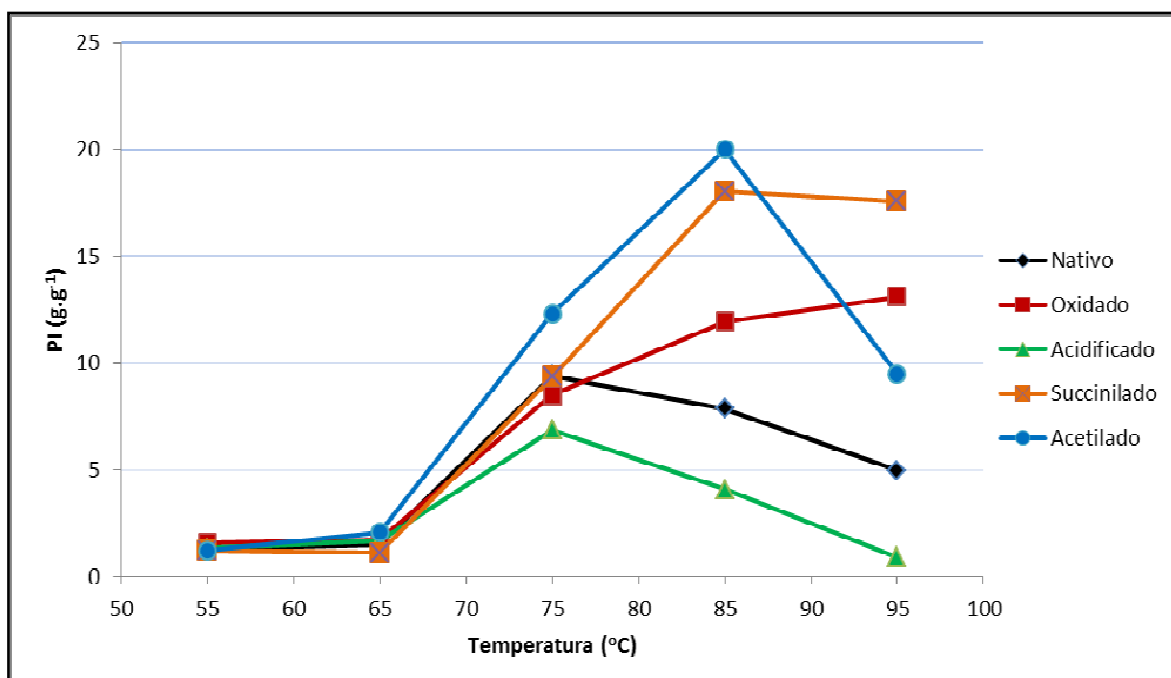


FIGURA 19 – Efeito da variação de temperatura no poder de intumescimento (g.g^{-1}) dos amidos nativo e modificados de amêndoas de sementes de manga.

O amido nativo de amêndoa de semente de manga atingiu valor de PI menor do que a maioria dos amidos nativos de outras origens relatados na literatura. Osundahunsi; Mueller (2011), pesquisando propriedades de amido de duas variedades de mandioca, encontraram amidos nativos com PI de 21,3 e 29,6 g.g^{-1} . Singh; Chawla; Singh (2004) verificaram PI 58,12 e 36,20 g.g^{-1} em amido de batata e milho, respectivamente. Destaca-se ainda que Kaur et al (2004), estudando amido de amêndoa de sementes de cinco variedades de manga indianas, observaram valores de PI variando entre 18,0 a 19,7 g.g^{-1} , também superiores aos encontrados para a espécie estudada.

No entanto, Waliszewski et al (2003) encontraram valor de PI máximo em amido nativo de banana de 8,7 g.g^{-1} a uma temperatura de 90°C e Adebawale et al (2005) verificaram PI de 6,40 g.g^{-1} a 80°C em amido de fruta-pão. O amido nativo utilizado neste estudo atingiu seu valor máximo, que foi um pouco maior do que o destas pesquisas, a 75°C.

Singh et al (2009) expuseram para o amido nativo de “water chesnut” PI de 9,7 g.g^{-1} , próximo ao deste trabalho, e justificaram esse valor dizendo que o PI depende da capacidade de retenção de água das moléculas de amido por ligações de hidrogênio. As interações de hidrogênio estabilizam as duplas hélices das estruturas cristalinas dos grânulos de amido.

Estas são quebradas durante a gelatinização e passam a ter ligações de hidrogênio com a água, sendo o PI regulado pela cristalinidade do amido. Anggraini et al (2009) ressaltam que o grau de ramificação da cadeia amilácea também pode influenciar o grau de intumescimento e solubilidade deste amido. Singh; Chawla; Singh (2004) destacam ainda que baixo PI pode ser atribuído à presença de lipídeos no amido, que formam de um complexo com a amilose. Como observado na composição centesimal, verificou-se que há no amido desta pesquisa um valor significativo de lipídeos ($7,30 \text{ g.}100\text{g}^{-1}$) e que estes compostos podem estar formando complexos com a amilose.

Radhika; Shanavas; Moorthy (2008) afirmam que o grupo ácido dos ácidos graxos, que se encontram fora da hélice, pode formar ligações de hidrogênio com as moléculas de água e, como estas não podem entrar livremente nos grânulos de amido, isto dificulta ou impede o intumescimento. Morrison et al (1993) relatam ainda que o intumescimento dos grânulos é dificultado e a lixiviação da amilose reduzida pela presença do complexo lipídeo-amilose e que a amilose é constituída por complexos insolúveis e, portanto, a prevenção de sua lixiviação leva à redução do intumescimento.

Observa-se também que a acetilação e a succinilação retardaram o rompimento dos grânulos de amido, enquanto que a oxidação impediu que este rompimento ocorresse, pelo menos até a temperatura avaliada. Singh; Chawla; Singh (2004) relatam que a elevação da temperatura aumenta o PI e a solubilidade, pois promove o enfraquecimento das forças de ligações internas dos grânulos de amido e a introdução de grupos acetil proporciona mais ainda esse enfraquecimento, contribuindo para o aumento do valor do PI.

Já o PI do amido succinilado demonstrou aumento considerável graças à introdução de grupos succinil que proporcionam acentuada hidrofiliabilidade ao amido permitindo uma maior penetração de água no interior do grânulo com subsequente aumento do intumescimento (LAWAL, 2004b).

Os amidos de manga succinilado e acetilado foram os que apresentaram maior PI, sendo estes obtidos a 85°C . Jyothl et al (2005) pesquisando sobre amidos succinilado de mandioca com baixo grau de substituição, observaram que a referida modificação alterava consideravelmente o PI do amido nativo. Isto porque os volumosos grupos succinilado hidrofílicos trazem a expansão da cadeia amilácea, aumentando assim o PI, o que não ocorre com relação à solubilidade (OLAYINKA, ADEBOWALE, OLU-OWOLAB, 2011a).

Osundahunsi. Mueller (2011) verificaram que à medida que eles obtinham um amido de mandioca acetilado com maior grau de substituição, identificava-se um incremento do PI. Sathe; Salunke (1981) relatam que geralmente nos amidos acetilados a tendência a intumescer durante o aquecimento mostra-se aumentada devido à presença de grupos funcionais que bloqueiam a associação das cadeias de amido. Lawal (2004b) estudando amido succinilado e acetilando de milho, também observou que tanto a succinilação quanto a acetilação aumentavam o PI do amido, corroborando, portanto, com os resultados encontrados neste trabalho.

O tratamento oxidativo do amido de amêndoas de sementes de manga mostrou valores de PI maiores que o nativo em todas as temperatura, exceto 75°C. Spier (2010) analisando diversos tratamentos oxidativos em amido de milho observou que com valores de carbonilas (0,086) e carboxilas (0,075), próximos ao desta pesquisa, sua amostra mostrou PI sempre maior do que o amido nativo. Com teores de carbonilas e carboxilas de 0,149 e 0,091, respectivamente, o mesmo autor encontrou que nas últimas duas temperaturas o PI de seu amido oxidado foi menor do que o do nativo.

Wang; Wang (2003) observaram que a oxidação de amido de milho aumentou o poder de intumescimento em temperaturas de 85°C com relação ao nativo. Esses últimos autores relatam que quando a amilose é preferencialmente hidrolisada, em baixas concentrações de hipoclorito de sódio, o aumento do PI nas temperaturas deve-se a despolimerização da amilose que auxilia no intumescimento do amido, ocorrendo a formação dos amidos branqueados, como no caso deste estudo. No entanto, em maiores concentrações de oxidante em que a amilopectina é também hidrolisada, o amido perde a habilidade de absorver água, reduzindo o poder de intumescimento principalmente em temperaturas extremas como 95°C.

O amido acidificado do caroço de manga mostrou valores de PI menores do que o nativo e demais amidos modificados. Singh et al (2011) estudando tratamentos ácidos em amido de sorgo observaram que, à medida que aumentava-se a molaridade da solução de ácido clorídrico, usada na acidificação, ocorria diminuição nesta propriedade, sendo também verificado que o amido de sorgo acidificado tinha sempre menor PI que o nativo, independente da concentração da solução ácida usada. Os referidos autores encontraram valor de PI variando entre 8,6 g.g⁻¹ (HCl 1M) e 10,6g.g⁻¹ (HCl 0,1M). Spier (2010) encontrou em amido acidificado de milho valor de PI a 70°C de 7,78g.g⁻¹, próximos aos 6,861g.g⁻¹, encontrados nesta pesquisa a 75°C.

Essa diminuição no PI do amido acidificado ocorre porque durante o processo de acidificação, os íons hidrônio (H_3O^+) ligam-se aos átomos de oxigênio das ligações glicosídicas, hidrolisando essas ligações. O ácido, então, gradualmente degrada as superfícies dos grânulos de amido antes de entrar em seu interior. Ele quebra preferencialmente a região amorfa, uma vez que a região cristalina não é livremente acessível para ele, e isto faz com que esta permaneça intacta. Como resultado, o percentual de cristalinidade relativa aumenta com a acidificação. Esse aumento da cristalinidade é o provável responsável pelo aumento da solubilidade e redução do intumescimento (LAWAL; ADEBOWALE, 2005). Outro fator que contribui para isso é a rigidez da rede de amilopectina existente na região cristalina (CAIRNS, 1990).

Com relação à solubilidade conforme a temperatura, os resultados podem ser observados na Figura 20 e no Apêndice B. Verifica-se que à medida ocorreu aumento da temperatura, a solubilidade de todos os amidos avaliados também aumentou. Além disso, os amidos nativo e acidificado foram os que apresentaram maior solubilidade, 33,90 e 48,03 %, respectivamente. Esse elevado valor de solubilidade encontrado para o amido acidificado é esclarecido pela citação de Lawal; Adebawale (2005) no parágrafo anterior.

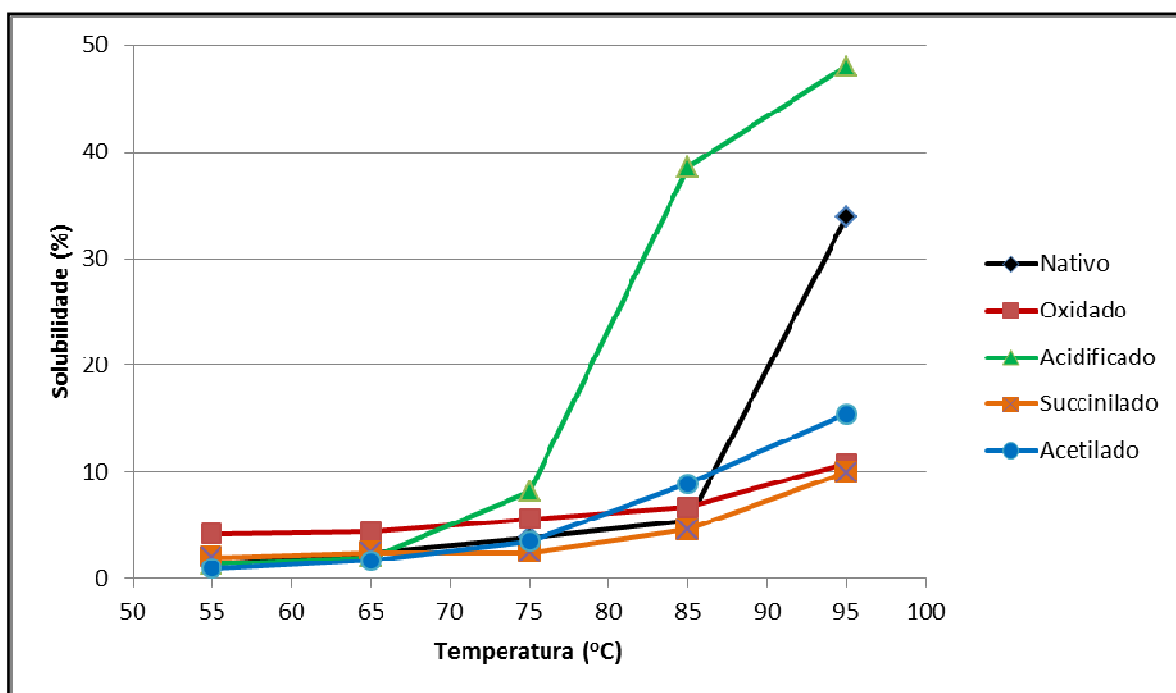


FIGURA 20– Efeito da variação de temperatura na solubilidade (%) dos amidos nativo e modificados de amêndoas de sementes de manga.

Kaur et al (2004), estudando amido do caroço de cinco variedades de mangas indianas, encontraram valores de solubilidade a 95°C menores do que o encontrado para o amido nativo desta pesquisa. Bello-Pérez et al (2006), analisando amido de pinhão observaram que sua solubilidade aumentava conforme a temperatura, com variação variado de 5 a 20 %. Já Osundahunsi; Mueller (2011) obtiveram 3,34% de solubilidade para o amido nativo de mandioca.

O aumento da solubilidade conforme a temperatura justifica-se pelo fato de que a determinação da solubilidade ocorre em temperaturas elevadas e isto promove a quebra das ligações de hidrogênio das moléculas amido. As moléculas de água fixam-se ao amido deixando livres grupos hidroxila e os grânulos continuam a inchar, resultando no aumento da solubilidade dos amidos (LIMBERGER et al, 2008).

Os amidos oxidado, succinilado e acetilado expressaram solubilidade menor do que o amido nativo. Lawal (2004a), pesquisando amido nativo e modificado de “new cocoyam” (novo taro), encontrou que seu amido acidificado tinha maior solubilidade que o nativo e que o acetilado apresentava esta característica menor que o nativo, como nesta pesquisa. No entanto, Singh et al (2011) também observou o mesmo para amido acidificado quanto o acetilado de sorgo.

Já Adebawale et al (2005) encontraram para os amido oxidado e acetilado de fruta pão valores menores do que o nativo, concordando com este estudo. Jyothl et al (2005) obtiveram em amido succinilado de mandioca com GS de 0,006, semelhante ao deste trabalho, solubilidade menor do que a do nativo, enquanto Olayinka; Adebawale; Olu-Owolab (2011a) concluíram que a succinilação não alterou significativamente a solubilidade do amido de sorgo, Jyothi et al (2005) concordaram com estes últimos autores com relação ao amido succinilado de mandioca.

5.6.2. Poder de intumescimento (PI) e solubilidade em função do pH

Podem-se verificar na Figura 21 e no Apêndice C os resultados encontrados para o poder de intumescimento, conforme o pH, dos amidos nativo e modificados do caroço de manga.

Os amidos nativo e oxidado obtiveram valor de intumescimento máximo no pH 12,0, sendo estes valores $10,404\text{g.g}^{-1}$ e $13,306\text{g.g}^{-1}$, respectivamente. Já no pH 4,0 observaram-se os maiores resultados de PI para os amidos acidificado ($6,890\text{g.g}^{-1}$), succinilado ($13,615\text{g.g}^{-1}$) e acetilado ($9,800\text{g.g}^{-1}$). O maior valor de PI observado foi $13,615\text{g.g}^{-1}$ do amido succinilado no pH 4,0 e o menor foi $4,127\text{g.g}^{-1}$ do amido acetilado no pH 8,0.

Verifica-se também que o amido nativo e o oxidado iniciaram com valores de PI que declinaram do pH 4,0 ao 6,0, seguiram aumentando lentamente até o pH 10,0, a partir de onde observa-se um aumento maior no pH 12,0.

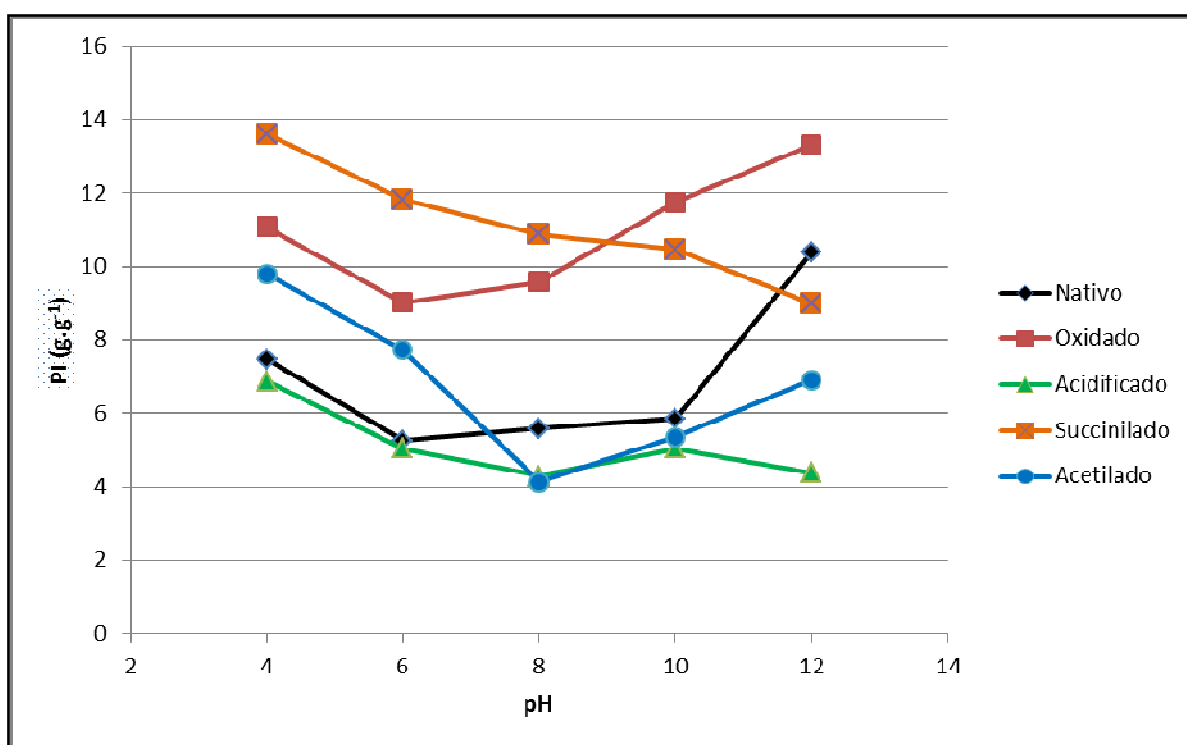


FIGURA 21– Efeito da variação de pH no poder de intumescimento (g.g^{-1}) dos amidos nativo e modificados de amêndoas de sementes de manga.

O amido acidificado mostrou redução do PI em valores de pH intermediários (6,0 e 8,0), aumentou o PI no pH 10,0 e expôs nova diminuição no pH 12,0, porém sem variações muito bruscas no valor do PI. Já o amido succinilado à medida que foi submetido a um aumento do valor do pH, demonstrou redução no PI. Por fim, o amido acetilado teve redução

de PI até o pH 8,0, a partir do qual iniciou incremento até o pH 12,0. Estes resultados demonstram que o PI dos amidos nativos e modificados foram pH-dependentes. Pode-se dizer que na faixa de pH estudada (4,0-12,0), o amido succinilado mostrou sempre PI maior que os demais.

Olayinka, Adebowale, Olu-Owolab (2011a) observaram que seus amidos nativos e succinilados de sorgo atingiram valor máximo de PI no pH 12,0, no entanto o amido succinilado de sorgo vermelho só teve PI maior que o nativo a partir do pH 6,0, enquanto o amido succinilado de sorgo branco mostrou em todos os pH PI maior do que o nativo. Lawal (2004a) observou no amido nativo, oxidado e acidificado comportamento sempre ascendente de PI, à medida que há aumento de pH, já para o amido acetilado, ele encontrou redução do pH 4 a 6 e elevação a partir daí até o pH 12,0, um pouco diferente, portanto, do que foi encontrado neste trabalho. Esta diferença pode ser decorrente de características inerente ao amido de amêndoas de sementes de manga, visto que o mesmo apresenta um teor mais elevado de lipídeos e proteínas do que as demais fontes amiláceas.

Em condições alcalinas os amidos podem sofrer uma gelatinização parcial isto resulta em um aumento no intumescimento e na solubilidade dos mesmos. Além do que, em pH ácido acontece hidrólise, que primeiramente degrada a superfície externa do grânulo e depois penetra no seu interior, dando preferência as regiões amorfas, como resultado tem-se um relativo aumento da porcentagem da região cristalina em relação ao grânulo. Desta forma, o aumento da cristalinidade contribui para a redução da capacidade de intumescer e solubilizar do amido (LAWAL, 2004a).

Na Figura 22 e no Apêndice D, expõe-se gráfico onde se observa o comportamento dos amidos para esta propriedade funcional frente às variações de pH para os amidos desta pesquisa. Por meio deles, observa-se que a solubilidade dos amidos nativo e modificados aumentou ascendentemente com o incremento do pH. Os amidos succinilado e acetilados mostraram o maior valor de solubilidade, 16,60 e 16,30%, respectivamente.

Olayinka; Adebowale; Olu-Owolab (2011b) verificaram que tanto o amido nativo de sorgo branco como o acetilado, acidificado e oxidado evidenciaram aumento da solubilidade com o aumento do pH. Esses mesmos autores em um novo trabalho (Olayinka; Adebowale; Olu-Owolab, 2011a) também expuseram aumento da solubilidade do amido nativo e succinilado de sorgo com elevação do pH. Lawal (2004) observou o mesmo comportamento para amido híbrido de milho nativo, succinilado e acetilado. O incremento da solubilidade em

pHs alcalinos pode ser justificável pelo aumento do carácter hidrofílico do amido nestes valores de pH (OLAYINKA; ADEBOWALE; OLU-OWOLAB, 2011a).

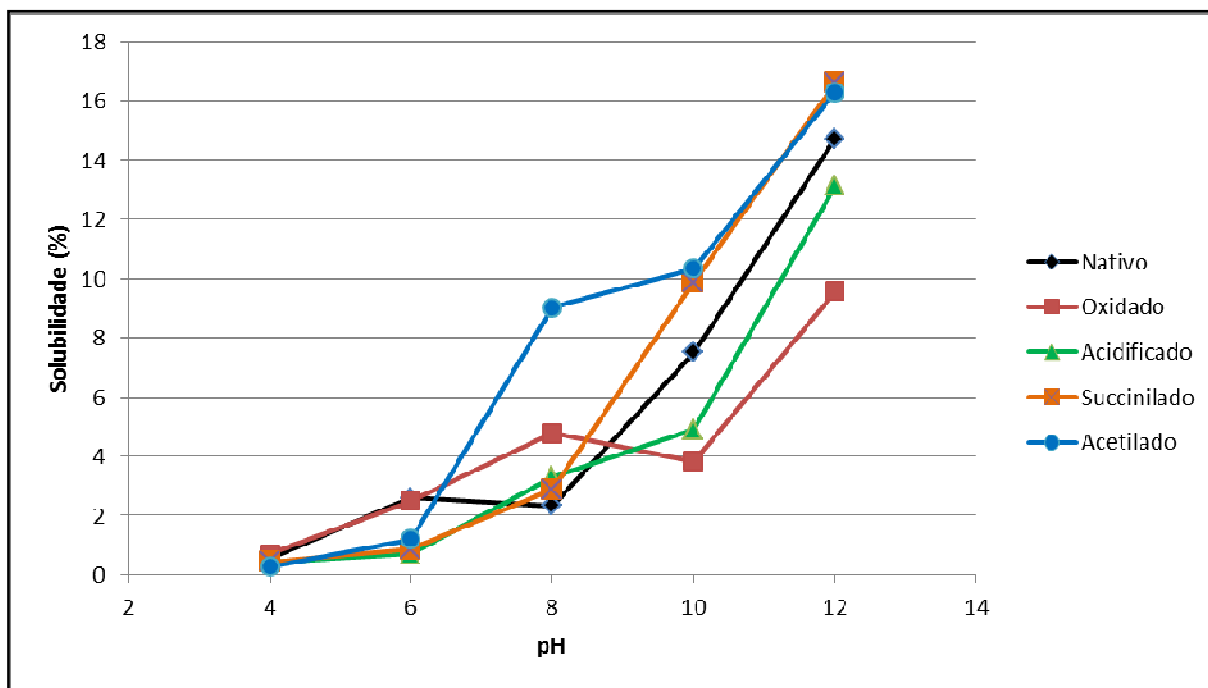


FIGURA 22– Efeito da variação de pH na solubilidade dos amidos nativo e modificados de amêndoas de sementes de manga.

5.6.3. Capacidade de absorção de água (CAA) e óleo (CAO)

Os valores para capacidade de absorção de água e óleo estão expostos na Figura 23 e no Apêndice E. Com relação a esses resultados o amido oxidado apresentou maior CAA ($105,97 \text{ g.100g}^{-1}$), sendo que o amido acidificado foi o que apresentou menor valor ($85,64 \text{ g.100g}^{-1}$) para esta propriedade. Por outro lado, o amido onde se verificou maior CAO foi o acetilado ($60,08 \text{ g.100g}^{-1}$), enquanto o menor valor de CAO foi observado no amido oxidado ($50,74 \text{ g.100g}^{-1}$). O amido nativo obteve valor de CAA de $98,58 \text{ g.100g}^{-1}$.

Kaur et al (2004), pesquisando amido nativo do caroço de cinco variedades de mangas indianas, obtiveram valores de CAA variando entre $89,5$ e $97,7 \text{ g.100g}^{-1}$, bem próximo ao resultado ora encontrado. Torruco-Uco; Betancur-Ancona (2007) encontraram em amido nativo de makal uma CAA de $19,2 \text{ g.100g}^{-1}$, resultado inferior ao do amido do caroço de

manga. Lawal; Adebowale (2005) expuseram valores de CAA e CAO do amido nativo de jack bean bem menores do que os encontrados para o amido nativo desta pesquisa, não chegando nenhum dos dois valores a 3 g.100g^{-1} . Lawal (2004a) também encontrou para ambas as propriedades valores menores em amido de novo taro e o mesmo autor em outro trabalho (Lawal, 2004b) também verificou esses valores menores em amido nativo de milho híbrido.

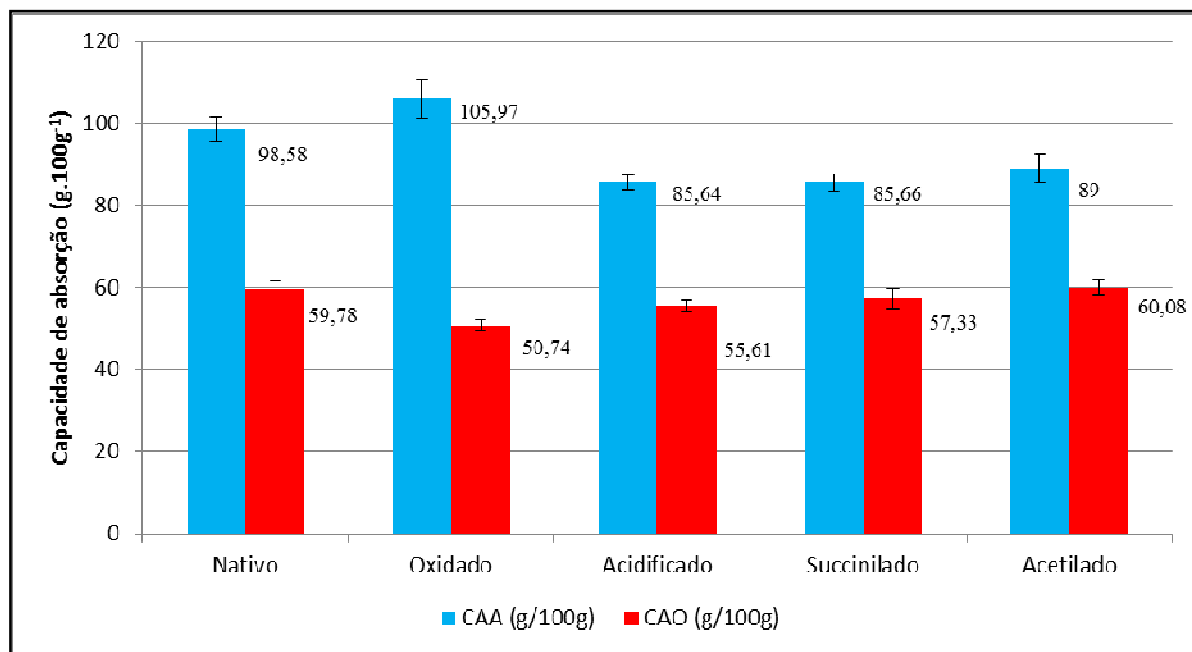


FIGURA 23– Capacidade de absorção de água e óleo dos amidos nativo e modificados de amêndoas de sementes de manga

A CAA do amido nativo deste estudo também se mostrou bem mais elevada do os valores que Ribeiro (2006) ($75,57 \text{ g.100g}^{-1}$ para o amido de mandioca), Brasileiro (2006) ($68,40 \text{ g.100g}^{-1}$ para o amido de inhame), Sá (2007) ($1,21 \text{ g.100g}^{-1}$ no amido de fruta-pão) e Araújo (2008) ($43,60 \text{ g.100g}^{-1}$ no amido de batata nativo doce). Já a CAO foi mais elevada do que Sá (2007) encontrou para amido de fruta-pão ($2,51 \text{ g.100g}^{-1}$) e menor do que Ribeiro (2006) ($74,83 \text{ g.100g}^{-1}$), Brasileiro (2006) ($64,40 \text{ g.100g}^{-1}$) e Araújo (2008) ($65,22 \text{ g.100g}^{-1}$). Destaca-se, portanto, que comparado com os amidos nativos estudados por todos estes autores supracitados, o amido nativo desta pesquisa apresentou relevantes valores de CAA e CAO.

Lawal et al (2005), assim como neste estudo, encontraram maior CAA no amido de milho oxidado comparando-se ao nativo (tendência hidrofílica do amido aumentou), pois, segundo eles, as ligações hemiacetálicas dos grupos carboxílicos nos amidos oxidados

permitem uma maior extensão do intumescimento da cadeia amilácea. Os mesmo autores encontraram também que a acetilação incrementava a CAO. Adebawale et al (2005) também afirmam o mesmo com relação ao amido oxidado de fruta-pão. Ambos os resultados desses autores concordam com o encontrado nesta pesquisa.

Ribeiro (2006) obteve elevação no valor da CAA e da CAO no amido de mandioca oxidado e dupla diminuição para o acidificado (como há uma desestruturação da cadeia amilácea. Singh et al (2009) observaram que, assim como neste trabalho, o amido acidificado da “water chesnut” mostrou redução tanto na CAA quanto na CAO em relação a seu amido nativo. Muhammad et al (2000) explica que a hidrólise ácida basicamente reduz as capacidades de absorção de água e óleo porque reduz as regiões amorfas dos grânulos do amido, diminuindo assim número de sítios de ligação para água e óleo na molécula de amido.

Sá (2007) encontrou no amido succinilado de fruta-pão elevação na CAA, diferindo deste estudo, e redução na CAO, enquanto Brasileiro (2006) verificou o mesmo no amido succinilado de inhame.

Verificam-se, pelos diversos autores citados, variações no comportamento dos amidos modificados quanto à CAA e CAO. Isto pode ser devido à existência de substâncias contaminantes nos amidos, como por exemplo, lipídeos e proteínas. A presença destas substâncias pode impedir ou diminuir a repulsão eletrostática das moléculas de amido e dificultar o acesso da água e do óleo à matriz amilácea (SINGH et al, 2009). Como foi verificado na composição centesimal quantidades relevantes de lipídeos e proteínas, essas substâncias podem estar efetivamente interferindo nestas propriedades funcionais.

5.6.4. Transparência da pasta

Os valores transparência de pasta são expostos na Figura 24 e no Apêndice F. No caso desta pesquisa, o amido nativo apresentou maior transmitância do que os demais amidos analisados. Isto pode ser explicado pelo fato de que os amidos modificados apresentavam alteração em sua coloração com relação ao amido nativo, variando esta de verde a amarelo-escuro.

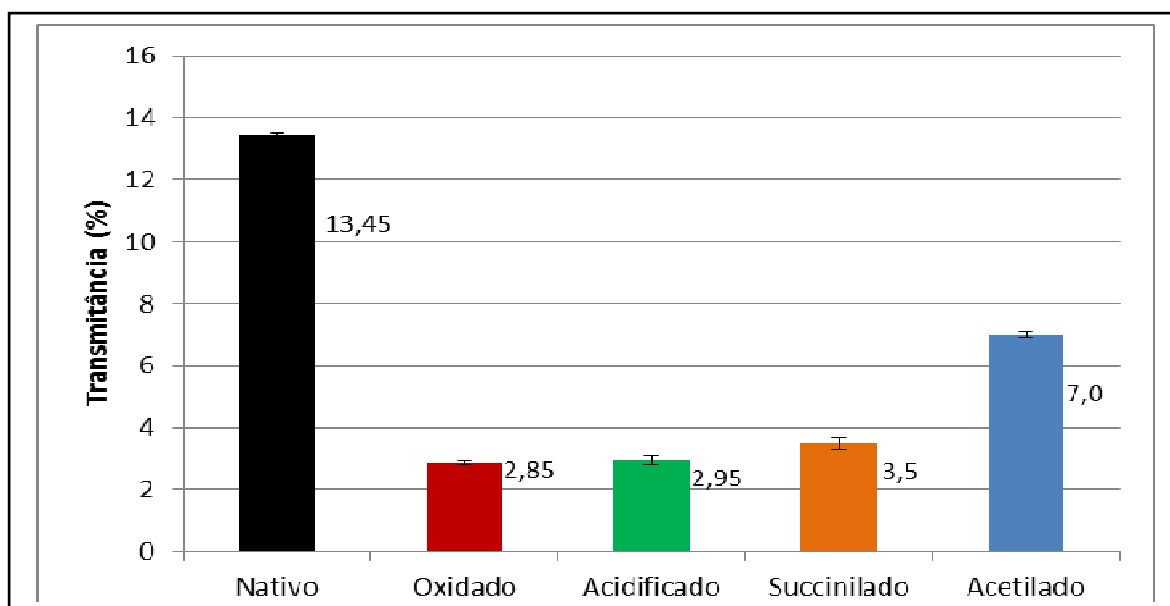


FIGURA 24 – Transparência da pasta dos amidos nativo e modificados de amêndoas de sementes de manga (% transmitância a 650 nm).

A transparência da pasta pode variar de clara a opaca. Esta propriedade está relacionada com a dispersão da luz resultante da associação da amilose e outros componentes dentro do amido. Após o cozimento da suspensão de amido os grânulos intumescem e perdem a birrefringência, permitindo a passagem de luz, desta forma sendo possível detectar a sua transparência (CONTO et al, 2011).

Singh et al (2007) verificaram em diferentes variedades de arroz que a transmitância da claridade da pasta variou entre 1,5 e 33,2%. Estes autores relataram que as pastas de amidos podem ser menos translúcidas devido à presença de lipídeos complexados à amilose e resquícios de grânulos de amidos intumescidos. Como há bastante lipídeos no amido nativo, estes também podem ter influenciado esta propriedade.

Abera; Rakshit (2003) relatam ainda que fatores como presença de fibras, lipídeos e pigmentos podem diminuir a transparência das pastas de amido. Quando a luz incide em uma partícula sólida, como as fibras, ela é refletida como uma luz difusa espalhada, que é reabsorvida pela partícula. Como já relatado, lipídeos em amido diminuem a claridade da pasta pela formação de complexos opacos, enquanto os pigmentos irão diretamente reduzir a transparência por mudança no comprimento de onda de absorção ideal (KUNLE et al, 2003).

5.6.5. Características viscoamilográficas

As propriedades viscoamilográficas são consideravelmente afetadas pelas concentrações de amilose e amilopectinas e principalmente pelo tamanho destes biopolímeros no gel. Estas propriedades são observadas pelas mudanças na viscosidade durante o aquecimento de uma suspensão de amido.

Na Tabela 8, é possível observar os valores de pico de viscosidade, viscosidade mínima, quebra de viscosidade, viscosidade final, retrogradação e temperatura de pasta, propriedades que demonstram o comportamento viscoamilográfico dos amidos estudados nesta pesquisa. As curvas de RVA podem ser observadas nos apêndices G, H, I, J e K.

Pode-se dizer que o decréscimo da temperatura de pasta, como ocorreu nos amidos acidificado e acetilado, indica que o amido passou a apresentar menor resistência à dissociação das interações de hidrogênio intramoleculares e maior facilidade de expansão do que o amido nativo (LEONEL et al, 2005).

TABELA 8 – Propriedades de pasta por RVA dos amidos nativo e modificado de amêndoas das sementes de manga.

Amidos	Viscosidade (cP)					T. de pasta (°C)
	Pico de viscosidade	Viscosidade mínima	Quebra de viscosidade	Viscosidade final	Retrogradação	
Nativo	1939,00 ± 152,74 ^a	809,00 ± 161,22 ^a	1130,00 ± 8,48 ^a	1545,00 ± 200,82 ^a	736,00 ± 39,59 ^a	76,72 ± 0,03 ^a
Oxidado	3071,50 ± 95,46 ^b	1088,50 ± 10,61 ^a	1983,00 ± 106,06 ^b	4853,50 ± 48,79 ^b	3765,00 ± 59,39 ^b	79,70 ± 0,42 ^b
Acidificado	273,00 ± 4,32 ^c	51 ± 2,33 ^b	222 ± 10,11 ^c	90,00 ± 6,76 ^c	39,00 ± 3,33 ^c	76,32 ± 0,75 ^a
Succinilado	1818,50 ± 12,02 ^a	1025,50 ± 0,70 ^a	793,000 ± 11,31 ^d	2223,50 ± 44,54 ^d	1198,00 ± 43,84 ^d	77,22 ± 0,53 ^a
Acetilado	1893,00 ± 9,90 ^a	832,00 ± 15,56 ^a	1059,50 ± 7,78 ^a	1404,00 ± 14,14 ^a	572,00 ± 29,69 ^e	75,12 ± 0,10 ^c

* Cada valor representa a média e o desvio-padrão de três determinações.

Valores com letras minúsculas diferentes em uma mesma coluna apresentam diferença significativa.

Pela referida tabela, pode-se verificar que houve alterações nos perfis viscoamilográficos e nos valores de temperatura de pasta e viscosidade dos amidos nativo e modificados. O amido que demonstrou maiores valores para as variáveis avaliadas foi o amido oxidado. Por outro lado, o amido acidificado apresentou menores valores para quase todas as características analisadas, com exceção da temperatura de pasta, sendo que mesmo assim esta foi a segunda menor (76,32°C).

Como citado anteriormente, o aumento da temperatura leva à gelatinização do amido, o que promove um aumento da viscosidade devido ao intumescimento dos grânulos. Neste ponto, polímeros com menor massa molecular, particularmente a amilose, começam a ser lixiviados dos grânulos (THOMAS; ATWELL, 1999).

Segundo Bello-Pérez et al (2006), os parâmetros de viscosidade de pasta são importantes na avaliação da qualidade do amido, uma vez que a fluidez pode interferir nos equipamentos a serem utilizados e dimensionados em uma linha de produção até o produto ser fabricado. Neste sentido, pode-se dizer que o amido nativo da amêndoa de sementes de manga e seus derivados modificados nesta pesquisa têm uma baixa viscosidade de pasta, quando comparados com as fontes amiláceas tradicionais, podendo ser utilizados em produtos que requerem viscosidade não muito alta.

A temperatura na qual os grânulos começam a inchar é denominada de temperatura de pasta, sendo que seu valor foi de 76,70°C para o amido nativo, 79,40°C para o oxidado, 76,32°C para o acidificado, 77,60°C para o succinilado e 75,05°C para o amido acetilado.

O pico de viscosidade é obtido durante o empastamento, quando os grânulos, em sua maioria, estão totalmente inchados, havendo também a presença de alguns grânulos intactos (THOMAS, ATWELL, 1999). A viscosidade máxima (pico de viscosidade) do amido nativo foi de 1939,00 cP (167,15 RVU), do oxidado foi de 3071,46 cP (264,78 RVU), do amido acidificado foi de 273 cP (23,53 RVU), do succinilado foi 1818,50 cP (156,76 RVU) e do acetilado foi 1893,00 cP (163,18 RVU).

Espinosa-Solis; Jane; Bello-Perez (2009) encontraram para o amido nativo da polpa de manga, variedade Tommy Atkins, e de banana “de vez” valores de pico de viscosidade maiores que o amido nativo desta pesquisa, sendo estes respectivamente 194,1 RVU e 215,8 RVU. Rengsutthi; Charoenrein (2011) verificaram para o amido nativo do caroço de jaca pico de viscosidade de 255,58 RVU. Song et al (2010) também expuseram para amido nativo de

milho valor maior de pico de viscosidade, bem como Singh et al (2011) ao analisarem amido nativo de sorgo.

El-Saied et al (1979) constataram em variedades de arroz que o alto conteúdo de proteína é negativamente correlacionado com a viscosidade máxima. A proteína pode atuar como uma barreira física para o intumescimento do amido, uma vez que os grânulos de amido são encaixados na matriz de proteína. Logo o alto teor de proteína do amido nativo do caroço de manga (5,60g/100g) pode justificar a baixa viscosidade de pico comparada a outras fontes amiláceas. Além disso, os lipídeos, que apresenta-se de forma acentuada no amido nativo deste estudo, podem se complexar à amilose e dificultar o aumento da viscosidade.

Durante a fase de temperatura constante (95°C), os grânulos começam a se dissociar e a solubilização das moléculas de amilose continua, gerando a queda da viscosidade (“hold” ou viscosidade mínima). A diferença entre a viscosidade máxima (pico) e a mínima é denominada de quebra de viscosidade (breakdown), que representa a resistência do amido à agitação mecânica, por meio da qual se avalia a estabilidade do amido em altas temperaturas, cujos grânulos se rompem em agitação mecânica (THOMAS; ATWELL, 1999). Portanto, quanto maior a quebra de viscosidade, maior a fragilidade do amido quando cozido em água, isto é, menor resistência à agitação a quente.

O amido nativo mostrou viscosidade mínima de 809,00 cP (69,74 RVU) e quebra de viscosidade de 1545 cP (133,19 RVU). Espinosa-Solis; Jane; Bello-Perez (2009) expuseram tanto para o amido de polpa de manga como para o de banana valores de quebra de viscosidade menores do que os encontrados para o amido nativo deste trabalho, sendo estes 50,2 RVU e 33,5 RVU, respectivamente. Rengsutthi; Charoenrein (2011) verificaram para o amido nativo do caroço de jaca viscosidade mínima de 215,92 RVU e quebra de 39,67 RVU, sendo o primeiro valor maior e o segundo menor do que os observados nesta pesquisa. Singh et al (2011) também verificaram no amido nativo de sorgo viscosidade mínima maior (2302cP) e quebra de viscosidade menor (911cP) do que as encontradas para o amido do caroço de manga. No entanto, Song et al (2010), estudando propriedades viscoamilográficas de amido de milho por RVA, obtiveram viscosidade mínima de 1201 cP e quebra de viscosidade de 3246 cP, ou seja, apesar da viscosidade mínima do amido analisado por estes autores ter sido um pouco superior ao deste estudo, sua quebra de viscosidade foi bem superior ao do amido nativo do caroço de manga, demonstrando uma maior fragilidade deste amido quando cozido em água com relação ao amido nativo desta pesquisa.

A viscosidade final compreende a viscosidade máxima no ciclo de resfriamento (50°C), isto é, o valor da viscosidade sob temperatura de 50°C no ciclo de resfriamento. Espinosa-Solis; Jane; Bello-Perez (2009) encontraram para o amido nativo da polpa de manga e de banana “de vez” valores de viscosidade final maiores que o amido nativo do caroço de manga, sendo estes respectivamente 239,1 RVU e 323,8 RVU. Rengsutthi; Charoenrein (2011) verificaram para o amido do caroço de jaca viscosidade final de 364,13 RVU. Singh et al (2011) também obtiveram para amido nativo de sorgo valor maior de viscosidade final. Logo um produto elaborado com o amido nativo desta pesquisa será um produto menos viscoso do que os elaborados com os demais.

Após a etapa de redução de temperatura, ocorre a reassociação entre as moléculas e a viscosidade torna a aumentar provavelmente devido à reassociação das cadeias lineares (principalmente amilose) do amido que foram solubilizadas durante o aquecimento e a fase de manutenção da temperatura. Este processo produz um alto número de ligações cruzadas formando uma rede que retém uma grande quantidade de água em seu interior, o que representa o fenômeno de retrogradação (THOMAS, ATWELL, 1999). O setback (tendência à retrogradação) do amido nativo foi de 736,00 cP (63,44 RVU), sendo que esta mostrou-se reduzida após a acidificação e a acetilação e aumentada após a oxidação e a succinilação da espécie em estudo.

Espinosa-Solis; Jane; Bello-Perez (2009), observaram nos amidos da polpa de manga e de banana valores de retrogradação de 95,2 RVU e de 141,7 RVU, respectivamente. Rengsutthi; Charoenrein (2011) observaram no amido do caroço de jaca retrogradação de 148,21 RVU. Singh et al (2011) encontraram para o amido nativo de sorgo retrogradação de 1088cP. Estes trabalhos expõem valores maiores do que o obtido para o amido nativo desta pesquisa. Isto indica uma boa estabilidade do amido nativo de manga à retrogradação. Segundo Yuan et al (2007), maiores valores de setback são encontrados para amidos cujos grânulos possuem maior diâmetro (acima de 30µm), devido a maior fragilidade encontrada em grânulos maiores, o que vem a corroborar com o tamanho dos grânulos encontrados nesta pesquisa, conforme relatado no item 5.5. Porém, Radhika; Shanavas; Moorthy (2008), pesquisando propriedades do amido de mandioca, constataram uma retrogradação de 522,10 cP, e Zaidul et al (2007), analisando amido de diversas variedades de batatas, obtiveram retrogradação variando de 11,6 a 18,5 RVU, valores abaixo do amido nativo deste estudo.

Matsuguma et al (2009) observou que após a oxidação do amido de mandioquinha salsa, houve redução considerável nos parâmetros de viscosidade. No entanto, Martínez-Bustos et al (2008), estudando as propriedades de amidos nativos e oxidados de mandioca, batata e jicama, observaram que os amidos oxidados de mandioca e jicama mostraram maior valor de viscosidade do que os seus respectivos amidos nativos, como no caso deste estudo, no entanto este valor reduziu para o amido de batata. Os referidos autores explicam este aumento de viscosidade conforme Leach (1963). Segundo ele o incremento do pico de viscosidade sugere que os grânulos de amido oxidado foram mais propensos ao intumescimento e intumesceram em maior extensão porque as forças de associação entre as moléculas do amido nativo foram enfraquecidas pela repulsão elétrica dos grupos carboxílicos, permitindo assim que mais água penetrasse nos grânulos, o que justifica o comportamento do amido oxidado desta pesquisa. Kuakpetoon; Wang (2001), também verificaram o mesmo em amido de milho e arroz oxidados com hipoclorito (80g.Kg^{-1}).

Shandu; Singh; Lim (2007), relataram que para diferentes espécies de amidos de milho ácido-modificados ocorreu uma drástica redução nos valores de pico de viscosidade, viscosidade final, quebra de viscosidade e retrogradação quando comparado ao amido nativo, da mesma forma que neste estudo. De acordo com os mesmo autores, a hidrólise ácida gera esta redução drástica no pico de viscosidade devido à redução das cadeias que compõem o amido. Singh et al (2009) verificaram no amido acidificado de “water chestnut” que a medida que se aumentava a concentração da solução ácida, seus amidos acidificados apresentavam redução no pico de viscosidade, viscosidade mínima, viscosidade final, retrogradação e temperatura de pasta. Isto corrobora com os resultados encontrados para o amido acidificado deste estudo. Os menores valores de quebra de viscosidade e retrogradação para o amido acidificado do caroço de manga sugerem tanto maior estabilidade à agitação mecânica, quanto menor tendência à retrogradação quando comparado com os demais amidos deste estudo.

Jyothi et al (2005) realizaram quinze tratamentos de succinilação e obtiveram amido de mandioca com vários graus de substituição. Ao avaliar o perfil viscoamilográfico deste amido, esses autores concluíram que à medida que se aumentava o grau de substituição deste amido, ocorria um incremento na viscosidade. As suas temperaturas de pasta, porém, não mostraram diferenças significativas, como não foi observado neste estudo entre o amido nativo e succinilado. Olayinka, Olu-Owolabi, Adebawale (2011a) verificaram, no entanto, redução nos parâmetros de viscosidade (pico de viscosidade, viscosidade mínima, quebra de viscosidade, viscosidade final e retrogradação) do amido de sorgo branco após a succinilação.

Sánchez-Rivera et al (2010) verificaram um decréscimo no pico de viscosidade dos amidos de banana e de milho acetilados, conforme ocorreu nesta pesquisa. A diminuição do pico de viscosidade reflete intumescimento menores dos grânulos de amido, devido à desorganização parcial dos componentes da estrutura granular do amido. Singh et al (2011) observaram em amido acetilado de sorgo redução no pico de viscosidade, viscosidade mínima e viscosidade final, com redução da temperatura de pasta, conforme verificado neste estudo. Os mesmos autores, porém, encontraram aumento na quebra de viscosidade e na retrogradação. Lawal (2004) encontrou que o amido acetilado de milho híbrido obteve redução de todos os parâmetros avaliados na propriedade de pasta, incluindo quebra de viscosidade e retrogradação, conforme verificado nesta pesquisa.

Segundo Henriquéz et al (2008), as características de baixa tendência à retrogradação, aliada aos baixos valores de viscosidade de pasta, indicam uma potencial aplicabilidade do amido para a formação de filmes biodegradáveis comestíveis (biofilmes) que tem como finalidade a proteção de produtos embalados (alimentícios ou não) de danos físicos e biológicos, aumentando sua vida útil.

5.7. Resumo das propriedades dos amidos nativo e modificados

Pode-se observar na Tabela 9 resumo das propriedades do amido nativo e modificado da amêndoa de sementes de manga, variedade Tommy Atkins, com suas prováveis aplicações.

Tabela 9 – Propriedades encontradas para o amido nativo e modificado de amêndoas de sementes de manga e possíveis aplicações para cada amido.

Amido	Propriedades	Aplicações
Nativo	Baixo PI;	
	pH 12 maior PI do em 75°C;	
	Considerável CAA e CAO;	Sopas desidratadas;
	Maior transparência da pasta;	Produtos cárneos.
	Baixo PV com relação a outras fontes;	
Oxidado	Interessante quebra de viscosidade e baixa tendência a retrogradar	
	Boa resistência à elevação da temperatura;	
	Baixa solubilidade conforme a temperatura;	Produtos de panificação;
	Maior valor de CAA e menor de CAO;	Produtos de fritura;
	Maior PV, quebra, T°C de pasta e tendência a retrogradar	Indústria de conservas
Acidificado	Menor PI e maior S;	
	Em pH 4, PI foi parecido com o a 75°C;	Bebidas lácteas;
	Menor CAA;	Indústria de balas e caramelos.
	Menores PV e parâmetros de viscosidade.	
Succinilado	Bom PI e a menor S, conforme a temperatura;	
	Maior PI no pH 4 e Maior S no pH 12;	
	PV e quebra menores que o nativo, mas tendência a retrogradar maior que o nativo;	Molhos ácidos
	Maior PI e S intermediária;	
Acetilado	pH 4 baixo PI e pH 12 S considerável;	
	Maior CAO;	Molhos para salada, maionese, temperos, sucos de frutas cítricas.
	PV, quebra, T°C de pasta e tendência a retrogradar menores que o amido nativo	

6. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nos experimentos realizados permitiram concluir que o extrato amiláceo nativo apresentou percentual significativo de amido, no entanto também expôs quantidades relevantes de lipídeos e proteínas em sua composição, que foram componentes decisivos nas suas propriedades funcionais estudadas nesta pesquisa. Destaca-se ainda que os grânulos de amido nativo após sua modificação não apresentaram alterações aparente em sua forma e tamanho, ao serem visualizados por microscopia ótica. E que conforme as propriedades analisadas, os amidos desta pesquisa apresentam potencial de utilização industrial.

O amido nativo revelou baixa resistência à elevação de temperatura. Quando foi submetido a um pH 12,0 expôs maior valor de PI. Este amido caracterizou-se ainda por exibir consideráveis valores de capacidade de absorção de água e óleo, maior transparência de pasta, baixo pico de viscosidade quando comparado a outras fontes amiláceas, interessante resistência à agitação mecânica (quebra) e baixa tendência a retrogradar. Pode ser indicado para compor sopas desidratadas já que possui baixa temperatura de formação de gel e produtos cárneos por possuir boa capacidade de reter água.

O amido oxidado demonstrou uma boa resistência à elevação da temperatura, porém baixa solubilidade em função desta variável. Quando submetido a pH 12 revelou PI e solubilidade próximos aos encontrados a 95°C. Exibiu o maior valor para capacidade de absorção de água e o menor de capacidade de absorção de óleo, podendo ser usado devido a isto em produtos de panificação e produtos de fritura (mais crocância). Apresentou ainda o maior valor de pico de viscosidade, resistência à agitação mecânica e temperatura de pasta, porém obteve a maior tendência a retrogradar, não sendo apropriado para fórmulas infantis ou sopas desidratadas. A indústria de conservas também pode utilizar este amido, devido a sua resistência ao aumento da temperatura;

O amido acidificado mostrou-se o mais solúvel com relação à temperatura. Em pH 4 demonstrou PI próximo ao encontrado na sua melhor temperatura e em pH 12 valores intermediário de solubilidade em relação aos demais amidos. Demonstrou o menor valor de capacidade de absorção de água e valor mediano de capacidade de absorção de óleo. Foi o

amido que apresentou os menores parâmetros de viscosidade. Pode ser utilizado em bebidas lácteas e na indústria de balas e caramelos.

O amido succinilado revelou um bom poder de intumescimento e a menor solubilidade conforme a temperatura. Quando foi submetido a pH 4,0 expôs o maior PI e no pH 12 relevante solubilidade. Demonstrou valores de capacidade de absorção de água e óleo intermediários. Seu pico de viscosidade foi menor do que o do amido nativo, bem como sua quebra, no entanto exibiu maior tendência a retrogradação do que este amido. Poderá ser aplicado na elaboração de molhos ácidos.

Por fim, o amido acetilado mostrou o maior poder de intumescimento . Em pH 4,0 demonstrou baixo PI, sendo que em pH 12 a solubilidade foi considerável. Apresentou ainda a maior capacidade de absorção de óleo. Seu pico de viscosidade foi menor do que o do amido nativo, assim como sua quebra. Exibiu diminuição na temperatura de pasta e na tendência a retrogradar. Seu uso poderá ocorrer em molhos para saladas, maionese, temperos e sucos de frutas.

REFERÊNCIAS

- ABERA, S.; RAKSHIT, K. S. Comparison of physicochemical and functional properties of cassava starches. **Starch/ Stärke**. v 55, p. 287-296, 2003.
- ADEBOWALE, K. O.; AFOLABI, T. A.; LAWAL, O. S. Isolation, chemical modification and physicochemical characterisation of Bambarra groundnut (*Voandzeia subterranean*) starch and flour. **Food Chemistry**. v 78, p. 305–311, 2002.
- ADEBOWALE, K. O; OLU-OWOLABI, B. I.; OLAWUMI, E. K.; LAWAL, O. S. Functional properties of native, physically and chemically modified breadfruit (*Artocarpus artilis*) starch. **Industrial Crops and Products**. v 21, p. 343-351, 2005.
- ANGGRAINI, V.; SUDARMONOWAT, E.; HARTATI, N.S.; SUURS, L.; VISSER, R.G.F. Characterization of Cassava Starch Attributes of Different Genotypes. **Starch/Stärke**. v 61, p. 472-481, 2009.
- ANUÁRIO BRASILEIRO DA FRUTICULTURA 2007. Santa Cruz do Sul: Editora Gazeta, 2007.
- 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.
- ARAÚJO, J. L. P.; CORREIA, R. C. Analysis of production costs and commercialization of mangoes produced and exported from the submédio São Francisco river region. In:INTERNATIONAL MANGO SYMPOSIUM, 7., 2002, Recife. *Anais...Recife*, 2002.
- ARAÚJO, V.Q. Propriedades funcionais e térmicas do amido de batata-doce (*Ipomoea batatas* L.) nativo e modificado quimicamente. 2008. 80p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos). Universidade Federal da Paraíba (UFPB), João Pessoa, 2008.
- ASSIS, J. S.; LIMA, M. A. C. Produção Integrada de Manga: Manejo Pós-Colheita e Rastreabilidade. Circular Técnica nº 89. Petrolina: Embrapa Semi-Árido, 2008. 10p.

BAO, J.; XING, J.; PHILLIPS, D.; CORKE, H. Physical properties of octenyl succinic anhydride modified, rice, wheat and potato starches. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v 51, p. 2283–2287, 2003.

BATISTA, W.P.; SILVA, C.E.M.; LIBERATO, M.C. Propriedades químicas e de pasta dos amidos de trigo e milho fosforilados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 30, n. 1, p.88-92, 2010.

BEEMILLER, J.; WISTLER, R. **Starch: Chemistry and Tecnology**. 3 ed. Academic Press: USA, 2009.

BELLO-PÉREZ, L. A.; GARCÍA-SUÁREZ, F.J.; MÉNDEZ-MONTEALVO, G.; NASCIMENTO, J. R. O.; LAJOLO, F. M.; CORDENUNSI, B. R. Isolation and characterization of starch from seeds of *Araucaria Brasiliensis*: a novel starch for application in food industry. **Starch/Stärke**. v 58, p. 283-291, 2006.

BELLO-PÉREZ, L. A.; MONTEALVO, M. G. M.; ACEVEDO, E. A. Almidón: definición, estructura y propiedades. In: LAJOLO, F. M., MENEZES, E. W. Carboídratos em alimentos regionais iberoamericanos. São Paulo: Edusp, 2006.

BEMILLER, J.N. Starch modification: challenges and prospects. **Starch/Stärke**, v.49, n.4, p.127-131, 1997.

BERTOLINI, A. C. Starchs: Characterizarion, Properties and Applications. CRC Press: USA, 2010.

BETANCUR-ANCONA, D.; GALLEGOS-TINTORÉ, S.;CHELGUERRERO, L. Wet fractionation of *Phaseolus lunatus* seeds: Partial characterization of starch and protein. **Journal of the Science Food and Agriculture**. v 84, p. 1193–1201, 2004.

BEUCHAT, L.R. Functional and electrophoretic characteristics of succinylated peanut flour protein. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v.25, p.258-261, 1977.

BHANDARI, P. N.; SINGHAL, R. S. Studies on the optimisation of preparation of succinate derivatives from corn and amaranth starches. **Carbohydrate Polymers**. v 47, p. 277–283, 2002.

BHANDARI, P.N.; SINGHAL, R.S.; KALE, D.D. Effect of succinylation on the rheological profile of starch pastes. **Carbohydrate polymers**. v.47, p. 365-371, 2002.

BILIADERIS, C. G. The structure and interactions of starch with food constituents.

Canadian Journal Physiology Pharmacology. v. 69, n. 1, p. 60-78, 1991.

BLANSHARD, J.M.V. Starch granule structure and function: A physicochemical approach.

In: Starch Properties and Potential, Critical Reports on Applied Chemistry, 13, T. Gaillard (Ed.). New York: John Wiley & Sons, 1987.

BLENNOW, A; ENGELSEN, S. B., MUNCK, L. Starch molecular structure and phosphorylation investigated by a combined chromatographic and chemometric approach.

Carbohydrate Polymers. v. 41, n. 2, p. 163-174, 2000.

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Introdução à Química de Alimentos**. 3 ed. Editora Varela: São Paulo, 2003.

BOGRACHEVA, T. Y.; MEARES, C.; HEDLEY, C. L.. The effect of heating on the thermodynamic characteristics of potato starch. **Carbohydrates Polymers**. v 63, p.323-330, 2006.

BRANDÃO, M. C. C.; MAIA, G. A.; LIMA, D. P.; PARENTE, E. J. S.; CAMPELLO, C. C.; NASSU, R. T.; FEITOSA, T.; SOUSA, P. H. M. Análise físico química, microbiológica e sensorial de frutos de manga submetidos à desidratação osmótico solar. **Revista Brasileira de Fruticultura**. v.25, n.1, p.34-39, 2003.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução n. 12. A CNNPA do Ministério da Saúde aprova 47 padrões de identidade e qualidade relativos a alimentos e bebidas para serem seguidos em todo território brasileiro. Diário Oficial da União. 24 de junho de 1978, Seção I.

BRASIL. Ministério da Saúde. Resoluções n.38 e 39/76. Fixa as características de identidade e qualidade a serem atendidas pelos amidos modificados. In: ABIA.Compêndio da legislação de alimentos. São Paulo, 1977. V 1/A, Seção I, Parte 1

BRASILEIRO, O.L. Comparação das propriedades funcionais de amido de inhame (*Dioscorea cayennensis*) nativo e modificado por acetilação e succinilação. 2006. 88 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

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

BUTARELO, S. S.; BELEIA, A.; FONSECA, I. C. B.; ITO, K. C. Hidratação e gelatinização do amido de mandioca. **Ciência Tecnologia de Alimentos**. v 24, n. 3, p. 311-315, 2004.

CAIRNS, P.; LELOUP, V.M.; MILES, M.J.; RING, S.G.; MORRIS, V.J. Resistant starch: An X-ray diffraction study into the effect of enzymatic hydrolysis on amylose gels in vitro. **Journal of Cereal Science**. v 12, p.203–206, 1990.

CARDOSO, C. E. L. Competitividade e inovação tecnológica na cadeia agroindustrial de fécula de mandioca no Brasil. 2003, 207p. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

CARVALHO, J. D V. **Cultivo de Manga do Brasil**. Dossiê Técnico. CDT UNB, 2007.

CEREDA, M. P. **Agricultura: tuberosas amilaceas Latino americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, v. 3, cap. 5, p. 83-99, 2002.

CEREDA, M. P. **Propriedades gerais do amido**. São Paulo: Fundação Cargill, 2001.

CEREDA, M. P. **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas**. v. 3. São Paulo: Fundação Cargill, 2003.

CHATTPADHYAY, S.; SINGHAL, R.S.; KULKARNI, P.R. Optimization of synthesis of oxidized starch from corn and amaranth for use in film-forming application. **Carbohydrate Polymers**. v. 34, n 4, p. 203–213, 1997.

CHÁVEZ-MURILLO, E.C.; WANG, Y.; BELLO-PÉREZ, L.A. Morphological, Physicochemical and Structural Characteristics of Oxidized Barley and Corn Starches. **Starch/Stärke**. v. 60, p. 634–645, 2008.

CHEFTEL, J.C., CHEFTEL, H. **Introducción a la bioquímica y tecnología de los alimentos**. 1 ed. Acríbia: Espanha, 1992.

CHOI, S.G.; KERR, W.L. Effects of chemical modification of wheat starch on molecular mobility as studied by pulsed H NMR. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**. v. 51, p. 1-8, 2003.

CIACCO, C. F.; CRUZ, R. Fabricação de amido e sua utilização. v. 7. São Paulo: Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia, 1982.

CONTO, L. C.; PLATA-OVIEDO, M. S. V.; STEEL, C. J.; CHANG, Y. K. Physico-chemical, morphological, and pasting properties of Pine nut (*Araucaria angustifolia*) starch oxidized with different levels of sodium hypochlorite. **Starch/Stärke**. v 63, p. 198-208, 2011.

CORDENUNSI, B. R. Utilização de novas técnicas de microscopia na caracterização do amido. In: LAJOLO, F. M.; MENEZES, E. W. **Carboidratos em alimentos regionales ibero-americanos**. São Paulo:Edusp, 2006.

COSTA, J.G.; SANTOS, C. A. F. Cultivares. In: Cultivo da Mangueira. Sistema de Produção II: EMBRAPA Semi-Árido. Versão eletrônica, 2004. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Manga/CultivodaMangueira/cultivares.htm>>. Acesso: 29/11/2010.

COULTATE, T. P. Alimentos: a química de seus componentes. 3 ed. Porto Alegre: Artmed, 2004.

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

DANIEL, A. P.; BOCHI, V. C.; STEFFENS, C.; SILVA, L. P.; EMANUELLI, T. Fracionamento a seco da farinha de aveia e modificação química da fração rica em amido. **Ciência Tecnologia de Alimentos**. v. 26, n. 4, p. 936-943, 2006.

DENARDIN, C.C.; SILVA, L.P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v.39, n.3, p. 123-132, 2009.

dezembro de 2010.

DIAS, A. R. G. Efeito de oxidantes, de ácidos orgânicos e de fração solúvel em água na propriedade de expansão do amido de mandioca fermentado. 2001. 149 p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

DOMINGUES, M.A.C. Efeito da interação genótipo x ambiente no estado de São Paulo sobre parâmetros de qualidade do trigo e nas características físico-químicas e funcionais do amido.

2002. 140p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos). Universidade de Campinas, Campinas, 2002.

DONADIO, L. C. Variedades de manga. In: SÃO JOSÉ, A. R. (Coord.). Manga: tecnologia de produção de mercado. Vitória da Conquista: DFZ/UESB, 1996.

ELIASSON, A. C. **Carbohydrates in food**. New York : Marcel Dekker, 1996.

ELIASSON, A. C. **Starch in food – Structure, function and applications**. New York: Boca Raton, CRC, 2004.

EL-SAIED, H. M.; AHMED, E. A.; ROUSHDI, M.; EL-ATTAR, W. Gelatinization, pasting characteristics and cooking behaviour of Egyptian rice varieties in relation to amylose and protein contents. **Starch/Stärke**, v. 31, n. 8, p. 270-274, 1979.

ESPINOSA-SOLIS, V.; JANE, J.; BELLO-PEREZ, A. L. Physicochemical Characteristics of Starches from Unripe Fruits of Mango and Banana. **Starch/Stärke**. v 61, p. 291-299, 2009.

FAO – Faostat database. Disponível em: <http://www.fao.org>. Acessado em 01 de setembro de 2011.

FDA. Food and Drug Administration. Food starch modified: code of federal regulation. Washington: U.S. Department of Health and Human Services, 1988. (Título 21, Sec.12.892).

FENNEMA, O. R. **Química de los alimentos**, 4 ed. São Paulo: Artmed, 2010.

FERRAZ, M. de S. Perspectivas de mercado - Produção e Consumo de Manga. In: Palestras I Simpósio da Manga do Vale do São Francisco. Embrapa Semi-Árido, Juazeiro – Ba, 2005. Documento 189. CD-room.

FERREIRA, F. R.. Germoplasma de manga no Brasil. In: São José, A. R. (Org.). O agronegócio manga: produção e mercado. Vitória da Conquista: UESB/DFZ, 2002. p. 111-118. 1 CD-ROM.

FORSSEL, P.; HAMUNEM, A.; AUTIO, K.; SUORTTI, T. ; POUTANEN, K. Hypochlorite oxidation of Barley and Potato starch. **Starche/Stärke**. v.47, p.371-377, 1995.

FRANCO, C. M. L.; DAIUTO, E. R.; DEMIATE, I. M.; CARVALHO, L. J. C. B.; LEONEL, M.; CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F.; SARMENTO, S. B. S. **Propriedades gerais do amido**. São Paulo: Fundação Cargil, 2001. v 1, 224p.

GALLANT, D. J.; BOUCHET, B.; BALDWIN, P. M. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. **Carbohydrate Polymers**. v.32, n. 3, p.177-191, 1997.

GARG, N.; TANDON, D. K. Amylase activity of *A. oryzae* grown on mango kernel after certain pretreatments and aeration. **Indian Food Packer**. v 51, n 5, p.26-29, 1997.

GOMES, F. P. **Fruticultura Brasileira**. 13a edição. São Paulo: Nobel Editora 2007.

GRAAF, R.A.; BROEKROELOFS, A.; JANSSEN, L.P.B.M. The acetylation of starch by reactive extrusion. **Starch/Staerke**. v.50, p.198-205, 1998

GUERREIRO, L. F.; CAVALCANTE, R.; MACEDO, W. Manga. Bahia: Agência de Fomento do Estado da Bahia – Desenbahia, 2001. 14 p. Estudo de mercado.

GUILBOT, A.; MERCIER, C. Starch. In: ASPINALL, G. O. **The Polisacchides**. v.3. New York: Academic Press. 1985.

HASHIM, D. B.; MOORTHY, S. N.; MITCHELL, J. R.; HILL, S. E.; LINFOOT, K. J.; BLANSHARD, J. M. V. The effect of low levels of antioxidants on the swelling and solubility of cassava starch. **Starch/Stärke**. v 44, n 3, p. 471-475, 1992.

HENRÍQUEZ, C.; ESCOBAR, B.; FIGUEROLA, F.; CHIFELLE, I.; SPEISKY, H.; ESTÉVEZ, A. M. Caracterization of piñon seeds (*Aracauria araucana*) and the isolated from de seed. **Food Chemysrty**. v 107, p.592-601, 2008.

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

HUANG, J.; SCHOLS, A. H.; JIN, V.; SULMANN, E.; VORAGEN, A. G. J. Characterization of differently sized granule fractions of yellow pea, cowpea and chickpea starches after modification with acetic anhydride and vinyl acetate. **Carbohydrate Polymers**. v 67, p. 11–20, 2007.

IBGE – Produção Agrícola Municipal 2009. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br>. Acesso em 11 de dezembro de 2010.

IBGE– Pesquisa de Orçamento Familiar 2003. Disponível em: <http://www.sidra.ibge.gov.br>. Acesso em 10 de dezembro de 2010.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ (São Paulo, Brasil). Métodos Físico-Químicos para análise de Alimentos: normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. São Paulo; 2008. (versão eletrônica).

INTERNATIONAL ASSOCIATION FOR CEREAL SCIENCE AND TECHNOLOGY. Rapid pasting method using the newport rapid visco analyser. Vienna, 1995. 10p. (Standard No 162).

JAILLAIS, B.; OTTENHOF, M. A.; FARHAT, I. A.; RUTLEDGE, D. N. Outer-product analysis (OPA) using PLS regression to study the retrogradation of starch. **Vibrational Spectroscopy**. v. 40, n. 1, p. 10-19, 2006.

JANE, J. L.; KASEMSUWAN, T.; LEAS, S.; ZOBEL, H.; ROBYT, J. F. Anthology of starch granule morphology by scanning electron microscopy. **Starch/Stärke**. v. 46, n. 4, p. 121-129, 1994.

JYOTHL, A. N.; RAJASEKHARAN, K. N.; MOORTHY, S.N.; SREEKUMAR, J. Synthesis and characterization of low ds succinate derivatives of cassava (*Manihot Esculenta* Crantz) Starch. **Starch/Stärke** . v 57, p. 319-324, 2005.

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, 133p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2003.

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

KAUR, A.; SINGH, N.; EZEKIEL, R.; GURAYA, H. S. Physicochemical, thermal and pasting properties of starches separated from different potato cultivars grown at different locations. **Food Chemistry**. v.101, p. 643- 651, 2006.

KAUR, M.; SINGH, N.; SANDHU, K. S.; GURAYA, H. S. Physico-chemical, morphological, thermal, and rheological properties of starches separated from kernels of some Indian mango cultivars (*Mangifera indica* L.). **Food Chemistry**. v 85, p. 131–140, 2004.

KOBORI, C. N.; JORGE, N. Caracterização dos óleos de algumas sementes de frutas como aproveitamento de resíduos agroindustriais. **Ciência e Agrotecnologia**. v 29, n 05, p 1008-1014, 2005.

KOKINI, J.L.; LAI, L.; CHEDID, L.L. Effects of starch structure on starch rheological properties: Kinetic models describe transformations in starch and their effect on viscosity. **Food Technology**. v 34, p.124-139, 1992.

KUAKPETOON, D.; WANG, Y. Internal structure and physicochemical properties of corn starches as revealed by chemical surface gelatinization. **Carbohydrate Research**. v 342, p. 2253-2263, 2007.

KUAKPETOON, D.; WANG, Y. J. Characterisation of different starches oxidised by hypochlorite. **Starch/Stärke**. v 53, p. 211–218, 2001.

KUNLE, O. O.; IBRAHIM, Y. E.; EMEJE, M.; SHABA, S.; KUNLE, Y. Extraction, physicochemical and compaction properties of tacca starch – A potential pharmaceutical excipient. **Starch/Stärke**. v 55, p 319–325, 2003.

LAJOLO, F.M.; MENEZES, E.W. **Carboidratos em alimentos regionales Iberoamericanos**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2006.

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

LAWAL, O.S. Succinil and acetyl starch derivatives of a hybrid maize. physicochemical characteristics and retrogradation properties monitored by differential scanning calorimetry. **Carbohydrate Research**. v 339, p 2673–2682, 2004.

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

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

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

LEE, H. L.; YOO, B. Dynamic Rheological and Thermal Properties of Acetylated Sweet Potato Starch. *Starch/Stärke*. v 61, p. 407–413, 2009.

LEE, S.W.; SO-YOUNG K., K.; HAN, S.H.; RHEE, C. Influence of modification method and starch concentration on the stability and physical properties of modified potato starch as wall materials. *European Food Research Technology*. v 228, p. 449–455, 2009.

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

LEONEL, M.; FERRARI, T.B.; SARMENTO, S.B.S.; OLIVEIRA, M.A. Planting time, developmental stages and characteristics of roots and starch of *Phachyrhizus ahipa*. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. v 62, n 6, p. 528-533, 2005.

LEONEL, M.; GARCIA, A. C. D. B.; REIS, M. M. Caracterização físico-química e microscópica de amidos de batata-doce, biri, mandioca e taioba e propriedades de expansão após modificação fotoquímica. *Brazilian Journal of Food Technology*. v. 7, n. 2, p. 129-137, 2004.

LII, C. Y.; SHAO, Y. Y.; TSENG, K. H. Gelatin mechanism and rheological properties of rice starch. *Cereal Chemistry*. v. 72, n. 4, p. 393-400, 1995.

LIM, S. T.; KASEMSUWAN, T.; JANE, J. L. Characterization of phosphorous in starch by p-31 nuclear magnetic-resonance spectroscopy. *Cereal Chemistry*. v 71, n. 5, p. 468-472, 1994.

LIMBERGER, V. M.; SILVA, L. P.; EMANUELLI, T.; COMARELA, C. G.; PATIAS, L. D. Modificação química e física do amido de quirera de arroz para aproveitamento na indústria de alimentos. *Química Nova*. v. 31, n. 1, p. 84 – 88, 2008.

LINDEBOOM, N.; CHANG, P. R.; TYLER, R. T. Analytical, biochemical and physicochemical aspects of starch granule size, with emphasis on small granule starches: a review. *Starch/Stärke*. v. 56, n 4, p. 89-99, 2004.

LIU, Q. Starch Modifications and Applications. In: CUI, S. W (Ed.). **Food Carbohydrates: Chemistry, Physical Properties, and Applications**, CRC Press, 2005.

LOOS, P.J; HOOD, L.F ; GRAHAM, H.D. Isolation and Characterization of Starch from Breadfruit. *Cereal Chemistry*. v 54, p. 282-286, 1981.

LUALLEN, T. Utilizing starches in product development In: ELIASSON, A. C. **Starch in food: Structure, function and applications**. CRC Press, Inc., Boca Raton, cap.13, 2004.

LUSTOSA, B.H.B.; LEONEL, M.; LEITE, T.D.; FRANCO, C.M.L.; MISCHAN, M.M. Produção de farinha instantânea de mandioca: efeitos das condições de extrusão sobre as propriedades térmicas e de pasta. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 31, n. 2, p. 231-238, 2009.

LYNN, A.; STARK, J.R. The action of isoamylase on the surface of starch granules. *Carbohydrates Research*. V 227, p. 379-383, 1992.

MADSEN, M.H.; CHRISTENSEN, D.H. Changes in viscosity properties of potato starch during growth. **Starch/Stärke**. v.48, n.7/8, p.245-249, 1996

MARTÍNEZ-BUSTOS, F.; AMAYA-LLANO, S. L.; CARBAJAL-ARTEAGA, J. A.; CHANG, Y. K.; ZAZUETA-MORALES, J. J. Physicochemical properties of cassava, potato and jicama starches oxidised with organic acids. **Journal of the Science Food and Agriculture**. v 87, p.1207–1214, 2007.

MATSUGUMA, L. S. Caracterização do amido de mandioquinha salsa (*Arracacia xanthorrhiza*) nativo e modificado por oxidação. 2006. 112p. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR, 2006.

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

MEDINA, J. C. Manga: Cultura In: Medina, J. C. (Coordenador) Manga:da cultura ao processamento e comercialização. São Paulo: Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1981.

MESTRES, C. Los estados físicos del almidon. In: CONFERENCIA INTERNACIONAL DE ALMIDON, 1996, Quito. Anais... Quito: Escuela Politécnica Nacional, Instituto de Investigación Tecnológica, 1996, p.1-16.

MORRISON, W. R.; TESTER, R. F.; SNAPE, C. E.; LAW,,R.; GIDLEY, M. Swelling and gelatinization of cereal starches IV. Some effects of lipid complexed amylose and free amylose in waxy and normal barley starches. **Cereal Chemistry**. v 70, p. 385–339, 1993.

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

MUHAMMAD, K.; HUSSIN, F.; MAN, Y. C.; GHAZALI, H. M.; KENNEDY, J. F. Effect of pH on phosphorylation of sago starch. **Carbohydrate Polymer**. v.42, p.85-90, 2000.

MURALIKRISHNA, G.; NIRMALA, M. Cereal amylases – a overview. **Carbohydrate Polymers**. v.60, p.163-173, 2005.

MURPHY, P. Starch. In: PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A. Handbook of hydrocolloids. CRC Press, Inc., Boca Raton, cap.3, 2000.

NABESHIMA, E. H.; EL-DASH, A. A. Modificação química da farinha de arroz como alternativa para o aproveitamento dos subprodutos do beneficiamento do arroz. **Boletim do CEPPA**. v. 22, n. 1, p. 107-120, 2004.

NEWPORT CIENTIFIC. Operation manual for series 3: Rapid visco analyser using Termocline for Windows. Warriewood, 1995. 92 p. (catálogo).

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

OATES, C.G. Towards and understanding of starch granule structure and hydrolysis. **Trends in Food Science & Technology**. v.8, p.375-382, 1997.

OLAYINKA, O.O.; OLU-OWOLABI, B.I.; ADEBOWALE, K.O. Effect of succinylation on the physicochemical, rheological, thermal and retrogradation properties of red and white sorghum starches. **Food Hydrocolloids**. v 25, p. 515-520, 2011.

OLAYINKA, O.O.; OLU-OWOLABI, B.I.; ADEBOWALE, K.O. Physicochemical properties, morphological and X-ray pattern of chemically modified white sorghum starch. (Bicolor-Moench). **Journal of Food Science and Technology**. v. 48, n. 01, p. 96-101, 2011.

OSUNDAHUNSI, O. F.; MUELLER, R. Functional and dynamic rheological properties of acetylated starches from two cultivars of cassava. **Starch/Stärke**. v 63, p. 3-10, 2011.

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

PAROVUORI, P.; HAMUNEN, A.; FORSSEL, P.; AUTIO, K.; POUTANEN, K. Oxidation of potato starch by hydrogen peroxide. **Starch/Stärke**. v.47, n.1, p.19-23, 1995.

PEDROSO, R.A. Avaliação da influência de amido e carragena nas características físico-químicas e sensoriais de presunto cozido de peru. 2006, 74p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimento) – Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2006.

PEREIRA, L.B. Caracterização de suspensões e géis de amido de amaranho: Efeito da adição de sacarose e NaCl nas propriedades reológicas e térmicas. 2004. 167p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). UNICAMP, Campinas, 2004.

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

PINTO, A. C. Q. O agronegócio da manga. In: ALBUQUERQUE, A. C. S.; DA SILVA, AG (Ed.). Agricultura Tropical: quatro décadas de inovações tecnológicas, institucionais e políticas. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2008, p. 402.

PIZA JÚNIOR, C. T. A situação da cultura da mangueira em São Paulo. In: DONADIO, L. C.; FERREIRA, F. R. (Eds.). Anais do II simpósio sobre mangicultura. Jaboticabal: FCAV-FUNEP, 1989. p. 31-46.

PURAVANKARA, D.; BOHGRA, V.; SHARMA, R. S. Effect of antioxidant principles isolated from mango (*Mangifera indica* L.) seed kernels on oxidative stability of buffalo ghee (butter-fat). **Journal of the Science of Food and Agriculture**. v 80, p. 522–526, 2000.

RADHIKA, G.; SHANAVAS, S.; MOORTHY, S. N. Influence of lipids isolated from soybean seed on different properties of cassava starch. **Starch/Stärke**. v 60, p. 485–492, 2008.

RENGSUTTHI, K.; CHAROENREIN, S. Physico-chemical properties of jackfruit seed starch (*Artocarpus heterophyllus*) and its application as a thickener and stabilizer in chilli sauce. **Food Science and Technology**. v 44, p. 1309-1313, 2011.

RIBEIRO, A.P.L. Efeito das modificações químicas (acidificação e oxidação) sobre as propriedades funcionais do amido de mandioca (*Manihot esculenta*, Crantz). 2006. 94p.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2006.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos**. São Paulo: Edgard Blücher. Instituto de Mauá de Tecnologia, 2004.

RIKARD, J.E; ASAOKA, M.; BLANSHARD, J.M.V. The physicochemical properties of cassava starch. **Tropical Science.**, v31, p 189-207, 1991.

SÁ, F. Avaliação das propriedades funcionais e térmicas do amido da fruta-pão (*Artocarpus altilis*) nativo e modificado por succinilação e hidrólise ácida. 2007. 80p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2007.

SÁNCHEZ-RIVERA, M. M.; FLORES-RAMÍREZ, I.; ZAMUDIO-FLORES, P. B.; GONZÁLEZ-SOTO, R. A.; RODRÍGUEZ-AMBRÍZ, S.; BELLO-PÉREZ, L. A. Acetylation of banana (*Musa paradisiaca* L.) and maize (*Zea mays* L.) starches using a microwave heating procedure and iodine as catalyst: Partial characterization. **Starch/Stärke**. v 62, p. 155–164, 2010.

SANDHU, K.S.; KAUR, M.; SINGH, N.; LIM, S. T. A comparison of native and oxidized normal and waxy corn starches: Physicochemical, thermal, morphological and pasting properties. **Food Science and Technology**. v. 41, n 6, p. 1000-1010, 2008.

SANGSEETHONG, K.; LERTPHANICHB, S.; SRIROTHB, K. Physicochemical Properties of Oxidized Cassava Starch Prepared under Various Alkalinity Levels. **Starch/Stärke** . v.61, p. 92–100, 2009.

SANTIN, M. Funcional properties of starches. In: International Symposium on tropical Root and Tuber Crops, ISOTCIII, 2000, Kerala, India– Abstracts of papers: Ithiruvanthapuram, 2000.

SANTOS, C. N. P. Elaboração de um estruturado de polpa de manga (*Mangifera indica* L. cv Tommy Atkins) parcialmente desidratada por osmose. 2003. 79p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP. Campinas, 2003.

- SANTOS-SEREJO, J. A. Classificação e descrição botânica. In: PEREIRA, M. E. C.; FONSECA, N.; SOUZA, F. V. D. (Eds.). *Manga: o produtor pergunta, a Embrapa responde*. 1. ed. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2005. cap. 1, p. 15-17.
- SARMENTO, S. B. S.; REIS, M. M.; FERREIRA, M. M. C.; CEREDA, M. P.; PENTEADO, M. V. C.; DOS ANJOS, C. B. Análise quimiométrica de propriedades físicas, físico-químicas e funcionais de féculas de mandioca. **Brazilian Journal of Food Technology**. v.2, p.131-137, 1999.
- 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) Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo. 1997.
- SATHE, S.K.; SALUNKHE, D.K. Isolation, partial characterisation and modification of the great Northern bean (*Phaseolus Vulgaris* L.) starch. **Journal of Food Science**. v. 46, p.617–621, 1981
- SCHOCH, T. J.; MAYWALD, E. C. Microscopic examination of modified starches. **Analytical Chemistry**. v 28, n 3, p. 382-387, 1956.
- SERRANO, P. O.; FRANCO, C. M. L. Modificações hidrotérmicas (“Annealing”) e hidrólise enzimática do amido de mandioca. **Brazilian Journal of Food Technology**. v 8, n.3, p. 220-232, 2005.
- SHANDU, K. S; SINGH, N.; LIM, T. S. Functional properties of normal, waxy and sugary corn starch. **Journal of Food Science and Technology**. v.44, p. 565-71, 2007.
- SHIEBER, A.; STITZING, F. C.; CARLE, R. Byproducts of plants food processing as a source of functional compounds: recent developments. **Trends Food Science Technology**. v. 12, n 11, p. 401-413, 2001.
- SHOGREN, R. L. Preparation, thermal properties and extrusion of high amylose starch acetates. **Carbohydrates Polymes**. v 29, n 1, p. 57-62, 1996.
- SILVA, G. O.; TAKIZAWA, F. F.; PEDROSO, R. A.; FRANCO, C. M. L.; LEONEL, M.; SARMENTO, S. B. S.; DEMIATE, I. M. Características físico-químicas de amidos

modificados de grau alimentício comercializado no Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v 26, n 1, p. 188-197, 2006.

SIMÃO, S. **Tratado de Fruticultura**. FEALQ: Piracicaba 1998.

SING, G. D.; BAWA, A. S.; RIAR, C.; SAXENA, D. C. Influence of heat-moisture treatment and acid modifications on physicochemical, rheological, thermal and morphological characteristics of indian water chestnut (Tapa natans) starch and its application in biodegradable films. **Starch/Stärke**. v 61, p. 503–513, 2009.

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

SINGH, H.; CHANG, Y.H.; SODHI, N. S.; SINGH, N. Influence of prior acid treatment on physicochemical and structural properties of acetylated sorghum starch. **Starch/Stärke**. v 63, p. 291–301, 2011.

SINGH, J.; KAUR, L.; MCCARTHY, O. J. Factors influencing the physicochemical, morphological, thermal, and rheological properties of some chemically modified starches for food applications. *Food Hydrocolloids*, 2006.

SINGH, N.; CHAWLA, D.; SINGH, J. Influence of acetic anhydride on physicochemical, morphological and thermal properties of corn and potato starch. **Food Chemistry**. v 86, p. 601-608, 2004.

SINGH, N.; NAKAURA, Y.; INOUCHI, N.; NISHINARI, K. Fine Structure, Thermal and Viscoelastic Properties of Starches Separated from Indica Rice Cultivars. **Starch/Stärke**. v 9, p. 135-147, 2007.

SINGH, N.; SINGH, J.; KAUR, L.; SODHI, N. S.; GILL, B. S. Morphological, Thermal and Rheological Properties of Starches from Different Botanical Sources. **Food Chemistry**. v. 81, p. 219-231, 2003.

SMITH, R.J. Characterisation and analysis of starches. In: WHISTLER, R.L.; PASCHALL, E.F. **Starch: Chemistry and technology**. Academic press, p. 620-625, 1967.

SONG, X.; ZHU, W.; LI, Z.; ZHU, J. Characteristics and application of octenyl succinic anhydride modified waxy corn starch in sausage. **Starch/Stärke**. v 62, p. 629–636, 2010.

SOUZA, J. S. In: PINTO, A. C. Q.; GRNÚ, P. J. C. (Ed.). A cultura da mangueira. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2002. p.21-29.

SPIER, F. Efeito dos tratamentos alcalino, ácido e oxidativo nas propriedades de amido de milho. 2010. 72p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial) – Universidade Federal de Pelotas. Pelotas, 2010.

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

TAGGART, P. Starch as an ingredient: manufacture and applications. In: ELIASSON, A. C. Starch in food: Structure, function and applications CRC Press, Inc., Boca Raton, cap.12, 2004.

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

TESTER, R. F.; MORRISON, W. R. Swelling and gelatinization of cereal starches. I.Effects of amylopectin, amylose, and lipids. **Cereal Chemistry**. v. 67, n. 6, p. 551-557, 1990.

THOMAS, D. J.; ATWELL, W. **Practical for guides the food industry – starch**. St. Paul: Eagan Press, 1999. 94p.

TONGDANG, T. Some properties of starch extracted from three Thai aromatic fruit seeds. **Starch/Stärke**. v 60, p. 199–207, 2008.

TORRUCO-UCO, J.; BETANCUR-ANCONA, D. Physicochemical and functional properties of makal (*Xanthosoma yucatanensis*) starch. **Food Chemistry**. v 101, p 1319–1326, 2007.

TRAN, T.; PIYACHOMKWAN, K.; SRIROTH, K. Gelatinization and Thermal Properties of Modified Cassava Starches. **Starch/Stärke** . v 59, p. 46–55, 2007.

TRUBIANO, P. C. Succinate and substituted succinate derivatives of starch. In Modified Starches Properties and Uses, 2nd ed.; Wurzburg, O. B., Ed.; CRC: Boca Raton, Florida, p. 131–148, 1987.

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

USP- Universidade Estadual de São Paulo. Introdução às medidas para farmácia. Lei de Beer. Disponível em: <<http://plato.if.usp.br/1-2004/fap0181d/Lei%20de%20Beer.htm>> Acesso em 04/08/2010.

VAN DER BURGT, Y. E. M. Structural studies on methylated starch granules. **Starch/Stärke**. v52, p. 40-43, 2000.

VAN DER KAMP, J.W.; BOOT, M.J.; BAKHUIZEN, R.; PATER, B.S. Biotechnology as tool for modification of starch composition and starch granule size in cereal crops. In: Starch 96 – the book, (H.A. van Doren and A.C.P.M. van Swaaij, Eds.), 1997, Carbohydrate Research Foundation, The Hague, p.89-96.

VAN HUNG, P.; MORITA, N. Effects of granule sizes on physicochemical properties of cross-linked and acetylated wheat starches. **Starch/Stärke**. v 57, p. 413–420, 2005.

VANDEPUTTE, G. E. Rice starches. I. Structural aspects provide insight into crystallinity characteristics and gelatinisation behavior of granular starch. **Journal of Cereal Science**. v.38, p.43-52, 2003.

VANDEPUTTE, G.E.; DELCOUR, J.A. From sucrose to starch granule to starch physical behavior: a focus on rice starch. **Carbohydrate Polymers**. v.58, p.245-266, 2004.

VIEIRA, F. C. 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 officinale*). 2004. 93p. Dissertação(Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial) Universidade de São Paulo, Piracicaba-Sp, 2003..

VIEIRA, P. A. F.; QUEIROZ, J. H.; VIEIRA, B. C.; MENDES, F. Q.; BARBOSA, A. A.; MULLER, E. S.; SANT'ANA, R. C. O.; MORAES, G. H, K. Caracterização química do resíduo do processamento agroindustrial da manga (*Mangifera indicans* L.) var. Ubá. **Alimentos e Nutrição**. v 20, n 4, p. 617-623, 2009.

WALISZEWSKI, K.N.; APARICIO, M.A.; BELLO, L.A.; MONROY, J.A. Changes of banana starch by chemical and physical modification. **Carbohydrate Polymers**. v 52, p. 237–242, 2003.

- WANG, L. Z.; WHITE, P. J. Structure and physicochemical properties of starches from oats with different lipid content. **Cereal Chemistry**. v 43, p. 443–450, 1994.
- WANG, Y. J.; TRUONG, V.; WANG, L. Structures and rheological properties of corn starch as affected by acid hydrolysis. **Carbohydrate Polymers**. v. 52, p. 321–333, 2003.
- WANG, Y. J.; WHITE, P.; POLLAK, L.; JANE, J. Amylopectin and intermediate materials in starches from mutant genotypes of the inbred line. **Cereal Chemistry**. v. 70, n. 5, p. 521–525, 1993.
- WANG, Y.J.; WANG, L. Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. **Carbohydrate Polymers**. v. 52, n 11, p. 207–217, 2003.
- WANISKA, R. D.; GOMEZ, M. H. Dispersion behavior of starch. **Food Technology**. v 25, p. 98-110. 1999.
- WURZBURG, O.B. Modified Starches: Properties and Uses. Boca Raton: CRC Press, 1989.
- XAVIER, I. F.; LEITE, G.A.; MEDEIROS, E.V.; MORAIS, P.L.D.; LIMA, L.M. Qualidade pós-colheita da manga ‘Tommy atkins’ comercializada em diferentes estabelecimentos comerciais no município de Mossoró-RN. **Revista Caatinga**. V 22, n 4, p.7-13. 2009.
- YUAN, Y.; ZHANG, L.; DAI, Y.; YU, J. Physicochemical properties of starch obtained from *Dioscorea nipponica* Makino comparison with others tubers starch. **Journal of Food Engineering**, v 82, p. 436-442, 2007.
- ZAIDUL, I.S.M.; YAMAUCHI, H.; TAKIGAWA, S.; MATSUURA-ENDO, C.; SUZUKI, T.; NODA, T. Correlation between the compositional and pasting properties of various potato starches. **Food Chemistry**. v 105, p. 164–172, 2007.
- ZAMBRANO, F.; CAMARGO, C.R O. Otimização das condições de hidrólise ácida de amido de mandioca para obtenção de substituto de gordura. **Brazilian Journal of Food Technology**. v 4, p. 147-154, 2001.
- ZEIN, R. E.; EL-BAGOURY, A. A.; KASSAB, H. E. Chemical and nutritional studies on mango seed kernels. **Journal of Agricultura Science**. v 30, p. 3285–3299, 2005.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Poder de intumescimento ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) conforme a temperatura dos amidos nativo e modificados das amêndoas dos caroços de manga

Amostras	Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$)				
	55	65	75	85	95
Nativo	$1,286 \pm 0,080^{\text{aA}}$	$1,480 \pm 0,034^{\text{aA}}$	$9,395 \pm 0,396^{\text{aB}}$	$7,853 \pm 0,541^{\text{aC}}$	$4,955 \pm 0,494^{\text{aD}}$
Oxidado	$1,566 \pm 0,078^{\text{bA}}$	$1,708 \pm 0,061^{\text{aA}}$	$8,493 \pm 0,788^{\text{bB}}$	$11,939 \pm 1,036^{\text{bC}}$	$13,112 \pm 0,225^{\text{bC}}$
Acidificado	$1,321 \pm 0,048^{\text{aAB}}$	$1,670 \pm 0,044^{\text{aA}}$	$6,861 \pm 0,503^{\text{bC}}$	$4,085 \pm 0,243^{\text{cD}}$	$0,899 \pm 0,011^{\text{cB}}$
Succinilado	$1,204 \pm 0,072^{\text{aA}}$	$1,109 \pm 0,018^{\text{bA}}$	$9,348 \pm 0,554^{\text{aB}}$	$18,051 \pm 0,948^{\text{dC}}$	$17,571 \pm 0,819^{\text{dC}}$
Acetilado	$1,204 \pm 0,087^{\text{aA}}$	$2,067 \pm 0,187^{\text{cA}}$	$12,292 \pm 0,881^{\text{cB}}$	$19,994 \pm 0,749^{\text{dC}}$	$9,502 \pm 0,568^{\text{eD}}$

* Cada valor representa a média e o desvio-padrão de três determinações.

Valores com letras minúsculas diferentes em uma mesma coluna apresentam diferença significativa.

Valores com letras maiúscula diferentes em uma mesma linha apresentam diferença significativa

APÊNDICE B – Solubilidade (%) conforme a temperatura dos amidos dos caroços de manga nativo e modificados

Amostras	Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$)				
	55	65	75	85	95
Nativo	$1,43 \pm 0,006^{\text{aA}}$	$2,40 \pm 0,020^{\text{aA}}$	$3,87 \pm 0,012^{\text{aA}}$	$5,47 \pm 0,057^{\text{aA}}$	$33,90 \pm 0,555^{\text{aB}}$
Oxidado	$4,20 \pm 0,084^{\text{bA}}$	$4,40 \pm 0,045^{\text{aA}}$	$5,62 \pm 0,044^{\text{bAB}}$	$6,70 \pm 0,043^{\text{aB}}$	$10,80 \pm 0,088^{\text{beC}}$
Acidificado	$1,37 \pm 0,011^{\text{aA}}$	$1,97 \pm 0,028^{\text{aA}}$	$8,13 \pm 0,030^{\text{cB}}$	$38,57 \pm 0,092^{\text{bC}}$	$48,03 \pm 0,075^{\text{cD}}$
Succinilado	$1,97 \pm 0,005^{\text{aA}}$	$2,43 \pm 0,125^{\text{aA}}$	$2,47 \pm 0,019^{\text{dA}}$	$4,60 \pm 0,052^{\text{aA}}$	$9,97 \pm 0,196^{\text{bdB}}$
Acetilado	$0,933 \pm 0,080^{\text{aA}}$	$1,67 \pm 0,005^{\text{aA}}$	$3,50 \pm 0,024^{\text{aB}}$	$8,93 \pm 0,063^{\text{cC}}$	$15,40 \pm 0,017^{\text{deD}}$

* Cada valor representa a média e o desvio-padrão de três determinações.

Valores com letras minúsculas diferentes em uma mesma coluna apresentam diferença significativa.

Valores com letras maiúscula diferentes em uma mesma linha apresentam diferença significativa

APÊNDICE C – Poder de intumescimento (g.g^{-1}) conforme o pH dos amidos dos caroços de manga nativo e modificados

Amostras	pH				
	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0
Nativo	$7,476 \pm 0,682^{\text{aA}}$	$5,267 \pm 0,296^{\text{aB}}$	$5,585 \pm 0,323^{\text{aB}}$	$5,855 \pm 0,184^{\text{aB}}$	$10,404 \pm 0,766^{\text{aC}}$
Oxidado	$11,071 \pm 0,318^{\text{bA}}$	$9,014 \pm 0,649^{\text{bB}}$	$9,585 \pm 0,473^{\text{bB}}$	$11,751 \pm 0,158^{\text{bA}}$	$13,306 \pm 0,090^{\text{bC}}$
Acidificado	$6,890 \pm 0,275^{\text{aA}}$	$5,041 \pm 0,416^{\text{aB}}$	$4,293 \pm 0,163^{\text{ceB}}$	$5,046 \pm 0,142^{\text{aB}}$	$4,382 \pm 0,460^{\text{bB}}$
Succinilado	$13,615 \pm 0,072^{\text{cA}}$	$11,813 \pm 0,404^{\text{cB}}$	$10,869 \pm 0,114^{\text{dC}}$	$10,454 \pm 0,739^{\text{cC}}$	$8,985 \pm 0,590^{\text{dD}}$
Acetilado	$9,800 \pm 0,704^{\text{dbA}}$	$7,723 \pm 0,316^{\text{dB}}$	$4,127 \pm 0,205^{\text{eC}}$	$5,354 \pm 0,374^{\text{aD}}$	$6,909 \pm 0,153^{\text{eB}}$

* Cada valor representa a média e o desvio-padrão de três determinações.

Valores com letras minúsculas diferentes em uma mesma coluna apresentam diferença significativa.

Valores com letras maiúscula diferentes em uma mesma linha apresentam diferença significativa

APÊNDICE D – Solubilidade (%) conforme o pH dos amidos dos caroços de manga nativo e modificados

Amostras	pH				
	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0
Nativo	$0,55 \pm 0,005^{\text{aA}}$	$2,63 \pm 0,055^{\text{aB}}$	$2,33 \pm 0,055^{\text{aAB}}$	$7,50 \pm 0,010^{\text{aC}}$	$14,73 \pm 0,146^{\text{acD}}$
Oxidado	$0,70 \pm 0,010^{\text{bA}}$	$2,50 \pm 0,026^{\text{aB}}$	$4,77 \pm 0,030^{\text{bC}}$	$3,83 \pm 0,035^{\text{bD}}$	$9,57 \pm 0,032^{\text{bE}}$
Acidificado	$0,43 \pm 0,006^{\text{aA}}$	$0,70 \pm 0,010^{\text{bA}}$	$3,30 \pm 0,030^{\text{cB}}$	$4,90 \pm 0,100^{\text{bC}}$	$13,13 \pm 0,020^{\text{cD}}$
Succinilado	$0,44 \pm 0,005^{\text{aA}}$	$0,85 \pm 0,005^{\text{cbA}}$	$2,87 \pm 0,030^{\text{acB}}$	$9,87 \pm 0,032^{\text{cC}}$	$16,60 \pm 0,118^{\text{aD}}$
Acetilado	$0,27 \pm 0,011^{\text{cA}}$	$1,20 \pm 0,026^{\text{dbA}}$	$9,03 \pm 0,023^{\text{dB}}$	$10,33 \pm 0,058^{\text{cB}}$	$16,30 \pm 0,135^{\text{aC}}$

* Cada valor representa a média e o desvio-padrão de três determinações.

Valores com letras minúsculas diferentes em uma mesma coluna apresentam diferença significativa.

Valores com letras maiúscula diferentes em uma mesma linha apresentam diferença significativa

APÊNDICE E – Capacidade de absorção de água e óleo dos amidos dos caroços de manga nativo e modificados.

Amostras	CAA (g.100g ⁻¹)	CAO (g.100g ⁻¹)
Nativo	98,58 ± 3,011 ^a	59,78 ± 1,812 ^a
Oxidado	105,97 ± 4,733 ^b	50,74 ± 1,536 ^b
Acidificado	85,64 ± 1,764 ^c	55,61 ± 1,258 ^{ab}
Succinilado	85,66 ± 2,061 ^c	57,33 ± 2,452 ^{ab}
Acetilado	89,62 ± 3,475 ^c	60,08 ± 1,644 ^a

* Cada valor representa a média e o desvio-padrão de três determinações.

Valores com letras minúsculas diferentes em uma mesma coluna apresentam diferença significativa.

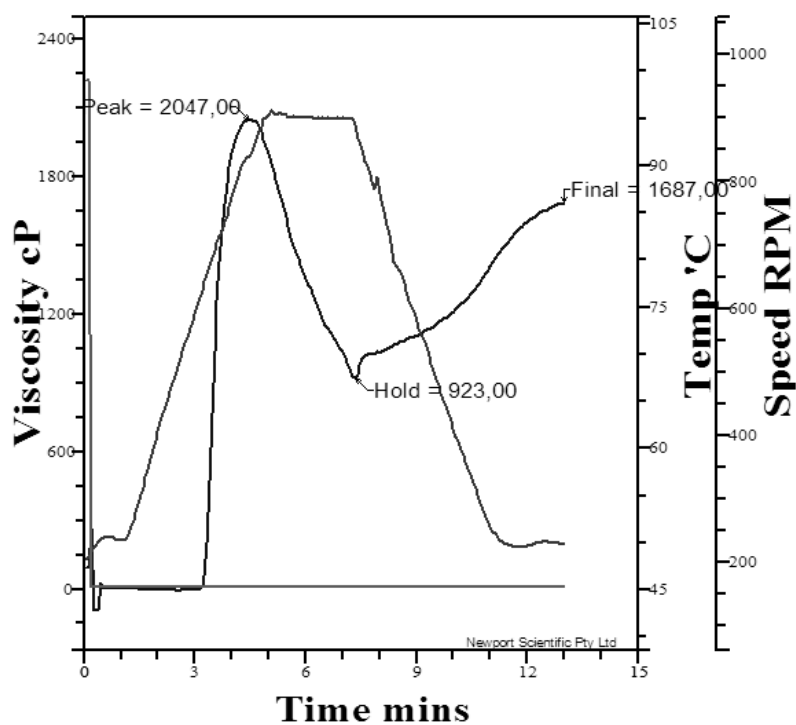
APÊNDICE F – Transparência da pasta dos amidos nativo e modificado das amêndoas dos caroços de manga.

Amostra	Transparência da pasta (% transmitância a 650 nm)
Nativo	13,45 ± 0,050 ^a
Oxidado	2,85 ± 0,050 ^b
Acidificado	2,95 ± 0,150 ^{cb}
Succinilado	3,50 ± 0,200 ^d
Acetilado	7,00 ± 0,100 ^e

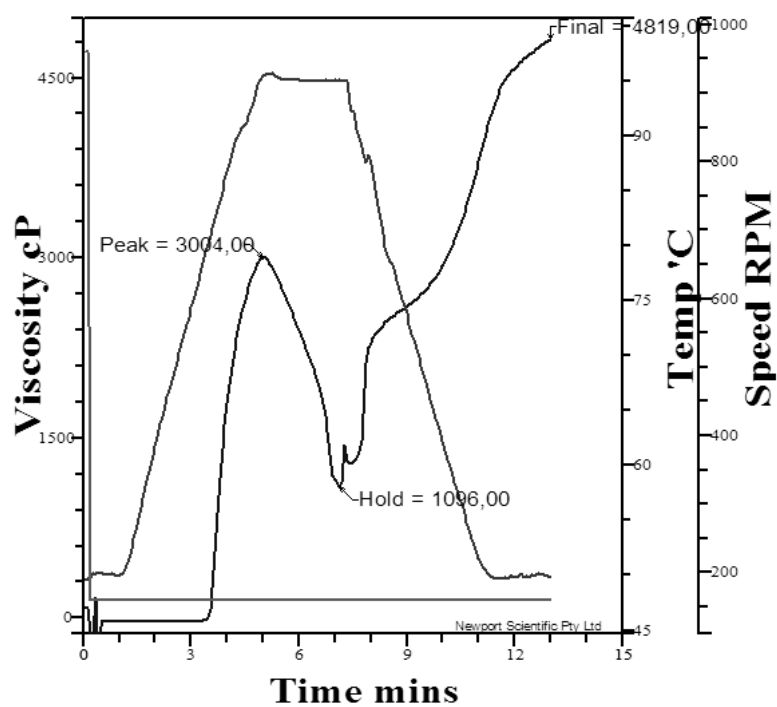
* Cada valor representa a média e o desvio-padrão de três determinações.

Valores com letras minúsculas diferentes em uma mesma coluna apresentam diferença significativa.

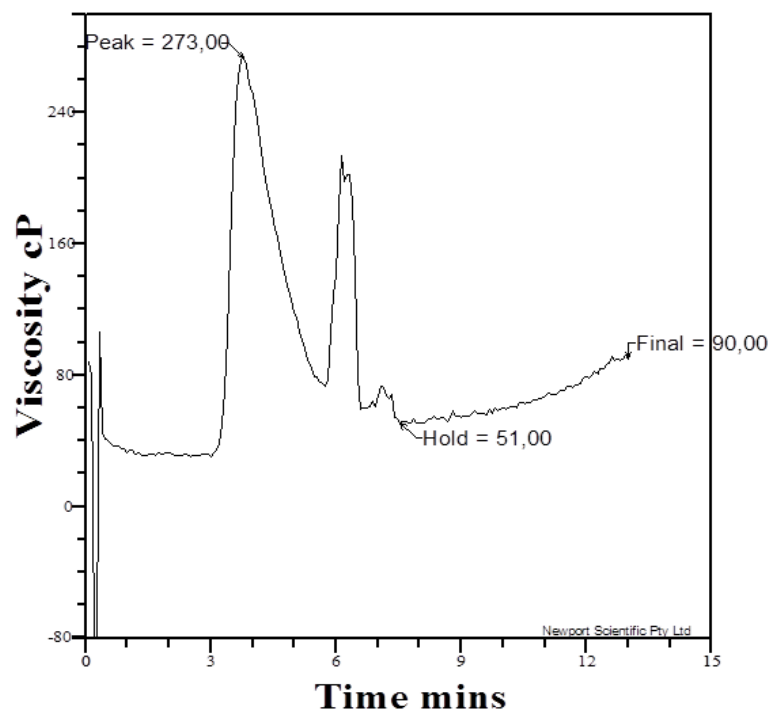
APÊNDICE G – Curva de RVA do amido nativo



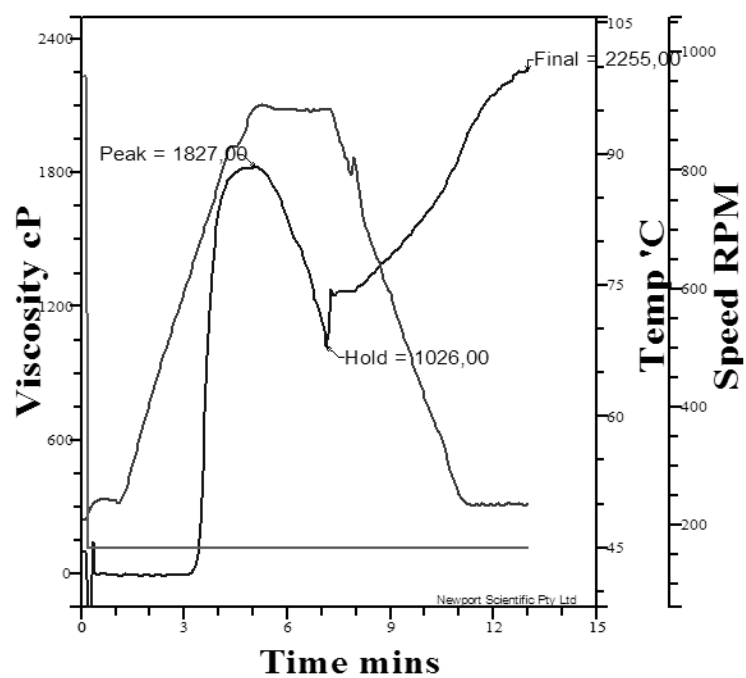
APÊNDICE H – Curva de RVA do amido oxidado



APÊNDICE I – Curva de RVA do amido acidificado



APÊNDICE J – Curva de RVA do amido succinilado



APÊNDICE K – Curva de RVA do amido acetilado

