

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

**ESTUDO DOS AMIDOS DE MANDIOCA NATIVO,  
MODIFICADOS E MODIFICADOS COMBINADOS POR VIA  
QUÍMICA PARA UTILIZAÇÃO NA INDÚSTRIA  
ALIMENTÍCIA**

ANA PAULA LOURA RIBEIRO

JOÃO PESSOA - PB

2011

Ana Paula Loura Ribeiro

**ESTUDO DOS AMIDOS DE MANDIOCA NATIVO,  
MODIFICADOS E MODIFICADOS COMBINADOS POR VIA  
QUÍMICA PARA UTILIZAÇÃO NA INDÚSTRIA  
ALIMENTÍCIA**

João Pessoa – PB

2011

Ana Paula Loura Ribeiro

**Estudo dos amidos de mandioca nativo, modificados e  
modificados combinados por via química para utilização na  
indústria alimentícia**

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

Orientador: Prof. Dr. Pushkar Singh Bora

JOÃO PESSOA - PB

2011

R484e

Ribeiro, Ana Paula Loura.

*Estudo dos amidos de mandioca nativo, modificados e modificados combinados por via química para utilização na indústria alimentícia/ Ana Paula Loura Ribeiro - João Pessoa, 2011.*

110f.

*Orientador: Pushkar Singh Bora*

*Tese (Doutorado) – UFPB/CT*

*1. Tecnologia de Alimentos. 2. Amido de mandioca. 3. Modificações químicas. 4. Propriedades.*

UFPB/BC

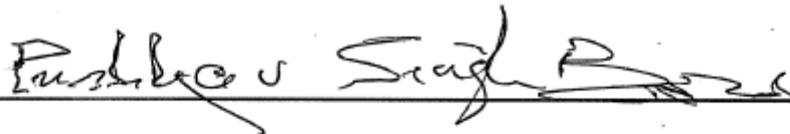
CDU: 664(043)

Ana Paula Loura Ribeiro

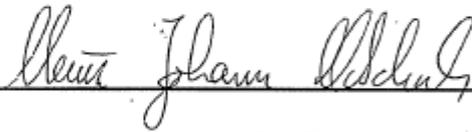
**Estudo dos amidos de mandioca nativo, modificados e modificados combinados por via química para utilização na indústria alimentícia**

Tese aprovada em 26 de setembro de 2011.

**BANCA EXAMINADORA**



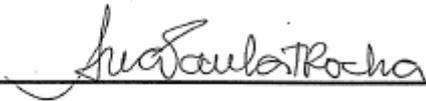
**Prof. Dr. Pushkar Singh Bora**  
Orientador



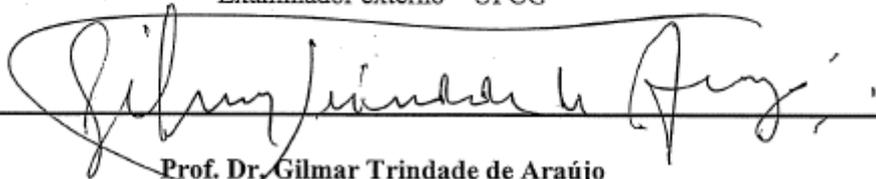
**Prof. Dr. Heinz Johann Holschuh**  
Examinador interno



**Prof. Dr. Vicente Queiroga Neto**  
Examinador interno



**Prof. Dra. Ana Paula Trindade Rocha**  
Examinador externo – UFCG



**Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo**  
Examinador externo – UFCG

À minha família, em especial aos meus pais João Airton e Aline e aos meus irmãos Rafael e Raquel, pelo amor incondicional e apoio.

Ao meu orientador professor Bora, pela confiança e exemplo de vida.

## AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida, pela saúde e por sempre guiar o meu caminho me concedendo oportunidades e forças para enfrentar as dificuldades;

Aos meus queridos pais João Airton e Aline, pelo amor, encorajamento, confiança, princípios e valores que me ensinam. Vocês são e sempre serão a minha fortaleza, minha inspiração e o meu maior orgulho. Amo vocês infinitamente!

Aos meus irmãos Rafael e Raquel, pelas risadas nos momentos que estamos juntos, pelo amor, estímulo e exemplos de vida. Amo vocês infinitamente!

Ao meu orientador professor Dr. Pushkar Singh Bora, pela amizade, paciência, atenção e confiança por todos esses anos desde o mestrado. É um grande exemplo a ser seguido de sabedoria, dedicação e profissionalismo. A minha admiração;

Aos meus familiares: avós, tias, tios, madrinha, afilhado lindo (Rodrigo), primos (em especial Georgeana), que em inúmeros momentos estavam firmes e fortes comigo em cada um dos desafios que encontrava nessa jornada. A minha tia Zelita (*“in memorian”*) e a minha avó Floripes (*“in memorian”*) que com certeza de onde estiverem torcem por mim;

Aos amigos de infância de Petrolina, em destaque para Danilo (*“in memorian”*);

À minha amiga afilhada Érica, pela longa e sincera amizade; e ao meu mais novo amigo e afilhado Valdir pela consideração e disponibilidade em sempre querer ajudar;

Às amigas que conheci desde a época do meu mestrado: Olivaldo (amigão), a mais nova mamãe Elciane, Alaine, Marília, Bernadete (Berna), pelo companheirismo, força, incentivo e pelos ótimos momentos compartilhados;

Às companheiras de pesquisa que se tornaram grandes amigas: Marianne (Mari) e Elisandra (Sandrinha), pelo companheirismo, força, risadas e preocupações partilhadas;

Aos grandes amigos que conheci na época do doutorado, que tenho um imenso carinho: Josilene (Josi), Manoela (Manu), Alanne, Julianne (Jú Piauí), Fabiana (Fabi) e Ízis, pelos ótimos momentos divididos. Em especial, durante esses quatro anos, conheci duas pessoas que moram no meu coração: Adriana (Dri) e Wilma, sinceras amigas e companheiras de todas as horas. Obrigada *“meninazinhas”* pelas risadas, força e conselhos;

À EMEPA, pela doação da matéria-prima empregada neste trabalho;

À UFPB, à coordenação do programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, a todos os professores do PPGCTA, em especial a professora Dra. Janeeyre, pela amizade e conselhos;

Ao secretário do PPGCTA Humberto Bandeira, pela amizade, colaboração e dedicação;

Ao professor Tarcísio Cordeiro do curso de Biologia da UFPB pela enorme disposição em ajudar, oferecendo o seu laboratório e auxiliando na microscopia óptica;

À UNICAMP, onde nos foi feita a análise de propriedade de pasta, em especial á técnica Alessandra Coelho do laboratório de cereais/DTA/FEA.

A CAPES pelo apoio financeiro;

Aos professores Dr. Heinz Johann Holschuh, Dr. Vicente Queiroga Neto, Dra. Ana Paula Trindade Rocha e Dr. Gilmar Trindade de Araújo, pela participação na banca examinadora, pelos conhecimentos, experiências e ricas sugestões fornecidas;

Aos colegas de UFPB: June, Juan (chileno), Mayk, Elk, Juliana, Michele, Edvaldo, Kátia, Rita, Fátima, Fabíola, Ana Raquel, Vanessa, João Paulo, Ertha, Jú gaúcha, Nely;

Aos técnicos dos laboratórios do PPGCTA: Gisonaldo, Eunice e em especial Claudianor e Gilvandro;

A todos que de alguma forma fizeram parte de mais um pódio alcançado na minha vida.

**MUITO OBRIGADA!**

*“Nada acontece por acaso...  
Cada conquista é um pódio  
alcançado após subida de vários  
degraus”.*

## RESUMO

O amido é o agente espessante e gelificante mais utilizado na indústria de alimentos permitindo o desenvolvimento de um grande número de produtos, no entanto, suas aplicações industriais são limitadas devido ao seu uso principalmente na forma nativa (não modificada). Amidos modificados que apresentem propriedades específicas capazes de conferir atributos para a elaboração de um produto de qualidade é um assunto de interesse crescente. O objetivo desta pesquisa foi estudar o amido de mandioca (*Manihot esculenta*, Crantz) modificado por meio das reações de hidrólise ácida, succinilação, acetilação, inter cruzamento das ligações, e da combinação da hidrólise ácida com cada uma das citadas reações, e comparar as suas propriedades com o amido nativo, para utilização na indústria alimentícia. Constatou-se que o amido nativo possui baixo teor de impurezas com grânulos circulares e alguns côncavos-convexos com maioria medindo 15µm, e que as modificações não afetaram a estrutura granular. Os amidos nativo, succinilado e acetilado fornecem uma elevada capacidade de absorção de água, poder de inchamento além de pastas mais viscosas disponibilizando o uso em produtos de panificação e em produtos cárneos e os dois primeiros obtiveram os valores mais baixos de temperatura de pasta, representando potencial favorável para uso em alimentos de preparo instantâneo. O amido hidrolisado, hidrolisado-acetilado e hidrolisado-succinilado apresentaram valores altos de solubilidade e pastas mais claras, e podem ser aplicados em doces, recheios de tortas, geleias ou balas de goma. Em contrapartida o amido hidrolisado possui uma menor capacidade de absorção de óleo, favorecendo seu uso em produtos fritos. Os amidos inter cruzado e hidrolisado-inter cruzado, possuem grande resistência ao aumento de temperatura podendo ser utilizados em alimentos que serão esterilizados. E, além disso, esses amidos como também o hidrolisado e o hidrolisado-acetilado, obtiveram baixos valores de quebra, evidenciando elevada estabilidade térmica e mecânica e ainda apresentaram reduzida tendência a retrogradação, onde são ideais para aplicação em alimentos que necessitem de estocagem por longo período em baixas temperaturas.

Palavras chaves: amido de mandioca, modificações químicas, propriedades.

## ABSTRACT

The starch is a thickener and gelling agent most commonly used in food industry allowing the development of a large number of products, however, their industrial applications are limited mainly due to their use in native (unmodified). Modified starches that have specific properties able to give attributes to the development of a quality product is a subject of growing interest. The objective of this research was to study the starch from cassava (*Manihot esculenta*, Crantz) modified by acid hydrolysis reactions, Succinilação, acetylation, interbreeding of links, and the combination of acid hydrolysis with each of those reactions, and compare their properties with the native starch for use in the food industry. It was found that the native starch has low impurity with granules and some circular concave-convex with most measuring 15 $\mu$  and that the modifications did not affect the grain structure. The native starches, acetylated and succinyl provide a high capacity for water absorption, swelling power, also more viscous pastes available for use in bakery products and meat products and the first two had the lowest temperature of pulp, representing favorable potential for use in food preparation snapshot. The hydrolyzed starch, hydrolyzed-acetylated. The hydrolyzed starch, hydrolyzed-acetylated and hydrolyzed-succinyl higher values solubility and folders clearer and can be used in jams, pie fillings, jams or jelly beans. In contrast, the hydrolyzed starch has a lower capacity for oil absorption favoring its use in fried products. The starch and hydrolyzed-interbreed interbreed, have great resistance to temperature rise can be used in foods to be sterilized. And besides, these starches as well as the hydrolyzed and hydrolyzed, acetylated, had low values of breakdown, Showing high thermal and mechanical stability and also showed reduced tendency to retrogradation, which are ideal for use in foods requiring storage for long periods at low temperatures.

Keywords: cassava starch, chemical modified, properties.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Representação esquemática da ligação glicosídica $\alpha$ - (1-4)	24
Figura 2 -	Representação esquemática da ligação glicosídica $\alpha$ - (1-6)	25
Figura 3 -	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 hilo	26
Figura 4 -	Formas dos grânulos de amidos de diferentes fontes: a) mandioca, b) milho, c) araruta, d) mandioquinha salsa, e) batata-doce e f) batata	29
Figura 5 -	Estrutura do amido succinilado	34
Figura 6 -	Reação do amido com o anidrido acético para formação do amido acetilado	35
Figura 7 -	Curva de viscosidade típica do RVA com os parâmetros comumente avaliados	50
Figura 8 -	Fluxograma da extração do amido de mandioca em laboratório	53
Figura 9 -	Micrografias dos grânulos de amido de mandioca nativo, modificados e modificados combinados observados em microscópio óptico (aumento de 40x): A) amido nativo, B) amido hidrolisado, C) amido succinilado, D) amido acetilado, E) amido inter cruzado, F) amido hidrolisado-succinilado, G) amido hidrolisado-acetilado, H) amido hidrolisado-inter cruzado	63

Figura 10 -	Poder de Inchamento ( $\text{g.g}^{-1}$ ) dos amidos de mandioca nativo, modificados e modificados combinados	73
Figura 11 -	Solubilidade ( $\text{g.100g}^{-1}$ ) dos amidos de mandioca nativo, modificados e modificados combinados	73
Figura 12 -	Capacidade de absorção de água e óleo ( $\text{g.100g}^{-1}$ ) dos amidos de mandioca nativo, modificados e modificados combinados	77
Figura 13 -	Clareza da pasta (% transmitância) dos amidos de mandioca nativo, modificados e modificados combinados	79

## LISTA DE QUADRO E TABELAS

Quadro1 -	Composição da raiz de mandioca	21
Tabela1 -	Composição química do amido nativo de mandioca	61
Tabela 2 -	Grau de substituição e porcentagem dos grupos succinil, acetil e resíduo de fósforo dos amidos modificados e modificados combinados	65
Tabela 3 -	Grau de substituição (GS) e porcentagem de grupos succinil (% succinil) do amido de mandioca succinilado e hidrolisado-succinilado e de amidos de outras fontes	66
Tabela 4 -	Grau de substituição (GS) e porcentagem de grupos acetil (% acetil) do amido de mandioca acetilado e hidrolisado-acetilado e de amidos de outras fontes	68
Tabela 5 -	Grau de substituição (GS) e porcentagem de fósforo (% fósforo) do amido de mandioca intercruzado e hidrolisado-intercruzado e de amidos de outras fontes	71
Tabela 6 -	Propriedades de pasta dos amidos de mandioca nativo, modificados e modificados combinados	82

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	16
<b>2 OBJETIVOS</b>	19
2.1 GERAL	19
2.2 ESPECÍFICOS	19
<b>3 REVISÃO DE LITERATURA</b>	21
3.1 MANDIOCA	21
3.2 AMIDO – CARACTERÍSTICAS E ESTRUTURA	22
<b>3.2.1 Estrutura granular – forma e tamanho</b>	28
3.3 MODIFICAÇÃO DO AMIDO	30
<b>3.3.1 Hidrólise ácida</b>	32
<b>3.3.2 Succinilação</b>	33
<b>3.3.3 Acetilação</b>	35
<b>3.3.4 Fosfatação e intercruzamento</b>	37
3.4 PROPRIEDADES DO AMIDO	39
<b>3.4.1 Poder de inchamento e solubilidade dos grânulos</b>	40
<b>3.4.2 Capacidade de absorção de água e óleo</b>	41
<b>3.4.3 Claridade da pasta</b>	42
<b>3.4.4 Gelatinização e retrogradação</b>	43
<b>3.4.5 Viscosidade</b>	48
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	52
4.1 MATÉRIA-PRIMA	52
4.2 MÉTODOS	52
<b>4.2.1 Extração do amido</b>	52

<b>4.2.2 Composição química</b>	54
<b>4.2.3 Modificação do amido</b>	54
4.2.3.1 <i>Hidrólise ácida</i>	54
4.2.3.2 <i>Succinilação</i>	55
4.2.3.3 <i>Acetilação</i>	56
4.2.3.4 <i>Intercruzamento</i>	57
4.2.3.5 <i>Modificações combinadas</i>	58
<b>4.2.4 Microscopia dos grânulos (estrutura granular – tamanho e forma)</b>	58
<b>4.2.5 Propriedades do amido</b>	58
4.2.5.1 <i>Poder de inchamento e solubilidade</i>	58
4.2.5.2 <i>Capacidade de absorção em água e óleo</i>	59
4.2.5.3 <i>Claridade da pasta</i>	59
4.2.5.4 <i>Propriedades de pasta</i>	60
<b>4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA</b>	60
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	61
5.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AMIDO NATIVO DE MANDIOCA	61
5.2 MICROSCOPIA DOS GRÂNULOS (ESTRUTURA GRANULAR – TAMANHO E FORMA)	63
5.3 GRAU DE MODIFICAÇÃO DOS AMIDOS MODIFICADOS E MODIFICADOS COMBINADOS	65
<b>5.3.1 Grau de modificação do amido succinilado e hidrolisado-succinilado</b>	66
<b>5.3.2 Grau de modificação do amido acetilado e hidrolisado-acetilado</b>	68
<b>5.3.3 Grau de modificação do amido inter cruzado e hidrolisado-inter cruzado</b>	71

5.4 PROPRIEDADES DO AMIDO	72
<b>5.4.1 Poder de inchamento e solubilidade</b>	72
<b>5.4.2 Capacidade de absorção de água e óleo</b>	77
<b>5.4.3 Claridade da pasta</b>	79
<b>5.4.4 Propriedades de pasta</b>	82
<b>6 CONCLUSÃO</b>	86
<b>7 REFERÊNCIAS</b>	88
<b>APÊNDICES</b>	106

## 1. INTRODUÇÃO

A raiz de mandioca (*Manihot esculenta*, Crantz) é uma matéria-prima rica em amido de fácil extração, sendo cultivada em quase todo o território brasileiro. O amido desta fonte apresenta propriedades tecnológicas que o torna de grande interesse para aplicação industrial, como a ausência de odor, inchamento durante o cozimento, menor temperatura de gelatinização e ausência de contaminantes como lipídeos, proteínas, pigmentos e alguns minerais, que podem interferir nas propriedades funcionais.

O amido é o agente espessante e gelificante mais utilizado na indústria de alimentos permitindo o desenvolvimento de um grande número de produtos, como sopas, pudins, flans, cremes, molhos, maioneses, alimentos prontos e semi-prontos para o consumo, entre outros (MUCCILLO, 2009). No entanto, suas aplicações industriais são limitadas devido ao seu uso principalmente na forma nativa (não modificada). As modificações químicas ou físicas do amido têm sido realizadas com o objetivo de aumentar seu uso e seu valor (PERONE, 2003; VATANASUCHART, 2005).

A funcionalidade do amido é devida às duas macromoléculas que os compõem, amilose e amilopectina, assim como à organização física das mesmas dentro da estrutura granular (BELLO-PÉREZ et al, 2006). Essas macromoléculas formam ligações de hidrogênio por estarem associadas paralelamente o que resulta no aparecimento de regiões cristalinas. Entre as camadas alternadas, além das regiões cristalinas existem também as não cristalinas (amorfas). 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 e absorve mais água em temperaturas abaixo da temperatura de gelatinização.

Nos últimos anos, tem-se verificado o esforço de pesquisadores em encontrar amidos com propriedades necessárias para a indústria alimentícia, tais como ausência de sinérese, transparência, estabilidade e solubilidade a frio (ZHANG et al, 2005).

Mesmo o amido nativo sendo um bom estabilizador de textura e regulador em sistemas alimentícios, possui limitações como baixa resistência e decomposição térmica e a alta tendência à retrogradação, que limita o seu uso para algumas aplicações industriais (HERMANSSON; SVEGMARK, 1996).

O mercado de amidos resistentes, nativos e modificados, cresce rapidamente, e produtos a base destes vêm sendo continuamente desenvolvidos. Conseqüentemente, o estudo de suas características visa entender propriedades tecnológicas específicas (JAMBRAK et al, 2010). Vários fatores contribuem para obtenção de características específicas dos amidos, como a fonte botânica da qual é extraído e o modo de extração. Para atender a demanda de características reológicas específicas de novos produtos alimentícios, amidos de diferentes fontes são submetidos a modificações pelas vias: a) química (oxidação, fosfatação, acetilação, succinilação, intercruzamento de ligações), b) física (extrusão), c) enzimática e d) combinação de diferentes vias, tendo suas propriedades alteradas (CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003).

A indústria utiliza amplamente a modificação ácida, obtendo-se amido com propriedades diferenciadas em relação ao amido nativo como decréscimo na viscosidade quando aquecido, resistência ao cisalhamento e a elevada acidez (CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003). Na modificação por ácidos, os íons hidroxônios ( $H_3O^+$ ) atacam os átomos de oxigênio existentes nas ligações glicosídicas do grânulo do amido, hidrolisando-as (SINGH et al, 2009).

A substituição de grupos hidroxilas dentro de unidades de glicose por grupos iônicos como o succinil e o acetil na molécula do amido o concede aumento do caráter hidrofílico e da viscosidade (BHANDARI; SINGHAL, 2002a). Na succinilação, além da redução da tendência a retrogradação (LAWAL, 2004) e a baixa temperatura de gelatinização, essa modificação facilita a formação de filmes (JYOTHI et al., 2005). Da mesma forma, a acetilação é um método importante de modificação, e têm sido aplicada em amidos onde se desejam melhores características espessantes (SINGH; KAUR e SINGH, 2004), declínio da temperatura de gelatinização e na tendência para retrogradação, melhoria na claridade da pasta e na estabilidade dos ciclos de congelamento e descongelamento (GONZALEZ; PEREZ, 2002).

O intercruzamento de ligações também tem sido comumente utilizado para modificar amido nativo, onde vários agentes de reticulação são usados, como o trimetafosfato e o tripolifosfato de sódio, epiclorigrina e o cloreto de fosforil. Na indústria de alimentos esse amido tem sido utilizado para fornecer estabilidade e restrição ao inchamento (RATNAYAKE; JACKSON, 2008). Esta modificação confere ao grânulo uma estrutura macromolecular mais rígida no seu interior. Estas ligações reforçam as ligações de hidrogênio naturais, retardam a velocidade de absorção de água no grânulo e reduzem a sensibilidade do grânulo intumescido à ruptura (NABESHIMA, 2005).

A mandioca é uma fonte convencional de amido e este é submetido aos diversos tipos de modificações existentes. Entretanto, o constante interesse em amidos com diversas características, mesmo extraídos de fontes comerciais, justifica as contínuas pesquisas sobre novos amidos modificados que apresentem propriedades específicas capazes de conferir atributos para a elaboração de um produto de qualidade. Por isso, há a necessidade que as pesquisas se intensifiquem com relação às modificações combinadas deste ingrediente e assim novas propriedades serão descobertas.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 GERAL

Estudar os amidos de mandioca (*Manihot esculenta*, Crantz) modificados por meio das reações de hidrólise ácida, succinilação, acetilação, intercruzamento das ligações, e da combinação da hidrólise ácida com cada uma das citadas reações; comparar as suas propriedades com o amido não modificado (nativo), e indicar potencial de utilização na indústria alimentícia.

### 2.2 ESPECÍFICOS

- Extrair o amido da mandioca;
- Determinar a composição química do amido nativo;
- Modificar o amido por hidrólise ácida (com ácido clorídrico), succinilação (com anidrido succínico), acetilação (com anidrido acético), intercruzamento das ligações (com trimetafosfato e tripolifosfato de sódio), e pela combinação hidrólise-succinilação, hidrólise-acetilação e hidrólise-intercruzamento;
- Investigar a estrutura granular (forma e tamanho) dos amidos de mandioca nativo, modificados e modificados combinados;
- Determinar o grau de modificação e porcentagem de grupos substituintes dos amidos succinilado, hidrolisado-succinilado, acetilado e acetilado-hidrolisado, e grau de modificação e resíduos de fósforo do intercruzado e hidrolisado-intercruzado;

- Caracterizar as propriedades dos amidos de mandioca nativo, modificados e modificados combinados: poder de inchamento e solubilidade, capacidade de absorção de água e óleo, claridade da pasta e propriedades de pasta.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 MANDIOCA

A mandioca (*Manihot esculenta*, Crantz), é uma das principais fontes de carboidratos, ocupando lugar de destaque na alimentação humana e animal e como matéria-prima para inúmeros produtos industrializados. A produção mundial desta raiz continua concentrada no continente africano, mas o Brasil ocupa o terceiro lugar precedido pela Nigéria e Tailândia (FAO, 2011).

É umas das mais tradicionais culturas agrícolas brasileiras e sendo de fácil adaptação, é cultivada em praticamente quase todo território nacional. Tolerância a estiagens, pragas e doenças, apresentando produção satisfatória em caso de solos de baixa fertilidade (CEREDA; VILPOUX, 2003). As raízes são compostas, basicamente, por água e carboidratos, constituindo-se em importante fonte de energia pelo seu alto teor de amido que é o principal componente (Quadro 1). A composição varia muito com a variedade, idade e condições de cultivo.

Quadro 1 – Composição da raiz de mandioca.

<b>Componentes</b>	<b>% massa seca</b>
Amido	82,5
Açúcares redutores	0,20
Fibras	2,70
Proteínas	2,60
Matéria graxa	0,30
Resíduo mineral	2,40

Fonte: Cereda; Vilpoux (2003)

As raízes de mandioca são utilizadas diretamente na alimentação como também destinada à indústria para, por exemplo, a obtenção de amido nativo e modificado que são utilizados na indústria alimentícia, papelaria e têxtil. Destaca-se ainda, o seu uso como

matéria prima para produção do etanol, como um combustível alternativo (biocombustível) (SRIROTH; LAMCHAIYAPHUM; PIYACHOMKWAN, 2007).

Apesar das diversas fontes de amido conhecidas, somente amidos de poucas fontes botânicas (mandioca e milho, por exemplo) tem sido exploradas comercialmente em maior escala. A extração do amido de milho é um pouco complicada, porque necessita a maceração de grãos secos para facilitar o processo e utilização de agentes branqueadores (MOORTHY, 2004). Quanto à extração do amido de mandioca, esta, já é uma etapa mais simples, obtendo-se facilmente um produto puro e branco (DEMIATE et al, 2005). Assim, o amido de mandioca apresenta características físico-químicas de grande interesse industrial. São muitas as possibilidades de aplicações desse amido, bastando haver adequação ou alteração de suas características funcionais às necessidades dos processos e produtos.

### 3.2 AMIDO - CARACTERÍSTICAS E ESTRUTURA

O amido é um dos compostos orgânicos mais importantes e abundantes na natureza (DUPRAT et al, 1980; BULEO et al, 1990), está presente em sementes, raízes, tubérculos e cereais. É sintetizado pelas plantas superiores onde constitui a principal fonte de reserva destas (RODAN-SANABRIA; FINARDI-FILHO, 2009). Seu consumo representa cerca de 70-80% das calorias ingeridas na dieta humana em geral, sendo assim empregado como combustível pelas células do organismo.

Trata-se de uma matéria-prima renovável, biodegradável e não tóxica. Está disponível em quantidade suficiente e os processos industriais permitem que seja extraído com elevada pureza (VAN DER BURGT et al, 2000). Apresenta-se na forma de discretos grânulos com forma e tamanho dependentes da sua fonte botânica, e quando extraído sem alteração, denomina-se nativo, onde nesse estado, o amido é insolúvel em água fria, apresentando grânulos parcialmente cristalinos e além da morfologia, a composição química e estrutura molecular também são características de cada espécie em particular (BELLO-PÉREZ; MONTEALVO; ACEVEDO, 2006).

O amido é o hidrocolóide alimentício mais comumente usado, parcialmente devido à ampla faixa de propriedades funcionais que ele pode promover e também devido ao seu baixo custo (PENNA, 2002), tendo ampla aplicação em diversos setores como indústria têxtil, de papel, farmacêutica, siderúrgica, plástica e alimentícia. Sendo o principal responsável pelas propriedades tecnológicas que caracterizam grande parte dos produtos processados, contribui para diversas propriedades de textura em alimentos, possuindo aplicações industriais como espessante, estabilizador de coloides, agente gelificante e de volume, adesivo, na retenção de água, dentre outros (SINGH et al, 2003). O amido deve muito de sua funcionalidade às duas macromoléculas que o compõe, amilose e amilopectina, assim como à organização física das mesmas dentro da estrutura granular (BELLO-PÉREZ; MONTEALVO; ACEVEDO, 2006). A proporção destes dois polímeros e suas respectivas estruturas moleculares diferenciam amidos de origens botânicas distintas, cultivares e até mesmo do cultivo em diferentes condições (KITAHARA; COPELAND, 2004).

A amilose e a amilopectina estão arrançadas no grânulo formando uma estrutura de camadas que se superpõem ao redor de um ponto denominado hilo, que pode estar no centro do grânulo ou deslocado lateralmente. Essas macromoléculas formam ligações de hidrogênio por estarem associadas paralelamente o que resulta no aparecimento de regiões cristalinas (micelas). Entre as camadas alternadas, além das regiões cristalinas existem também as não cristalinas (amorfas). 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 e absorve mais água em temperaturas abaixo da temperatura de gelatinização.

A amilose é um polímero essencialmente linear, formado por unidades de D-glicopirranose ligadas em  $\alpha$  - (1-4) (Figura 1), com poucas ligações  $\alpha$  - (1-6) (entre 0,1% e 2,2%) (THOMAS; ATWEL, 1999).

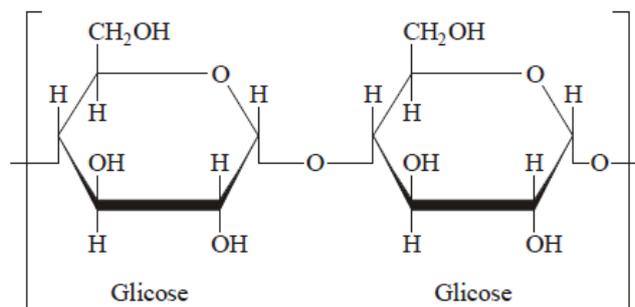


Figura 1 – Representação esquemática da ligação glicosídica  $\alpha$  - (1-4).

Fonte: Valter T. Motta

Essa molécula possui número médio de grau de polimerização (DP) de 500-5000 unidades de resíduos de glicose (OATES, 1997), com comprimentos médios de cadeia (CL) de 250-670 e limite de  $\beta$ -amilase entre 73 e 95%, o qual está relacionado às proporções lineares e ramificadas da molécula, às quantidades e à localização das ramificações, bem como ao comprimento da cadeia (ELIASSON, 1996; BULEÓN et al, 1998; VANDEPUTTE, DELCOUR, 2004). O peso molecular é da ordem de 250.000 Daltons (1500 unidades de glicose), mas varia muito entre as espécies de plantas e dentro da mesma espécie, dependendo do grau de maturação. Moléculas de amilose de cereais são geralmente menores do que aquelas de outras origens, como os tubérculos e leguminosas.

A amilose pode estar presente sob forma de complexos amilose-lipídios (LAM – lipid-amylose complexes) ou de amilose livre (FAM – free amylose). Os LAM, embora detectados no amido nativo, possivelmente sejam formados em maior extensão durante o tratamento hidrotérmico ou a gelatinização (ELIASSON, 1996; ELIASSON, 2004; TESTER et al, 2004; VANDEPUTTE e DELCOUR, 2004). Muitas propriedades da amilose podem ser explicadas pela sua habilidade em formar diferentes estruturas moleculares. A maioria das metodologias preconizadas para determinação desse tipo de amido baseia-se no fato de que, em soluções aquosas neutras, a estrutura normal de espiral possui a capacidade de interagir com iodo, produzindo complexo de inclusão helicoidal com aproximadamente seis moléculas de amilose por giro, no qual o iodo se encontra na cavidade central da hélice. De acordo com Gerárd et al. (2001), o teor de amilose é comumente medido por métodos que envolvem a reação com iodo, como

potenciométricos, amperométricos, ou espectrofotométricos pela medida da absorvância da cor azul (comprimentos de onda de 620 a 680nm).

Além disso, mudanças moleculares tornam possível a formação de complexos com moléculas de lipídios nas regiões superficiais do grânulo, o que inibe a degradação do amido por enzimas como fosforilase,  $\alpha$  e  $\beta$ -amilase. Outros complexos de inclusão helicoidal que podem ser formados com a amilose incluem alguns álcoois e ácidos orgânicos (ELIASSON, 1996; ELIASSON, 2004).

A amilopectina é o componente ramificado do amido. É formada por cadeias de resíduos de D-glicopiranosose (entre 17 e 25 unidades) unidos em  $\alpha$  - (1-4), sendo fortemente ramificada, com 4% a 6% das ligações em  $\alpha$  - (1-6) (Figura 2). O peso molecular da amilopectina varia entre 50 e 500 x 10<sup>6</sup> Daltons (VANDEPUTTE e DELCOUR, 2004; LAJOLO e MENEZES, 2006).

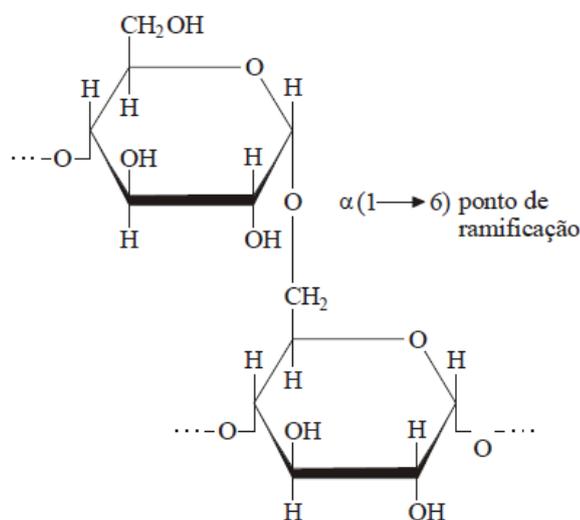


Figura 2 – Representação esquemática da ligação glicosídica  $\alpha$  - (1-6).  
Fonte: Valter T. Motta

Segundo Vandeputte e Delcour (2004), a amilopectina apresenta um grau de polimerização (DP) de 4700 a 12800 unidades de resíduos de glicose, valores de comprimentos médios de cadeia (CL) de 17 a 24 e limite de  $\beta$ -amilose de 55 a 60%. As cadeias individuais podem variar entre 10 e 100 unidades de glicose.

As cadeias de amilopectina estão organizadas de maneiras diferentes, sugerindo uma classificação de cadeias A, B e C (Figura 3). O tipo A é composto por uma cadeia não redutora de glicoses unidas por ligações  $\alpha$  - (1-4) sem ramificações, sendo unida a uma cadeia tipo B por meio de ligações  $\alpha$  - (1-6). As cadeias do tipo B são compostas por glicoses ligadas em  $\alpha$  - (1-4) e  $\alpha$  - (1-6), contendo várias cadeias tipo A e podem conter cadeias tipo B unidas por meio de um grupo hidroxila primário. A cadeia C é única em uma molécula de amilopectina, sendo composta por ligações  $\alpha$  - (1-4) e  $\alpha$  - (1-6), com grupamento terminal redutor (ELIASSON, 1996; ELIASSON, 2004; VANDEPUTTE e DELCOUR, 2004; LAJOLO e MENEZES, 2006).

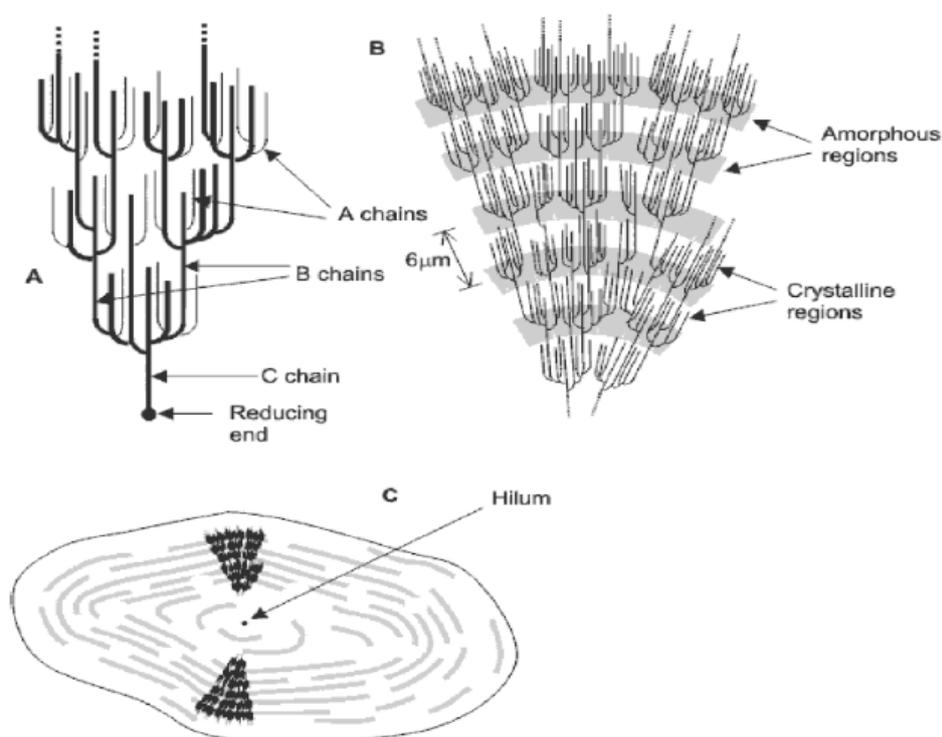


Figura 3 – A) Classificação das cadeias da amilopectina em tipo A, B e C. B) Estrutura da amilopectina formando as regiões amorfas e cristalinas no grânulo de amido. C) Modelo da estrutura interna do grânulo de amido com a visualização dos anéis de crescimento e centro ou hilo.

Fonte: PARKER e RING (2001)

O amido pode apresentar em sua composição substâncias acompanhantes como lipídeos, proteínas e cinzas, onde, a quantidade destes, depende da origem botânica do

qual o amido foi extraído e do modo de extração e purificação (PERONI, 2003). Tais substâncias influenciam diretamente nas propriedades físico-químicas, funcionais e em processos de modificação do amido (CEREDA et al, 2001; CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003).

O amido de mandioca contém pequenas quantidades de proteínas, gorduras e outros componentes. O conteúdo de lipídios é menor que 0,1%; com isso o amido e seus derivados não apresentam sabor e aroma de cereais, o que é desejável para muitos produtos alimentícios. Na indústria alimentícia, como a de produtos cárneos, esse amido é um importante substituto do amido de milho (DEMIATE et al, 2005), tendo competitividade crescente no mercado de produtos amiláceos para a alimentação humana direta ou como insumos em diversos ramos industriais tais como o de alimentos, embalagens, colas, mineração, têxtil e farmacêutica (MARCON; AVANCINI; AMANTE, 2007). De acordo com a ABAM – Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca, no Brasil, a produção de amido de mandioca em 2009, foi de 583,85 mil toneladas.

A utilização do amido depende de suas propriedades físico-químicas e funcionais; são elas que vão determinar o seu aproveitamento em um processamento específico (CIACCO; CRUZ, 1982). A interação entre moléculas de amido durante o aquecimento na presença de água induz modificações das propriedades, sendo estas dependentes da quantidade de água presente, da temperatura e tempo de tratamento (GOMES et al, 2004).

Quando novos produtos são desenvolvidos, amidos com propriedades específicas são utilizados para conferir a funcionalidade desejada ao alimento (ALVES; GROSSMAN e SILVA, 1999). No entanto, as aplicações industriais de amido são limitadas devido ao seu uso principalmente na forma nativa, não modificada. As modificações químicas ou físicas de amido têm sido realizadas com o objetivo de aumentar seu uso e seu valor (PERONE, 2003; VATANASUCHART, 2005). Devido a isso, constantes pesquisas sobre novos amidos modificados que apresentem propriedades específicas capazes de conferir atributos para a elaboração de um produto de qualidade, são necessárias.

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).

### **3.2.1 Estrutura granular – forma e tamanho**

A forma e tamanho dos grânulos de amidos nativos variam de acordo com a fonte botânica, e os formatos dos grânulos variam do bastante esférico ao poliédrico (TESTER; QI; KARKALAS, 2006). Em cereais como trigo, milho, cevada, centeio e sorgo, os grânulos podem ser classificados como simples, quando cada plastídeo contém um grânulo, ou compostos (arroz e aveia), quando muitos grânulos estão dentro de cada amiloplasto (LINDEBOOM et al, 2004; LAJOLO; MENEZES, 2006).

A estrutura granular do amido está entre os fatores de importância na determinação do seu uso. A determinação do tamanho das 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).

O exame microscópico dos grânulos 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). Segundo Vandeputte; Delcour, (2004) e Tester et al, (2004), a forma (redondo, oval, poliédrico), o tamanho de partícula (2 a 100 $\mu$ m) e a distribuição de tamanho da partícula (unimodal, bimodal, trimodal) dos grânulos são características da origem botânica (Figura 4).

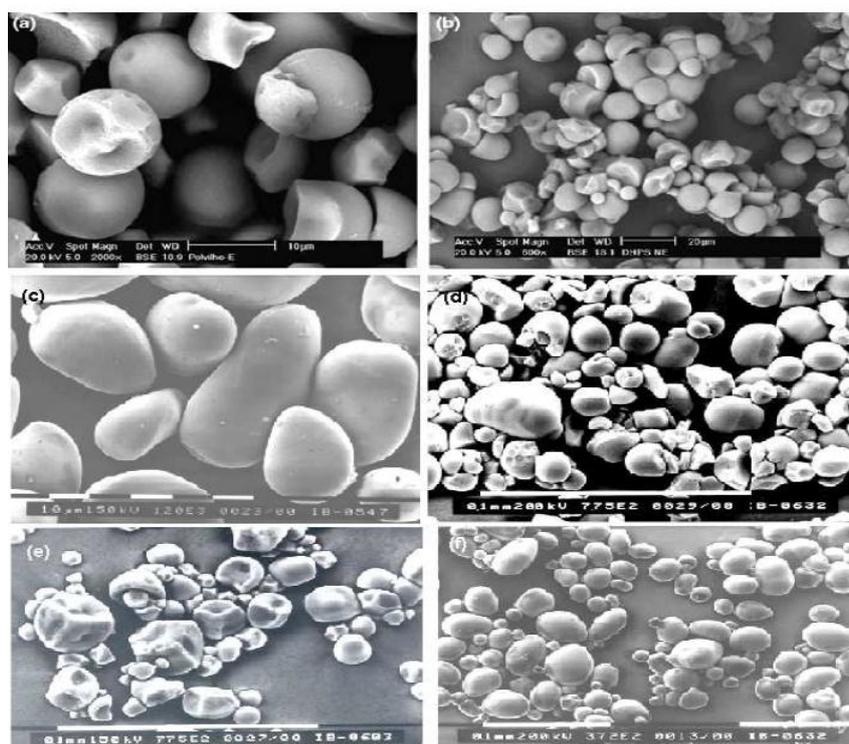


Figura 4 – Formas dos grânulos de amidos de diferentes fontes: a) mandioca, b) milho, c) araruta, d) mandioquinha salsa, e) batata-doce e f) batata.

Fonte: “a” e “b” com aumento de 2000 e 500x, respectivamente (SCHMITZ et al, 2006); “c” com aumento de 1440x, “d”, “e” e “f” aumento não especificado pelo autor (LEONEL, 2007).

Geralmente, o tamanho granular se refere à média do comprimento do maior e menor eixo, mas também pode ser expresso pelo diâmetro maior, pelo volume do grânulo ou pela área superficial (LINDEBOOM; CHANG; TYLER, 2004). A distribuição de tamanhos de grânulos pode variar de menores que 5  $\mu\text{m}$ , como no caso de amidos de arroz, e maiores que 100  $\mu\text{m}$ , como no amido de batata (SANGUANPONG et al, 2003). O amido de batata possui uma ampla distribuição de tamanho de grânulo, variando de 5 a 100  $\mu\text{m}$  (NODA et al, 2005). Lindeboom, Chang, Tyler (2004) classificaram grânulos grandes como maiores que 25  $\mu\text{m}$ , médios com valores entre 10 e 25  $\mu\text{m}$ , pequenos entre 5 e 10  $\mu\text{m}$  e bem pequenos com tamanhos menores que 5  $\mu\text{m}$ . De acordo com Rickard; Asaoka; Blanshard (1991) os amidos provenientes de mandioca apresentam grânulos redondos, ovais, poligonais e cilíndricos e foram observados diâmetros de 5 a 35  $\mu\text{m}$  com moda de 20  $\mu\text{m}$ .

O exame microscópico dos grânulos 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)

Quanto à permeabilidade, a superfície do grânulo é relativamente impermeável a moléculas grandes, como amilases, devido ao compacto empacotamento das cadeias de amilopectina. Segundo French (1984) apud Eliasson (2004), 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 hidrolizantes 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 por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) sugerem orifícios com diâmetros entre 0,1 e 0,3 $\mu$ m, enquanto canais interiores teriam entre 0,07 e 0,1 $\mu$ m (ELIASSON, 1996; ELIASSON, 2004). Porém, mais estudos devem ser realizados para comprovar a existência desses poros e canais em todas as fontes de amido, pois estudo recente realizado com amido de trigo nativo utilizando MEV não apresentou nenhuma evidência destes na superfície dos grânulos (LAN et al, 2008).

### 3.3 MODIFICAÇÕES DO AMIDO

O amido submetido a modificações físicas, químicas ou enzimáticas, apresenta características próprias para aplicações industriais específicas. A sua funcionalidade pode ser percebida na 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, entre outros (SILVA et al, 2006). Essas modificações têm sido realizadas através de uma variedade de processos, a fim de perceber melhoras na funcionalidade do amido quando utilizado nas indústrias de alimentos, têxtil, de papel e farmacêuticas (SINGH, et al, 2009).

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 de funções 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. São também importantes substitutos de gordura, pois melhoram as características de maciez e suculência do produto, além de resistirem ao cozimento prolongado. Em alguns casos, o amido de milho modificado, com baixa temperatura de gelatinização, é indicado para produtos com teor reduzido de gordura para evitar a perda de suculência durante o preparo, proporcionando características funcionais e sensoriais similares às da gordura (PEDROSO, 2006).

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

De acordo com Balagopalan (2002), as unidades de glicose do amido ligadas entre si pelas ligações  $\alpha$  - (1-4) e  $\alpha$  - (1-6) possibilitam muitas derivações. Estes métodos podem ser não degradativos (usando tratamento físico, incorporação de produtos químicos e tratamentos químicos) ou degradativos, com modificações que incluem a dextrinização, oxidação hidrolítica e hidrólise a compostos menores.

Os tratamentos químicos baseiam-se na disponibilidade de grande número de radicais hidroxílicos que podem reagir de diferentes formas com diferentes reagentes (CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003). Essas modificações podem ocorrer por meio de reações de esterificação, eterificação, oxidação e hidrólise ácida (WURZBURG, 1989) ou enzimática (SUMERLY et al, 2003). As propriedades físicas do amido modificado quimicamente são muito influenciadas pelas propriedades eletrolíticas dos grupos introduzidos e o grau de substituição. Substituintes hidrofílicos como acetil, hidroxipropil e grupos fosfatos usualmente influenciam a temperatura de gelatinização e de

viscosidade, mas o grau de mudanças depende particularmente da fonte biológica do amido nativo (BHOSALE e SINHAL, 2006).

O grau de modificação é usualmente chamado de grau de substituição (GS), onde este é o número médio de grupos hidroxilas substituídos (expresso em base molar) em uma unidade de glicose da estrutura do amido. E a porcentagem de utilização do reagente adicionado é expressa em % de grupo succinil ou acetil, por exemplo (SONG, et al, 2010). Três grupos hidroxilas estão livres em cada resíduo de glicose (duas secundárias nos carbonos 2 e 3 e uma primária no carbono 6), assim, o número máximo teórico de grau de substituição do amido é 3 (LU; XIAO; XU, 2009).

### **3.3.1 Hidrólise ácida**

A hidrólise ácida corresponde à modificação do amido, tratado em temperatura abaixo do seu ponto de gelatinização, com solução ácida (WANG e WANG, 2001). Singh e Ali, (2000) relataram a influencia de vários ácidos (HCL, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) na degradação de amido de trigo, milho, mandioca, batata, entre outros. Na modificação por ácidos, os íons hidroxônios (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) atacam os átomos de oxigênio existentes nas ligações glicosídicas, hidrolisando-as (SINGH et al, 2009).

Jayakody e Hoover (2002) comentam que a hidrólise ácida tem sido utilizada para modificar a estrutura granular do amido e produzir produtos solúveis e alterar o comportamento da gelatinização. Os amidos ácido-modificados são produzidos comercialmente pela adição controlada de ácidos (clorídrico e sulfúrico), em uma suspensão aquosa de amido sob agitação e temperatura controlada variando de ambiente para alguns graus abaixo da temperatura de gelatinização, até que o grau de hidrólise adequado seja alcançado. De acordo com John et al, (2002), essa modificação altera as propriedades funcionais dos amidos sem afetar significativamente a forma dos grânulos. O produto obtido tem a mesma aparência do grânulo nativo, embora apresente maior fragmentação e menor inchaço durante a gelatinização. Os autores Atichokudomchai et al, (2001) e Wang; Truong e Wang, (2003), afirmam que a viscosidade e a resistência das pastas dos amidos ácido-modificados também são reduzidas, e que por isso esses amidos são amplamente utilizados nas indústrias de alimentos, papel, têxtil e farmacêutica.

Vários autores, Jayakody e Hoover, (2002), Atichokudomchai et al, (2001), Atichokudomchai; Varavinit e Chinachoti, (2002) e Franco; Cabral e Tavares, (2002), investigando a ação do ácido sobre a estrutura de grânulos de amido, observaram que a hidrólise ácida ocorre em duas etapas: a primeira ocorre em uma velocidade mais rápida, o que foi atribuído à degradação das áreas amorfas dos grânulos, e a segunda etapa, mais lenta, é consequência da ação do ácido sobre a área mais organizada do grânulo do amido. De acordo com Jayakody e Hoover, (2002), a taxa de hidrólise no primeiro estágio é influenciada pela interação de diversos fatores como a amilose, complexo amilose-lipídio e a presença de poros na superfície do grânulo. Por outro lado, a interação de fatores como o conteúdo de amilopectina, a extensão da distribuição das ligações  $\alpha$  - (1-6) neste polímero entre as áreas amorfas e cristalinas e o grau de empacotamento das dupla hélices dentro da área cristalina, são responsáveis pela taxa mais lenta da hidrólise ácida.

Com o tratamento ácido do amido, os autores Shi e Seib, (1992) relataram um aumento da temperatura de gelatinização, ao contrário da taxa de retrogradação que diminui, reportada pelos autores Kang, et al, (1997). O aumento da solubilidade e força do gel e a diminuição da viscosidade foi observado por Kim e Ahn, (1996) e Osunsam; Akingbala e Oguntimein, (1989). Silva et al. (2006) estudando vários amidos modificados de grau alimentício, verificaram o inchamento limitado e o menor valor de viscosidade final em amido de milho ácido modificado. Lawal; Adebowale (2005) verificaram que o poder de inchamento do amido ácido modificado de uma variedade de feijão reduziu em relação ao amido nativo dessa matéria-prima, e constataram também, que essa modificação química aumentou a solubilidade. Comportamento semelhante foi encontrado pelos autores Singh, et al, (2009), onde modificaram amido de um tipo de “castanha aquática” com ácido clorídrico e verificaram o aumento da solubilidade e diminuição da viscosidade em comparação com o amido nativo.

### **3.3.2 Succinilação**

Derivatação com um grupo iônico substituinte como o succinato com baixo grau de substituição (GS) converte o amido em um polieletrólito, e o concede propriedades

típicas como aumento do caráter hidrofílico e da viscosidade. O percentual de grupos succinil adicionados à molécula de amido é principalmente dependente do tempo, pois, quanto maior o tempo de duração da reação, maior o grau de substituição da molécula pelos grupos succinil (BHANDARI; SINGHAL, 2002a). Ácidos orgânicos como a piridina, trietilamina, entre outros, têm sido bastante utilizados como catalizadores para a esterificação do amido. Na Figura 5 observa-se a estrutura do amido succinilado.

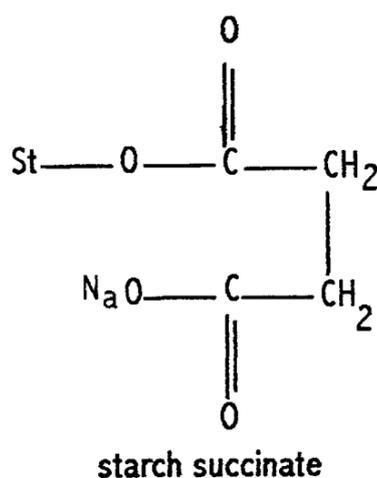


Figura 5 – Estrutura do amido succinilado.  
 Fonte: BHANDARI, SINGHAL, KALE (2002b).

Esta modificação também é conhecida por enfraquecer as ligações internas que mantêm os grânulos unidos (BHANDARI; SINGHAL, 2002b e TUSCHHOFF, 1987). Lawall (2004), também cita, além das características promovidas ao amido mencionadas anteriormente, a redução da tendência destes a retrogradação.

Jyothi et al, (2005a) reportaram que os amidos succinilados oferecem uma gama de propriedades desejáveis, tais como alta viscosidade, melhor poder espessante, baixa temperatura de gelatinização e facilidade de formar filmes. São utilizados nas indústrias alimentícia, como aglutinantes e espessantes, na farmacêutica como excipiente em comprimidos e na indústria de papel. Rudnik et al, (2005), investigaram a estabilidade térmica de amidos succinilizados de trigo, batata e milho, e verificaram que esta depende do grau de substituição (GS), ou seja, um conteúdo cada vez maior de grupos succinil, a estabilidade do amido aumenta. Além disso, observaram também que a estabilidade

térmica desses amidos com aproximadamente o mesmo GS, é similar independentemente da fonte do amido. Song, et al, (2010), afirmaram que esse amido oferece um grande potencial para ser utilizado em produtos cárneos, melhorando assim a textura e favorecendo estabilidade aos ciclos congelamento/descongelamento de produtos.

### 3.3.3 Acetilação

Modificações químicas do amido, como a esterificação são métodos eficazes para melhorar as propriedades do amido. O amido acetilado é um éster de amido que tem sido estudado nas últimas décadas (LAMERS; TIITOLA; VUORENPAA, 1998; WANG; WANG, 2002). Morikawa, Nishinari, (2000), afirmaram que a acetilação é uma reação de esterificação que proporciona ao amido um retardo na retrogradação. A acetilação de amidos é um método importante de modificação, e tem sido aplicada em amidos onde se desejam melhores características espessantes. A reação do amido com o anidrido acético e formação do amido acetilado está representada na Figura 6.

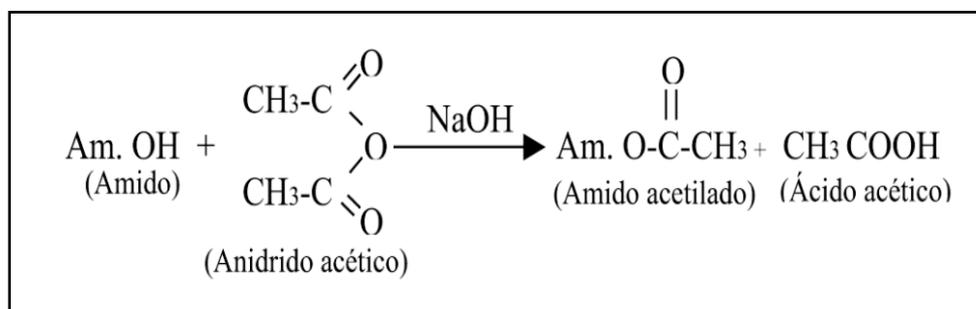


Figura 6 – Reação do amido com o anidrido acético para formação do amido acetilado.

Fonte: Fontes: SWINKELS (1996).

O grau de acetilação do amido depende de fatores como a fonte de amido, a concentração do reagente, o tempo da reação e o pH do meio (SINGH; KAUR e SINGH, 2004). A extensão das mudanças nas propriedades físico-químicas e funcionais de amidos acetilados em comparação com amidos nativos é proporcional ao grau de acetilação (PHILLIPS, et al, 1999). A legislação brasileira permite o uso de anidrido acético e produto final com o máximo de 2,5% de grupos acetil (BRASIL, 1977).

Os amidos modificados por reações de eterificação ou esterificação em presença de um catalizador alcalino são conhecidos como amidos estabilizados e um número de radicais introduzidos é expresso como grau de substituição (GS), que é definido como o número médio de substituição por unidade de glicose (UG) ou moles de substitutos por mol de UG. Portanto, um derivado de amido com GS de 0,05 significa cinco substituições para 100 unidades de glicose, como valor médio. Esses amidos para uso comercial geralmente apresentam um GS menor que 0,2, significando menos que 20 substituições para 100 UG (SWINKELS, 1996). Ainda de acordo com este autor, os radicais de um derivado de amido parcialmente substituído estão distribuídos entre três radicais hidroxílicos (C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> e C<sub>6</sub>) e que a distribuição é determinada pela reatividade relativa do grupo hidroxil e a natureza da reação de substituição.

Amido acetilado com baixo grau de substituição (GS) é comumente obtido por esterificação na presença de um catalizador alcalino. No entanto, um GS alto tem recebido muita atenção nos últimos anos, pois apresentam solubilidade em acetona e clorofórmio e característica termoplástica. Além disso, podem ter propriedades muito diferentes, como hidrofobicidade, e aplicações em inúmeros produtos não alimentares, na indústria farmacêutica como excipientes em comprimidos, na fabricação de embalagens biodegradáveis, entre outros (FANG, et al, 2002; SHOGREN, 2003).

A modificação por acetilação proporciona ao amido um declínio da temperatura de gelatinização e na tendência para retrogradação, entretanto, melhora na claridade da pasta e na estabilidade dos ciclos de congelamento e descongelamento, e aumento da viscosidade (GONZALEZ; PEREZ, 2002). Vários fatores determinam a quantidade de grupos acetil que vão ser incorporados no grânulo do amido, como por exemplo o tempo de reação, o pH e a presença de um catalizador (AIYELEYE, 1993).

A introdução de grupos acetil reduz a interação entre as moléculas de amido e com isso aumenta o poder de inchamento e diminui a tendência a retrogradação, além de melhorar a qualidade do gel (AZIZ et al 2004; SINGH, KAUR, SINGH, 2004), a tendência hidrofílica, a capacidade de absorção de óleo e o percentual de transmitância (650nm) na determinação da claridade da pasta (LAWAL, 2004; LAWAL, ADEBOWALE, 2005) e aumentar a viscosidade (LIU, CORKE, 1999).

### 3.3.4 Fosfatação e Intercruzamento

Os fosfatos de amido têm sido agrupados em duas classes: amido monofosfato (monoéster) e amido difosfato (diéster ou intercruzado) (SITOHY, 2000), que são convencionalmente produzidos com reação direta com sais de orto, meta, piro ou tripolifosfato e oxiclreto de fósforo (PASCHALL, 1964; RATNAYAKE; JACKSON, 2008). Os amidos do tipo monoéster são tradicionalmente preparados por reação do amido seco com tripolifosfato de sódio ou ortofosfatos de sódio em alta temperatura (150°-160°C) com pH abaixo de 7,0 (LIM; SEIB, 1993; PASCHALL, 1964). Com pH na faixa de 8,0 a 12,0 as reações são aceleradas produzindo fosfatos diésteres (MUHAMMAD, et al, 2000).

É um método muito usado para a modificação do amido em que a repulsão entre as cadeias de amido adjacentes causadas pela introdução de grupos fosfato carregados negativamente reduz as associações entre cadeias e facilita a hidratação do amido (LIU; RAMSDEN; CORKE, 1999). Os grupamentos fosfato estão ligados covalentemente às moléculas de amilopectina e podem ser isolados de culturas de raízes e tubérculos, como no amido de batata que apresenta uma grande quantidade de fosfato orgânico e que garante um elevado grau de substituição de fosfato (NODA et al, 2007). A presença de fósforo nas moléculas é um importante fator na variação das propriedades funcionais dos amidos, incluindo a gelatinização e retrogradação (KARIM et al, 2007). Um dos tipos de reagentes mais utilizados é o tripolifosfato de sódio, por ser um sal relativamente barato, pela facilidade de execução do processo e pela produção de pastas com boa claridade (LIM; SEIB, 1993). A introdução de grupos fosfatos nas cadeias de amido causa a repulsão entre elas e aumenta sua hidratação (LIM; SEIB, 1993; LIU; RAMSDEN; CORKE, 1999).

A fosfatação é um método simples, de baixo custo e de eficientes resultados, as características dos amidos fosfatados estão diretamente relacionadas com o grau de substituição (grupos fosfatos adicionados) da molécula de amido, sendo o binômio tempo-temperatura fator decisivo para a modificação química apropriada. A esterificação do amido na presença de fosfato pode ocorrer em qualquer hidroxila (CRUZ; EL DASH, 1984). O amido fosfatado diéster ou intercruzado de grau alimentício é geralmente obtido por tratamento do grânulo do amido com reagentes multifuncionais, como trimetafosfato

de sódio (STMP), fosfato monossódico, tripolifosfato de sódio (STPP), epiclorigrina (EPI), cloreto de fosforil ( $\text{POCl}_3$ ) (WATTANCHANT et al, 2003; RATNAYAKE; JACKSON, 2008).

Amidos nativos são altamente sensíveis ao calor e forças de cisalhamento que afetam a integridade dos grânulos do amido, levando a uma diminuição na viscosidade dos produtos durante o processo. Por esse motivo, os amidos fosfatados têm sido extremamente utilizados, sendo a ligação cruzada uma das mais importantes modificações químicas, pois esta confere ao grânulo uma estrutura macromolecular mais rígida no seu interior. Estas ligações reforçam as ligações de hidrogênio naturais, retardam a velocidade de absorção de água no grânulo e reduzem a sensibilidade do grânulo intumescido à ruptura (NABESHIMA, 2005). Usando amido inter cruzado em condições adequadas, é possível obter o intumescimento do grânulo sem ruptura do granulado, e conseqüentemente consegue-se o controle das propriedades reológicas de produtos alimentares à base de amido (NAYOUF; LOISEL; DOUBLIER, 2003). As propriedades de intumescer e gelatinizar do amido nativo são inibidas pelas ligações cruzadas, o que leva a derivados amplamente usados como espessantes, devido a sua estável viscosidade (WURZBURG, 1986; WOO; SEIB, 1997).

O inter cruzamento altera não só as propriedades físicas, mas também a transição térmica característica do amido, e o efeito da modificação depende da fonte botânica do amido e do agente modificador. Diminuição na taxa de retrogradação e aumento na temperatura de gelatinização têm sido observados em amidos de ligações cruzadas, estes fenômenos se devem à redução da mobilidade das cadeias amorfas no grânulo do amido como resultado das pontes intermoleculares formadas (MORIKAWA, NISHINARI, 2000). Wurzburg, (1986), Hirsch; Kokini, (2002) e Chung; Woo; Lim, (2004), afirmam que diversos fatores como o reagente utilizado e sua concentração, o pH, o tempo e a temperatura e a fonte botânica, afetam a reação do amido inter cruzado, interferindo assim nas suas propriedades físico-químicas e funcionais.

O codex Alimentarius preconiza o limite de 0,4% de resíduos de fosfato para este tipo de amido. O Food and Drug Administration (FDA, 2007) estabelece que o uso do tripolifosfato de sódio é seguro desde que seja utilizado de acordo com as boas práticas de fabricação. A norma brasileira, através da resolução RDC 234/2002 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), permite uma concentração residual de 0,1%

de fósforo ou 0,5% de  $P_2O_5$ , quando se usa o tripolifosfato de sódio na modificação de amidos (BRASIL, 2002).

### 3.4 PROPRIEDADES DO AMIDO

Além da importância nutricional, o amido possui características que garantem a sua aplicação tecnológica em diversas áreas da indústria alimentícia, como confeitaria, panificação, produtos cárneos e lácteos, elaboração de sopas e sobremesas, filmes para encapsulação de aromas; porém algumas destas, ainda precisam ser melhoradas para ampliar a sua atualização (SITOHY et al, 2000).

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 macro molecular lhe confere propriedades particulares, tais como solubilidade, inchamento, absorção de água, viscosidade e gelatinização.

As características estruturais dos biopolímeros que compõem os amidos são parcialmente conhecidas e muitos estudos são elaborados visando compreender melhor semelhanças e diferenças apresentadas pela aplicação de amidos de diferentes fontes em alimentos. Supõe-se que muitas propriedades funcionais apresentadas pelos alimentos compostos por amidos são decorrentes dessas diferentes estruturas. A mais visível delas está associada às concentrações relativas da amilose e amilopectina apresentadas pelos amidos, que *a priori* indicam aplicação mais específica. Amido com altos teores de amilopectina aplicados a alimentos conferem-lhes maior resistência à retrogradação quando estocados a baixas temperaturas (THOMAS; ATWELL, 1999).

### 3.4.1 Poder de Inchamento e Solubilidade dos Grânulos

A elevada capacidade de ligação dos grânulos com água é atribuída à perda de associação dos polímeros do amido no grânulo nativo ou modificado. Considera-se que os sítios de ligação de água são os grupos de hidroxila e seus átomos de oxigênio no interior da glicose (WOOTTON; BAMUNUARACHCHI, 1978) e quando o amido é aquecido em excesso de água, o grânulo incha e seu volume aumenta (SASAKI; MATSUKI, 1998). A magnitude desse inchamento é função do amido e da temperatura utilizada. Quando a temperatura do meio aumenta as moléculas do amido são ativadas termodinamicamente, aumentando a mobilidade granular e por consequência a penetração da água, facilitando a capacidade de inchamento.

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

O poder de inchamento é uma medida da capacidade de hidratação dos grânulos, (ASAOKA; BLANSHARD; RICKARD, 1992). 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. Isso causa um aumento do tamanho dos grânulos devido ao inchamento e também ocorre parcial solubilização (HOOVER, 2001). A qualidade de um alimento está frequentemente associada com a retenção de água pelos grânulos de amido expandido (RICKARD; ASAOKA; BLANSHARD, 1991). Segundo Ciacco; Cruz (1982), a consequência direta do intumescimento é o aumento da solubilidade, claridade, e viscosidade da pasta de amido.

Acima da temperatura de gelatinização o processo de expansão é irreversível devido a perda da estrutura cristalina no gel expandido. Entretanto, alguma ordem indefinida é mantida neste amido gelatinizado (a menos que haja rompimento mecânico), porque o poder de expansão é dependente da temperatura e reprodutível (MORRISON, 1995). O poder de expansão e a solubilidade do amido fornecem evidências de ligações

não-covalentes entre as moléculas no interior dos grânulos. Muitos fatores tais como, taxa de amilose e amilopectina, características de cada fração em termos de distribuição de peso molecular, grau e extensão de ramificações e as conformações, podem influenciar o grau e o tipo de associação em nível molecular (RICKARD et al, 1991). A presença de substâncias acompanhantes do amido como lipídios, podem restringir a expansão e solubilização do amido (SWINKELS, 1985).

### **3.4.2 Capacidade de absorção de água e óleo**

Os grânulos de amido não são solúveis em água fria, mais podem absorver pequenas quantidades de água de forma reversível, ocasionando um pequeno inchamento. Segundo Biliaderis (1991) os grânulos expandem um pouco em água fria (10-20%), devido à difusão e absorção de água dentro das regiões amorfas, entretanto, esta expansão é reversível pela secagem. De acordo com Morrison (1995), 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. O autor considera que esse grau de expansão seja reversível, pois as camadas cristalinas não são perturbadas.

As moléculas de água intimamente adsorvidas 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” associada aos grânulos de amido influencia as características de expansão dos mesmos (RICKARD et al, 1991). A elevada capacidade de ligação dos grânulos com água é atribuída à perda de associação dos polímeros do amido no grânulo nativo (SONI et al, 1985). Considera-se que os sítios de ligação de água são os grupos hidroxila e seus átomos de oxigênio (WOOTTON; BAMUNUARACHCHI, 1978).

### 3.4.3 Claridade da pasta

A claridade da pasta de amido é uma propriedade útil para a fabricação de alguns alimentos que exigem transparência, como geleias, doces de frutas, recheios de torta, sopas, pudins e cremes, quando se requer um produto brilhante, sem mudança da coloração inicial (SONG et al 2010; GERREIRO, 2002). É obtida medida por transmitância (650 nanômetros), e quanto maior o percentual de transmitância, mais transparente é a pasta. É um atributo que pode variar consideravelmente com a fonte botânica e ser alterada por modificação química dos grânulos.

Segundo Craig et al (1989), as características visuais de pastas 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 à estrutura granular que permanece e que causa refração da luz em diferentes extensões e distorce imagens. Esta refração reduz a transmitância de luz e a pasta fica moderadamente branca.

Algumas propriedades do amido também estão relacionadas com a claridade da pasta, como por exemplo, a retrogradação, pois amidos com alta tendência a retrogradarem produzem pastas mais opacas (CIACCO, CRUZ, 1987).

### 3.4.4 Gelatinização e Retrogradação

Nas aplicações em processamento de alimentos é muito comum que o amido seja suspenso em água e submetido ao aquecimento (DAIUTO, 2005). Os grânulos de amido não são solúveis em água fria, ainda que possam absorver certa quantidade de água, causando pequeno inchamento. Contudo, quando aumenta a temperatura, as moléculas de amido vibram com força, rompendo as ligações intermoleculares, estabelecendo ligações de hidrogênio com água e provocando inchamento acompanhado do decréscimo do número e tamanho das regiões cristalinas, como demonstram a perda de birrefringência e natureza de difração de raios X. Nesse momento, a viscosidade da solução aumenta consideravelmente, já que, com o inchamento, os grânulos aderem uns aos outros; a solução pode inclusive adquirir o aspecto de uma pasta. Se o tratamento térmico é prolongado, os grânulos exercem fortemente uns contra os outros e podem até romper-se quando se agita a solução, com diminuição da viscosidade. Com isso, desaparece a birrefringência, e tem-se o chamado ponto ou temperatura de gelatinização (PEREDA et al, 2005).

De acordo com Bobio; Bobio (1989), quando grãos de amido são suspensos em água e a temperatura é aumentada gradualmente, nada acontece até se atingir uma determinada temperatura, mais exatamente um intervalo de temperatura, que é chamada temperatura de gelatinização. Nesta temperatura, específica para amidos de diferentes origens, as ligações de hidrogênio mais fracas entre as cadeias de amilose e de amilopectina são rompidas e os grãos de amido nessas regiões começam a intumescer e formar soluções consideravelmente viscosas.

Quando soluções de amido são resfriadas à temperatura ambiente, ou mesmo temperaturas mais baixas, haverá a formação de géis ou de precipitados microcristalinos, dependendo da concentração das soluções e da velocidade do resfriamento. Soluções concentradas e resfriadas rapidamente tendem a formar géis, enquanto soluções mais diluídas, deixadas em repouso, tendem a precipitar. Esses precipitados cristalinos são formados devido à tendência para formação de ligações intermoleculares da fração linear, o que acontece com a amilopectina, na qual essa associação é dificultada pelas ramificações. Esse fenômeno é conhecido com retrogradação do amido, e é acelerado pelo congelamento de suas soluções aquosas (BOBIO; BOBIO, 1989).

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

A retrogradação é um processo que ocorre quando as moléculas de amido gelatinizado começam a reassociar-se em uma estrutura ordenada. Nesta fase inicial, duas ou mais cadeias de amido podem formar um ponto de junção simples que depois, pode se desenvolver amplamente em mais regiões ordenadas. Consequentemente, os géis formados não se tornam rígidos com o avanço do resfriamento (retrogradação). No entanto, outros fatores como temperatura, tamanho e concentração dos grânulos e a presença de componentes, tais como lipídeos, pode influenciar o comportamento geral do amido (ATWELL; HOOD; LINEBACK, 1998; CIACCO; CHANG, 1982; JANE, et al, 1999; MUA; JACKSON, 1997). Dependendo da severidade das condições do tratamento térmico (tempo, temperatura, pressão e cisalhamento), teor de umidade e presença de outros constituintes, a fase de separação da amilose e amilopectina pode iniciar ainda durante o processamento, resultando num composto heterogêneo (produto e estrutura) (MATSUGUMA, 2006).

A amilopectina é responsável pelas mudanças estruturais e reológicas na pasta de amido em períodos mais longos. A quantidade de água no gel e a temperatura de estocagem podem afetar a taxa e a extensão da retrogradação. A retrogradação aumenta com a elevação da temperatura inicial de aquecimento, dentro do limite da temperatura de gelatinização (LIU; THOMPSON, 1998).

Os grânulos funcionam como absorventes de diversos ingredientes e seu maior grau de funcionalidade é obtido após o rompimento de sua estrutura (RODIS; WASSWEMN, 1993). Para quebrar a estrutura granular é necessário o fornecimento de energia. O tipo e a quantidade de energia, assim como a presença de outros ingredientes, especialmente a água, determina a intensidade do rompimento da estrutura granular. O grau de rompimento de estrutura granular influencia a natureza do produto alimentar final (SASAKI; YASUI; MATSUKI, 2000; WANISKA; GOMES, 1992). O grau e o tamanho

das ramificações, bem como seu relativo modelo de distribuição podem ser úteis para prever o comportamento do amido (FRIEDMAN, 1995; JANE et al, 1999).

O aquecimento de suspensões de amido em excesso de água (> 60%) causa uma transição irreversível denominada gelatinização, que pode ser caracterizada por um endoderma obtida através de calorimetria diferencial de varredura (DSC), pela perda da birrefringência, observada usando-se microscopia de luz polarizada (perda da cruz de malta) e pelo desaparecimento da cristalinidade evidenciada pela difração de raio X (GARCIA et al, 1997; MESTRES, 1996). O inchamento dos grânulos e a concomitante solubilização da amilose e amilopectina induzem a gradual perda da integridade granular com a geração de uma pasta viscosa (LEACH et al, 1959). Mas, uma vez resfriado, ou ainda, congelado, os polímeros de amido nativo se reagrupam, liberando água e danificando o gel formado.

Garcia et al, (1997), afirmaram que a desorganização dos grânulos de amido pelo tratamento térmico envolve diversos estágios durante o aquecimento e que cada grânulo apresenta sua cinética própria. Em cada grânulo é a região central que se desorganiza primeiro, sendo, portanto a mais sensível ao aquecimento. A rápida desorganização dessa região deve-se a menos organização da rede interior dos grânulos, o que reforça as indicações da existência de uma camada mais externa resistente a ação das enzimas  $\alpha$ -amilases (PLANCHOT et al, 1995). A fácil difusão de água na região central menos organizada facilita o inchamento dos grânulos. Isto revela que as modificações químicas devem predominar nessas regiões mais internas dos grânulos, que são mais amorfas que as camadas mais externas (GARCIA et al, 1997).

Quando uma suspensão aquosa de amido é aquecida ou submetida a certo nível de energia, as ligações relativamente fracas em áreas amorfas entre as micelas cristalinas se dissociam ocorrendo expansão tangencial e hidratação progressiva para formar, eventualmente, uma rede de moléculas altamente debilitada, mantida unida pelas micelas ainda presentes (ZIEMBA, 1965 apud FRANCO et al, 2002). Nessa condição a expansão dos grânulos torna-se irreversível e a ordem estrutural desaparece. Caso os grânulos continuem a se expandir a amilose é lixiviada para a fase aquosa entre os grânulos (BILIADERIS, 1991). Assim a viscosidade aumenta essencialmente.

Em decorrência da baixa ordem de cristalinidade, a região amorfa hidrata-se inicialmente e é mais lábil ao tratamento à quente do que a região cristalina. A desestabilidade e expansão da região amorfa durante o aquecimento de uma suspensão de amido facilita a posterior desestabilização da região cristalina por tirar moléculas das mesmas, conforme a temperatura se eleva. Sob baixas temperaturas de aquecimento, próxima à temperatura de início, a gelatinização ocorre primeiramente nas regiões amorfas do grânulo. Sob aquecimento continuado à mesma temperatura, eventualmente todas as regiões amorfas são desestabilizadas e as regiões cristalinas começam a gelatinizar. A extensão deste processo, entretanto, é dependente da temperatura. Com a elevação da temperatura de aquecimento, a extensão de regiões cristalinas que são gelatinizadas também aumenta. Quando a temperatura é suficientemente elevada, ambas as regiões, amorfas e cristalinas, são gelatinizadas. Assim, as regiões amorfas podem ser interpretadas como “promotoras” de gelatinização das regiões cristalinas do grânulo. Durante o processo de desestabilização desenvolve-se uma estrutura mais aberta do grânulo e então os dados da isoterma deveriam representar a gelatinização de regiões mais cristalinas. De um modo geral os grânulos de amido mais resistentes deveriam apresentar uma energia de ativação mais elevada, presumivelmente por causa do grande número de ligações de hidrogênio. Ordens de cristalinidade mais elevadas produzem picos mais agudos no padrão de difração de raio X e temperaturas de gelatinização mais elevadas (LUND, 1981).

Os grânulos de amido são formados por camadas e 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 inchamento do grânulo de amido, influenciado pela associação molecular e pela composição química. É maior em féculas (raízes e tubérculos) que nos amidos de cereais e muito baixa nos amidos com elevado teores de amilose. A separação radical das camadas após tratamento térmico ou ácido mostra que as camadas escuras são degradadas primeiro, pois são amorfas, não-birrefringentes. As regiões amorfas ocorrem tanto na direção radial quanto na direção tangencial (BADENHUIZEN, 1965).

Com o aumento progressivo da temperatura, há rompimento do grânulo, que se transforma em substância gelatinosa, um tanto opalescente á qual se dá o nome de goma

ou pasta de amido. A energia requerida para a ruptura da ordem molecular difere entre os grânulos de amido da mesma fonte botânica e então a gelatinização ocorre em uma faixa de temperatura. Segundo Gough; Pybus (1971), quando o amido é aquecido em água, a gelatinização ocorre a temperaturas acima de 60 °C e a um intervalo de 0,5 a 1,5 °C para cada grânulo. Rickard et al, (1991) complementam que como os grânulos não têm exatamente a mesma temperatura de gelatinização, em uma população de grânulos naturais a transição ocorre a um intervalo de 5 a 15 °C. A faixa de temperatura de gelatinização do amido é uma característica do genótipo da planta na qual o amido é sintetizado e é afetado pelas condições do meio, especialmente a temperatura durante o desenvolvimento do grânulo (ELLIS et al, 1998).

Hoover, (2001) menciona que a transição de organização que ocorre quando se aquecem suspensões de amido tem sido investigada usando-se a técnica analítica DSC - calorimetria diferencial de varredura. Quando aplicada ao amido, a calorimetria diferencial de varredura fornece medidas quantitativas do fluxo de calor associado à gelatinização; picos endotérmicos são indicativos de fusão. Para a detecção das fases de transição nos amidos, os métodos de DSC têm a vantagem de serem independentes da birrefringência dos grânulos. Esta é uma diferença importante quando birrefringência se deve a orientação molecular nas regiões amorfas, ou está ausente devido aos cristais serem pequenos ou casualmente orientados (ZOBEL; STEPHEN, 1995). As mudanças de entalpia observadas por DSC geralmente são relacionadas à transição do tipo ordem e desordem dos cristais presentes em extensos arranjos ordenados internos e em regiões de menor ordem cristalina do grânulo (SIEVERT; POMERANZ, 1990).

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

### 3.4.5 Viscosidade

Todos os polissacarídeos formam soluções viscosas por serem grandes moléculas. A viscosidade de uma solução de polissacarídeos depende da forma e do tamanho de sua molécula e da conformação que adota na solução. Quando estão em solução, os polissacarídeos giram livremente, ocupando um espaço que é conhecido como “volume efetivo”. Se o polissacarídeo é linear, ao girar, por razões de tipo estérico, as moléculas ocupam mais espaço e, por isso, chocam-se umas com as outras, produzindo-se fricção que aumenta a viscosidade e o consumo de energia. Em igualdade de peso molecular, quando o polissacarídeo está ramificado, o volume efetivo diminui e, por isso, em solução, ocupa menos espaço, sendo mais difícil que as moléculas se encontrem e se choquem umas com as outras, de modo que a viscosidade é menor (PEREDA et al, 2005).

Quando calor é aplicado, a transição de uma suspensão de amido em água para pasta é acompanhada por um grande aumento da viscosidade. Alterações de viscosidade também acompanham a formação de gel pelo resfriamento das mesmas (FRANCO et al, 2002). A forma de medida mais tradicional é através do viscoamílografo Brabender, utilizando-se o método proposto por Mazurs et al. (1957), que registra a alteração da viscosidade de um sistema amido-água, sob agitação, em relação à temperatura e tempo (FRANCO et al, 2002).

A viscosidade de pastas de amido, avaliada em viscoamílografo depende de dois fatores: o grau de inchamento dos grânulos e a resistência desses grânulos à dissolução pelo calor ou a fragmentação pela agitação mecânica. Há amidos com alto poder de inchamento como o de batata, mandioca, e os cerosos. Os grânulos desses amidos incham muito quando cozidos em água e as forças de manutenção se tornam frágeis frente a agitação mecânica, o que é revelado pela instabilidade ao cozimento. Amidos ricos em amilose, por outro lado, apresentam grânulos com inchamento limitado; devido à rigidez interna das moléculas lineares fortemente associadas, os grânulos desses amidos não incham o suficiente para formar pastas viscosas quando cozidos em água sob condições normais (SCHOCH; MAYWALD, 1968). As pastas de amido de milho, trigo ou arroz, que contêm teores relativamente elevados de amilose se tornam opacas e formam géis durante o resfriamento. Pastas obtidas de féculas de batata ou de mandioca, por outro

lado, geralmente permanecem mais claras (menos opacas) e, embora ao resfriarem apresentem certo aumento de viscosidade, não chegam a formar géis opacos. No caso de pastas de amido de milho ceroso, as mesmas se comportam como as obtidas de féculas, tendo inclusive menor tendência à retrogradação.

As mudanças de viscosidade em suspensões amiláceas, devido ao intumescimento do grânulo de amido durante o aquecimento são comumente avaliadas em viscoamilógrafos como o Brabender e o Rápido Viscoanalisador (RVA). O primeiro apresenta uma boa habilidade discriminativa no perfil de empastamento, entretanto, o longo tempo de análise, a grande quantidade da amostra requerida, a pequena reprodutibilidade de instrumento para instrumento e o difícil procedimento de calibração são os motivos pelo qual ele vem sendo gradualmente substituído pelo (RVA), que proporciona mensurações equivalentes, usando menor quantidade de amostra e permitindo a avaliação da estabilidade térmica, temperaturas características e estabilidade oxidativa, assim como a interação com outros componentes da fração amilácea (lipídios, proteínas, fósforo, etc.) (FRANCO et al, 2002).

Os grânulos de amidos nativos são insolúveis em água abaixo de sua temperatura de empastamento; geralmente os extraídos de tuberosas apresentam essa temperatura mais baixa que os amidos de cereais. Fatores importantes para definir o uso industrial do amido em alimentos é sua relação com água, temperatura e formação de gel, assim como características viscoelásticas. Amidos que apresentam baixas temperaturas de empastamento são ideais para o uso em alimentos de preparo instantâneo, como macarrões, sopas e algumas sobremesas como pudins; os amidos de cereais como são mais consistentes, opacos, e de viscosidades mais baixas, são usados principalmente na elaboração de sobremesas. Os amidos de tuberosas são mais frágeis, com alta viscosidade e transparência.

O perfil de empastamento de amidos obtidos pelo RVA inclui temperatura de pasta, pico de viscosidade, tempo para atingir este pico, quebra, viscosidade final, e retrogradação (THOMAS; ATWELL, 1999; KARAM, 2003; PERONI, 2003), como descrito abaixo e mostrado na figura 7:

- ✓ Temperatura de pasta: temperatura em °C, calculada com base no tempo de funcionamento do RVA. Temperatura inicial de gelatinização, quando se inicia a curva da viscosidade;
- ✓ Pico de viscosidade: corresponde à viscosidade máxima 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 no ciclo de resfriamento (50°C);
- ✓ Retrogradação ou setback: diferença de viscosidade mínima a 95°C e a viscosidade final.

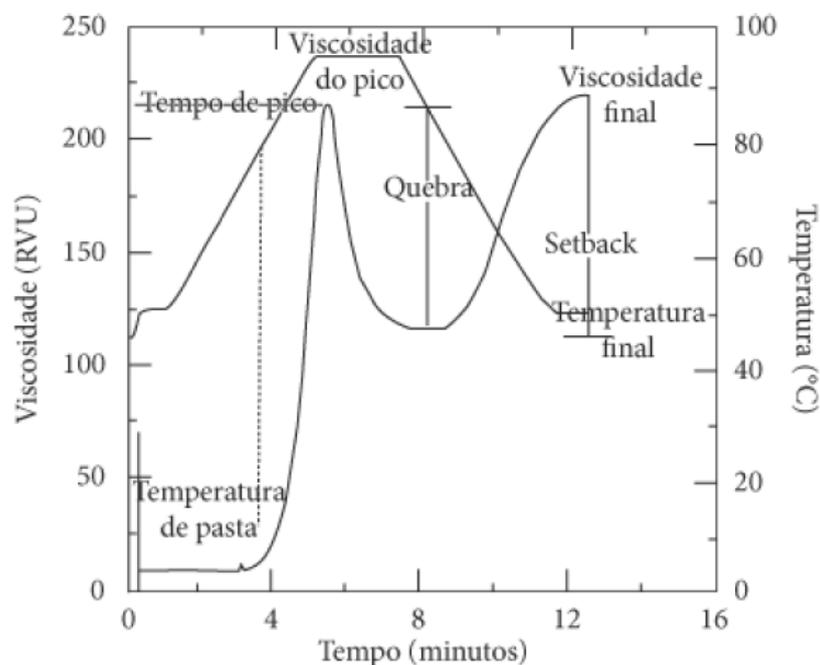


Figura 7 – Curva de viscosidade típica do RVA com os parâmetros comumente avaliados. Fonte: Newport Scientific (1998).

Quando uma dispersão de amido é aquecida (fase inicial de aquecimento), um aumento na viscosidade é registrado no RVA quando os grânulos começam a inchar.

Neste ponto, polímeros com menor peso molecular, particularmente moléculas de amilose, começam a ser lixiviadas dos grânulos. Um pico de viscosidade é obtido durante o empastamento, quando os grânulos, em sua maioria, estão totalmente inchados, havendo também grânulos intactos e o alinhamento molecular dos polímeros solubilizados ainda não ocorreu dentro do campo de atrito do instrumento. Durante a fase de temperatura (95 °C) e agitação constantes os grânulos começam a quebrar, a solubilização dos polímeros continua e o alinhamento molecular ocorre dentro do campo de atrito do instrumento, causando uma diminuição da viscosidade (THOMAS; ATWELL, 1999).

Ao ocorrer resfriamento, alguns polímeros de amilose e amilopectina solubilizados começam a se reassociar-se, formando um precipitado ou gel ocorrendo um aumento na opacidade da pasta. Este processo é chamado retrogradação (WHISTLER; BEMILLER, 1999) e ocorre aumento da viscosidade. Dependendo do tipo de amido (da fonte botânica, ou se é um amido natural ou modificado), do nível de sólidos, do pH e do regime de aquecimento, vários perfis de gelatinização e empastamento podem ser gerados (THOMAS; ATWELL, 1999).

Como já citado no tópico anterior, a retrogradação é basicamente um processo de cristalização das moléculas de amido que ocorre pela forte tendência de formação de ligações 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 no aparecimento de gel (HOOVER, 2001). Com o tempo, este gel formado tem a tendência de liberar água. Esta liberação de água é conhecida como sinérese e é comumente encontrada em alguns produtos com molhos em geral (CEREDA et al, 2001).

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 MATÉRIA-PRIMA

A matéria-prima utilizada no desenvolvimento deste trabalho constituiu de mandioca (*Manihot esculenta*, Crantz) da variedade “Tunhia”, doada pela EMEPA (Empresa Estadual de Pesquisa Agropecuária da Paraíba S.A.), proveniente de plantações existentes do município de Sapé, Estado da Paraíba, Brasil.

### 4.2 MÉTODOS

#### 4.2.1 Extração do amido

A extração do amido de mandioca foi efetuada conforme Loos; Hood; Graham (1981), ilustrada na Figura 8. 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.

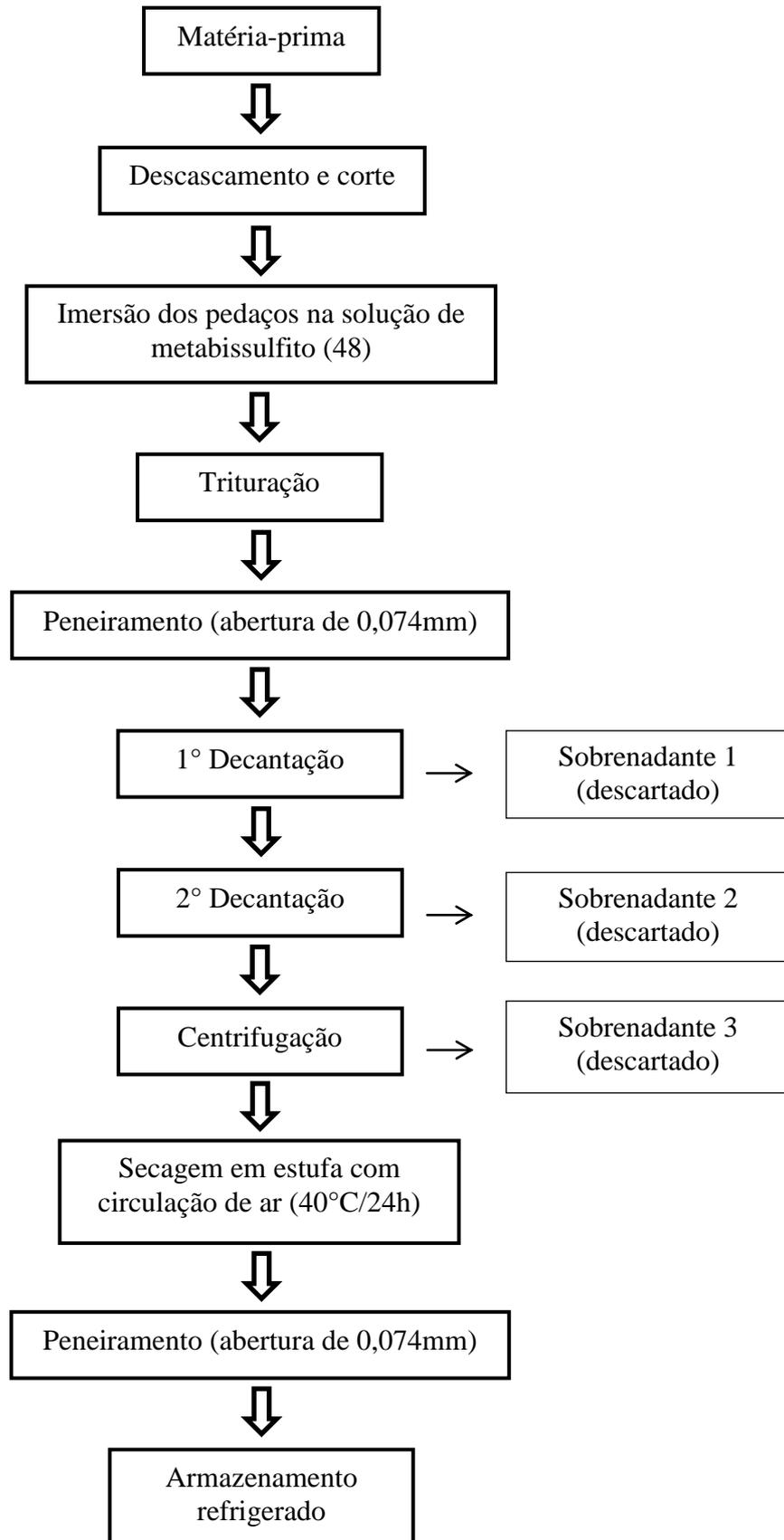


Figura 8 – Fluxograma da extração do amido de mandioca em laboratório.

## 4.2.2 Composição química

O amido nativo (bruto) foi avaliado quanto ao teor de água (perda por dessecação em estufa a 105 °C até peso constante), cinzas (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) e fósforo. O teor de amido foi determinado pela hidrólise ácida do amido a glicose e caracterização desta última pelos reagentes de Fehling A e B, utilizando o azul de metileno com indicador na titulação, calculado em  $\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$ . Os métodos estão descritos nas Normas do Instituto Adolfo Lutz (1985).

Da solução mineral do amido nativo e do inter cruzado foi determinado o fósforo pela metodologia descrita por Ranganna (1991).

## 4.2.3 Modificação do amido

### *4.2.3.1 Hidrolise ácida*

Empregou-se o método utilizado por Lawal; Adebowale (2005). Diluiu-se 100g de amido nativo em 500 ml de ácido clorídrico a 0,15M, agitou-se por 8 horas, mantendo-se a temperatura de 50 °C. Em seguida, a amostra foi filtrada à vácuo em funil de buchner através de papel de filtro comum, lavada quatro vezes com água destilada, e levada para secar por 24 horas a  $30 \pm 2$  °C em estufa com circulação forçada de ar. O amido seco foi peneirado (abertura de 0,074 mm) e conservado sob refrigeração.

#### 4.2.3.2 Succinilação

O método utilizado foi o descrito por Trubiano (1987). Em 100g de amido foram adicionados 500 ml de solução de anidrido succínico a 2%. A suspensão foi agitada vigorosamente em agitador magnético e o pH ajustado para 8,0. Após 6h, o pH foi novamente ajustado para 4,5 com ácido clorídrico 0,5M. A amostra foi filtrada à vácuo em funil de buchner através de papel de filtro comum e então lavada quatro vezes com água destilada, e levada para secar por 48 horas a  $30 \pm 2$  °C em estufa com circulação forçada de ar. O amido seco foi peneirado (abertura de 0,074 mm) e conservado sob refrigeração.

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 de acordo com as equações (1) e (2):

$$\% \text{ Succinil} = \frac{(V_B - V_A) \times 0,1 \times M_A \times 100}{P_A} \quad (1)$$

Onde:  $V_B$  = volume da titulação do branco (ml)

$V_A$  = volume da titulação da amostra (ml)

$M_A$  = molaridade do ácido

$P_A$  = peso da amostra em base seca (g)

$$GS = \frac{162 \times \% \text{ Succinil}}{10000 - (99 \times \% \text{ Succinil})} \quad (2)$$

Onde: 162 = peso molecular de uma unidade de glicose

10000 = 100 x peso molecular do grupo succinil

99 = peso molecular do grupo succinil – 1

#### 4.2.3.3 Acetilação

Utilizou-se o método de Sathe; Salunkhe (1981), onde 100g do amido foram dispersos em 500 ml de água destilada, a suspensão foi agitada em agitador magnético por 20 minutos. O pH foi ajustado para 8,0 usando hidróxido de sódio 1M e 10,2 g de anidrido acético foram adicionados por um período de 1 hora e o pH foi mantido entre 8,0-8,5. A reação ocorreu por 5 min após adição total do anidrido acético. Em seguida, ajustou-se o pH para 4,5, usando ácido clorídrico 0,5 M. A amostra foi filtrada à vácuo em funil de buchner através de papel de filtro comum e então lavada quatro vezes com água destilada, e levada para secar por 48 horas a  $30 \pm 2$  °C em estufa com circulação forçada de ar. O amido seco foi peneirado (abertura de 0,074 mm) e conservado sob refrigeração.

Para o grau de modificação, foram determinados o conteúdo de grupos acetil (expresso como porcentagem em bases secas) e o grau de substituição conforme Smith (1967). Cinco gramas do amido acetilado foram dispersos 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 minutos e em seguida 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 de grupos acetil e do grau de substituição foram utilizadas as equações (3) e (4):

$$\% \text{ Acetil} = \frac{(V_B - V_A) \times M_A \times 0,043 \times 100}{P_A} \quad (3)$$

Onde:  $V_B$  = volume da titulação do branco (ml)

$V_A$  = volume da titulação da amostra (ml)

$M_A$  = molaridade do ácido

$P_A$  = peso da amostra em base seca (g)

$$GS = \frac{162 \times \% \text{ Acetil}}{4300 - (42 \times \% \text{ Acetil})} \quad (4)$$

Onde: 162 = peso molecular de uma unidade de glicose

#### 4.2.3.4 Intercruzamento

Adicionou-se em 140ml de água, 100g de amido, 10g de sulfato de sódio e 12g de uma mistura (99:1) de trimetafosfato de sódio (STMP) e tripolifosfato de sódio (STPP). O pH foi ajustado para 11,5 por adição de NaOH 1M e a suspensão foi submetida a agitação por três horas a 45°C. Após esse período ajustou-se o pH para 6,5 por adição de HCl 1M. A amostra foi filtrada à vácuo em funil de buchner através de papel de filtro comum e então lavada quatro vezes com água destilada, e levada para secar por 24 horas a  $40 \pm 2$  °C em estufa com circulação forçada de ar (WOO; SEIB, 2002). O amido seco foi peneirado (abertura de 0,074 mm) e conservado sob refrigeração.

O teor de fósforo no amido nativo e nos modificados foi quantificado de acordo com a técnica descrita por Ranganna (1991). O grau de substituição (GS) dos amidos modificados foi determinado conforme Paschall (1964), por meio da equação (5):

$$GS = \frac{162 \times \% \text{ fósforo}}{(3100 - 102 \times \% \text{ fósforo})} \quad (5)$$

Onde: 162 = peso molecular de uma unidade de glicose

3100 e 102 = são constantes

#### 4.2.3.5 Modificações combinadas

Para a obtenção dos amidos com modificações combinadas foram utilizadas as metodologias citadas acima. Primeiramente foram tratados com ácido, para posterior succinilação (hidrolisado-succinilado), acetilação (hidrolisado-acetilado) e intercruzamento (hidrolisado-intercruzado).

#### 4.2.4 Microscopia dos grânulos (estrutura granular – forma e tamanho)

Para a análise da forma e tamanho dos grânulos dos amidos nativo, modificados e modificados combinados, utilizou-se o microscópio óptico de luz Anxiovert 25 – Zeiss equipado com captura de imagem e um computador padrão Windows, com melhor visualização na objetiva de 40x. O tamanho foi determinado a partir da medição do diâmetro maior dos grânulos.

Três lâminas para cada amostra foram preparadas com duas gotas de suspensão de 100 mg de amido em 5 ml de solução 1:1 de glicerina/água e cobertas por uma lamínula. De cada lâmina foram tomadas medidas de 100 grânulos (YONEMOTO; CALORI-DOMINGUES; FRANCO, 2007). O uso da glicerina dificulta a absorção de água pelos grânulos de amido que poderiam inchar e apresentar diâmetros maiores que os reais.

#### 4.2.5 Propriedades do amido

##### 4.2.5.1 Poder de inchamento e solubilidade

O poder de inchamento e a solubilidade dos amidos foram determinados de acordo com o método descrito por Leach; Mccowen; 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 levada ao banho por 30 minutos a temperaturas de 55 a 95 °C. Em seguida, os tubos foram retirados do banho, fechados e centrifugados por 15 minutos a 1000 g. Uma alíquota de 5 ml foi retirada do sobrenadante e seca em estufa a 105 °C por 24 horas, para determinação da massa de amido solubilizado. Os tubos, previamente tarados, contendo os grânulos de amido intumescidos foram pesados para determinar o poder de inchamento. A solubilidade foi calculada pela relação da massa solúvel e a massa inicial de amido, expressa em  $\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$  em base seca, enquanto o poder de inchamento foi obtido pela relação da massa final intumescida pela massa inicial de amido.

#### 4.2.5.2 Capacidade de absorção de água e óleo

O método de Beuchat (1977) foi utilizado para determinar a capacidade de absorção da água e do óleo do amido. 10 ml de água (destilada) ou do óleo (óleo de soja Soya, Bunge – Indústria Brasileira) foram adicionados 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 1000 g. As paredes externas dos tubos foram secas e estes pesados. A massa da água ou do óleo absorvidos é expressa em  $\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$  de amido em base seca de acordo com a equação (6):

$$\text{CA} = (\text{peso do tubo após centrifugação}) - (\text{peso do tubo} + \text{amostra seca}) \times 100 \quad (6)$$

#### 4.2.5.3 Claridade da pasta

Foi determinada por transmitância (%T), como descrito por Craig et al, (1989). Suspensões de amido (1%) em 10ml de água foram aquecidas durante 30 minutos, em banho com água fervente com agitação de 30 segundos a cada 5 minutos, sendo então

agitadas e resfriadas à temperatura ambiente. A transmitância foi determinada a 650nm utilizando um espectrofotômetro (marca Coleman 33D).

#### *4.2.5.4 Propriedades de pasta*

As características viscoamilográficas foram determinadas com o analisador rápido de viscosidade (RVA – Rapid Visco Analyser), série 4, da Newport Scientific Pty Ltd. Utilizando programa Thermocline for Windows versão 2.3, segundo a metodologia n° 162 proposta pelo ICC (International Association for Cereal Science and Technology – ICC, 1995), utilizando o perfil Standard1, onde a rotação inicial foi de 960 rpm durante 00:00:10 e 160 durante o restante do teste. De 00:00:00 a 00:01:00 a temperatura foi de 50°C, aos 00:04:45 chegou aos 95°C, permanecendo constante até 00:07:15 e decrescendo até os 50°C aos 00:13:00. A concentração de sólidos de cada amostra foi corrigida com base nos valores de porcentagem de umidade das mesmas; a relação é de 3,5g da amostra para 14% de umidade, em 25ml de água. Foram avaliados os seguintes parâmetros: pico de viscosidade ou viscosidade máxima, quebra, viscosidade final, retrogradação e temperatura de pasta (°C). As mudanças de viscosidades aparentes registradas nos amilogramas apresentaram unidades arbitrárias RVU, e os resultados foram expressos em tabela em cP ou mPa s e RVU.

### 4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Aos dados da composição centesimal, e às propriedades do amido aplicou-se a estatística descritiva com observação das médias e desvio padrão de três repetições. Além disso, às propriedades do amido aplicou-se a análise de variância (ANOVA) e o teste de Tukey ao nível de 5% de significância para comparação entre as médias que foram obtidas. As análises foram realizadas pelo programa estatístico SPSS Statistics 17.0.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AMIDO NATIVO DE MANDIOCA

Os grânulos de amido além das moléculas de amilose e amilopectina possuem constituintes minoritários não amiláceos, particularmente lipídios, proteínas e resíduo mineral. Na tabela 1 encontram-se os resultados de composição química do amido extraído da mandioca (*Manihot esculenta*, Crantz).

Tabela 1 – Composição química do amido nativo de mandioca.

<b>Constituintes (%)</b>	<b>Amido nativo</b>
Amido	84,07 ± 0,39
Teor de água	9,66 ± 0,08
Resíduo mineral	0,17 ± 0,03
Lipídeos	0,18 ± 0,02
Proteínas	0,18 ± 0,001
Fósforo	0,0082 ± 0,03
Outros (por diferença)	5,73

Cada valor representa a média e o desvio padrão de três repetições.

O amido é o componente mais abundante da mandioca e possui teores baixos de impurezas (lipídeos, proteínas, cinzas, fibra), que normalmente são encontradas em amido de outras fontes (ELLIS et al, 1998; MOORTHY, 2002), a quantidade destes constituintes no amido depende da composição da planta e do método de extração e purificação (PERONI, 2003).

Os resultados obtidos no presente estudo são alto teor de amido (84,07%) e baixos teores de resíduo mineral (0,17%), lipídeos (0,18%) e proteínas (0,18%), revelando a facilidade com que o amido pode ser extraído e purificado, sendo considerado de ótima qualidade. Segundo Moorthy; Rickard; Blanshard (1994) e Moorthy; Wenham; Blanshard (1996) o amido possui 0,10-0,15% de fibra, 0,11-0,22% de lipídeos e de acordo com Rickard; Asaoka; Blanshard (1991) possui 0,007-0,012% de fósforo. É importante que a matéria-prima apresente baixos constituintes menores e um alto teor de amido, características essas que podem ser encontradas em raízes tuberosas, como a mandioca (FRANCO et al, 2002).

Mestres (1996) também observou que os amidos de raízes tuberosas apresentam em média baixos valores de lipídeos (em torno de 0,1%), o que faz destes amidos os mais neutros e menos sujeitos a complexações. Não acontecendo com os amidos de cereais, onde parte dos lipídeos permanecem, sendo responsáveis pela fixação da cor, desenvolvimento de aromas e complexações, pois não podem ser retirados com muita facilidade por consequência da extração.

Leonel; Garcia; Reis (2004) estudando as características físico-químicas, microscópicas e propriedades de expansão após modificação de amidos de algumas tuberosas amiláceas, verificaram no amido de mandioca teores de resíduo mineral (0,17%), lipídeos (0,16%) e proteínas (0,23%). Os valores de proteína mostram um perfil superior aos dos encontrados no presente trabalho, mas semelhantes foram os teores de resíduo mineral e lipídeos. Israkarn, Hongsprabhas, Hongsprabhas (2007), encontraram para amido de mandioca 0,16% de proteína, 0,02% de lipídeos e 0,19% de resíduo mineral.

## 5.2 MICROSCOPIA DOS GRÂNULOS (ESTRUTURA GRANULAR – FORMA E TAMANHO)

A Figura 9 ilustra as micrografias dos grânulos dos amidos de mandioca nativo, modificados e modificados combinados, analisados a partir da microscopia óptica sob luz normal.

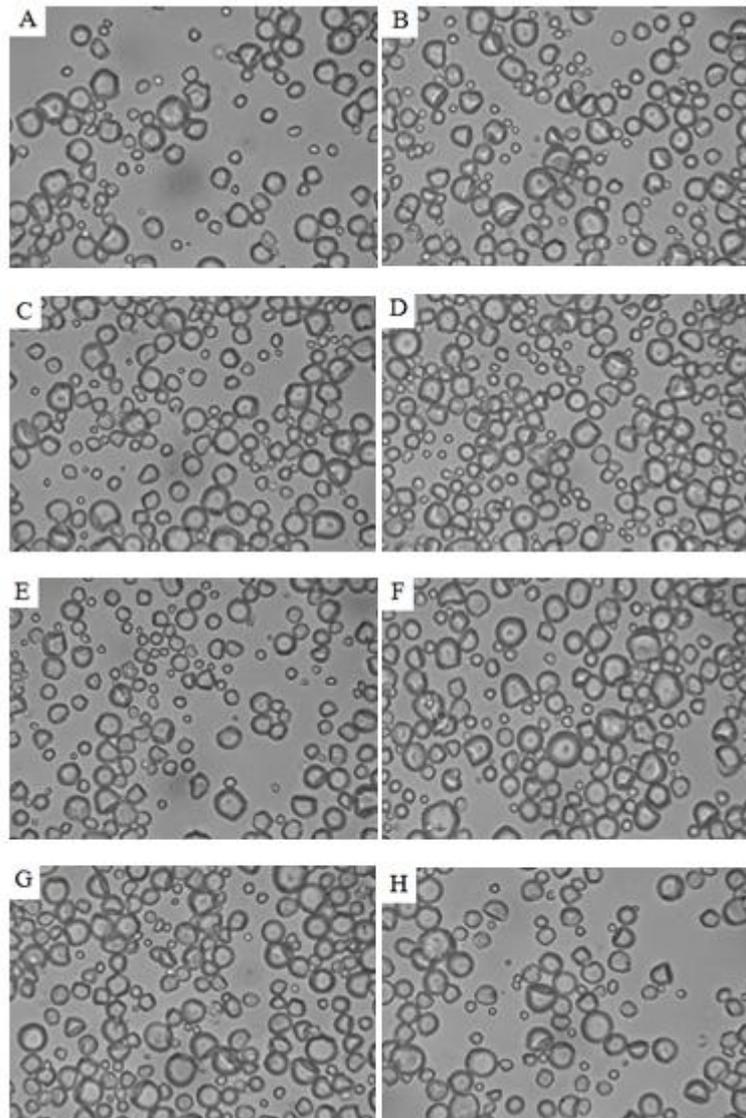


Figura 9 – Micrografias dos grânulos de amido de mandioca nativo, modificados e modificados combinados observados em microscópio óptico (aumento de 40x): A) amido nativo, B) amido hidrolisado, C) amido succinilado, D) amido acetilado, E) amido inter cruzado, F) amido hidrolisado-succinilado, G) amido hidrolisado-acetilado, H) amido hidrolisado-inter cruzado.

A observação dos grânulos mostrou formatos circulares e alguns côncavo-convexos. O tamanho médio dos grânulos grandes e pequenos, determinado a partir do maior diâmetro dos grânulos, foi de 18 $\mu$ m e 7 $\mu$ m respectivamente, sendo que a maioria dos grânulos apresentou tamanho igual a 15 $\mu$ m, caracterizando assim como grânulos médios (valores entre 10 e 25  $\mu$ m), de acordo com a classificação de Lindeboom; Chang; Tyler (2004). E em relação às modificações químicas, não foi possível observar diferença entre os grânulos após a hidrólise ácida, succinilação, acetilação, intercrossamento das ligações e a combinação destas.

Leonel (2007) analisando a forma e o tamanho de grânulos de amido nativo de mandioca também verificou grânulos circulares e alguns côncavo-convexos e em relação ao tamanho encontrou predomínio de grânulos com diâmetro maior entre 15 e 20 $\mu$ m. Pesquisando amido de mandioca de diferentes cultivares, tempo e condições de cultivo, Sriroth et al (1999), encontraram para todas as cultivares estudadas o tamanho médio dos grânulos de 15 $\mu$ m, variando de 8 a 22 $\mu$ m. Já Anggraini et al (2009), caracterizaram amido de mandioca de sete genótipos e encontraram granulometria média de 7,7 a 10,8 $\mu$ m.

As formas encontradas para o amido de mandioca são redonda, oval, truncada, poligonal e cilíndrica (RICKARD et al, 1991) com tamanho variáveis de 3 a 32 $\mu$ m (DEFLOOR et al, 1998). As diferenças no tamanho médio dos grânulos encontrados por diversos autores podem ser devido ao uso de plantas de diferentes variedades, idades ou épocas de colheita, ou ainda, decorrer de diferentes metodologias de mensuração do tamanho, ou do método de isolamento do amido.

Singh et al (2011) isolaram amido de sorgo, acetilaram, hidrolisaram e combinaram essas duas modificações, e reportaram que as micrografias não indicaram mudança dos grânulos em nenhum dos amidos modificados. Em estudos anteriores feitos por Sodhi; Singh (2005) e Singh; Kaur; Singh (2004) também não encontraram nenhum efeito significativo da acetilação em amidos de arroz, milho e batata. Jeong; Bae; Oh, (1993) e Gonzalez; Perez (2002), acetilaram amidos de diferentes variedades de arroz e notaram uma alteração na estrutura granular após modificação utilizando microscópio eletrônico de varredura.

### 5.3 GRAU DE MODIFICAÇÃO DOS AMIDOS MODIFICADOS E MODIFICADOS COMBINADOS

Na tabela 2 encontram-se os resultados dos graus de modificação e porcentagem de grupos substituintes e resíduos de fósforo dos amidos succinilado, hidrolisado-succinilado, acetilado, hidrolisado-acetilado, intercruzado e hidrolisado intercruzado.

Tabela 2 – Grau de substituição e porcentagem dos grupos succinil, acetil e resíduo de fósforo dos amidos modificados e modificados combinados.

<b>Amostras</b>	<b>Grau de substituição (GS)</b>	<b>% Grupos succinil</b>	<b>% Grupos acetil</b>	<b>% Fósforo</b>
Succinilado	0,008	0,50	-	-
Hidrolisado-succinilado	0,002	0,13	-	-
Acetilado	0,075	-	1,94	-
Hidrolisado-acetilado	0,069	-	1,79	-
Intercruzado	0,004	-	-	0,08
Hidrolisado-intercruzado	0,005	-	-	0,09

O autor Wurzburg (1989) classifica os amidos com alto GS variando de 2 a 3, já para os amidos com GS intermediário entre 0,3 a 1, e os derivados com GS baixo entre 0,01 a 0,2. Bhandari; Singhal (2002c) afirmam que normalmente amidos com baixo grau

de substituição são mais requeridos para utilização na indústria alimentícia, como é o caso de todos os amidos modificados no presente estudo, que de acordo com essa classificação podem ser considerados amidos com baixo grau de modificação.

### 5.3.1 Grau de modificação do amido succinilado e hidrolisado-succinilado

Como exposto na Tabela 2, os graus de substituição e as porcentagens de grupos succinil determinados nos amidos de mandioca succinilado (com anidrido succínico a 2% durante seis horas) e hidrolisado-succinilado (também com ácido clorídrico 0,15M por oito horas), foram GS de 0,008 e 0,002 e 0,50 e 0,13% de grupo succinil respectivamente. Na Tabela 3 encontram-se os resultados do grau de substituição (GS) e da porcentagem de grupos succinil obtidos nesta e em outras pesquisas.

Tabela 3 - Grau de substituição (GS) e porcentagem de grupos succinil (% succinil) do amido de mandioca succinilado e hidrolisado-succinilado e de amidos de outras fontes.

<b>Amido succinilado</b>	<b>Amido hidrolisado-succinilado</b>	<b>GS</b>	<b>% Succinil</b>	<b>Autor (es)</b>
Mandioca	-	0,008	0,50	Pesquisa própria
Mandioca	-	0,001-0,022	0,08-1,36	Jyothi et al (2005a)
Mandioca	-	0,004-0,051	-	Jyothi et al (2005b)
Milho híbrido	-	0,04 e 0,11	3 e 6,15	Lawal (2005)
Milho	-	0,017	-	Song et al (2010)
Batata	-	0,026	-	Lee et al (2009)
-	Mandioca	0,002	0,13	Pesquisa própria
-	Milho	0,016 e 0,015	-	Song et al (2010)

Lawal (2005) succinilou amido de milho híbrido com solução de anidrido succínico na concentração de 2 e 3% e obteve amidos succinilados com graus de substituição de 0,04 e 0,11 com 3 e 6,15% de grupos succinil respectivamente. Song et al (2010), modificaram amido de milho com solução a 3% de anidrido octenil-succínico durante quatro horas mantendo-se o pH em 8,5, e obtiveram GS de 0,017. Estes autores ainda succinilaram, nas mesmas condições, amido de milho hidrolisado (com ácido clorídrico a 0,5M a 30°C por três e seis horas), e encontraram GS de 0,016 e 0,015 respectivamente. Em amido de batata succinilado em solução de anidrido succinico a 2,5%, Lee et al (2009) conseguiram um GS de 0,026. Todos esses autores encontraram valores de GS e % de grupos succinil superiores ao do presente estudo.

Jyothi et al (2005a), succinilaram amido de mandioca em quinze tratamentos, variando a quantidade do anidrido succínico na solução, o pH, e o tempo de reação, e verificaram que esses parâmetros influenciaram significativamente na modificação do amido. Os valores encontrados para o grau de modificação variaram de 0,001-0,022 e para a porcentagem de grupos succinil de 0,08-1,36%, onde os mais elevados foram conseguidos quando o amido foi tratado em solução a 3% de anidrido succínico em pH variando de 9,0-9,5 durante uma hora de reação. Os resultados por eles encontrados mais próximos aos dessa pesquisa, foram GS igual a 0,007 e porcentagem de grupos succinil de 0,42, utilizando concentração de anidrido succínico a 4% em pH mantido entre 8,0-8,5 durante três horas de reação. Eles ainda afirmaram que amido succinilado é um bom agente espessante, podendo ser aplicado na fabricação de embutidos e também em alimentos que requerem transparência como geleias e frutas em pasta, pois perceberam aumento no inchamento dos grânulos, na viscosidade e na claridade da pasta. Resultados semelhantes para GS e porcentagem de grupos succinil também foram encontrados por Olaynka; Olu-Owolabi; Adebowale (2011) quando succinilaram amido de sorgo.

Amidos de mandioca succinilados com o auxílio de microondas foram estudados por Jyothi et al (2005b), onde em vinte e sete ensaios variaram a concentração da solução de anidrido succínico, a temperatura e a duração da reação em minutos e comprovaram que esses fatores afetam a succinilação. Verificaram que os GS oscilaram entre 0,004 e 0,051. Betancur et al (2002) também concluíram que a concentração do reagente influenciou significativamente na succinilação do amido de feijão, e além disso o pH da reação.

### 5.3.2 Grau de modificação do amido acetilado e hidrolisado-acetilado

Adicionando-se ao amido de mandioca nativo e hidrolisado 10,2% de anidrido acético, obteve-se um GS de 0,075 e 1,94% de grupos acetil no amido acetilado e GS igual a 0,069 e 1,79% de grupos acetil no amido hidrolisado-acetilado. Na Tabela 4 encontram-se os resultados do grau de substituição (GS) e da porcentagem de grupos acetil obtidos nesta e em outras pesquisas.

Tabela 4 - Grau de substituição (GS) e porcentagem de grupos acetil (% acetil) do amido de mandioca acetilado e hidrolisado-acetilado e de amidos de outras fontes.

<b>Amido acetilado</b>	<b>Amido hidrolisado-acetilado</b>	<b>GS</b>	<b>% Acetil</b>	<b>Autor (es)</b>
Mandioca	-	0,075	1,94	Pesquisa própria
Milho híbrido	-	0,03 e 0,04	0,79 e 1,05	Lawal (2004a)
Milho	-	0,85;1,78;2,89	-	Chi et al (2008)
Milho	-	0,104	-	Singh; Kaur; Singh (2004)
Batata	-	0,115; 0,120; 0,134 e 0,154	-	Singh; Kaur; Singh (2004)
Batata doce	-	0,123	3,15	Lee; Yoo (2009)
Mandioca	-	0,020 e 0,046	-	Tran; Piyachomkwan; Sriroth (2007)
Mandioca	-	0,064 e 0,125	-	Osundahunsi; Mueller (2011)
Sorgo	-	0,134	3,43	Singh et al (2011)
Arroz	-	0,087-0,144	2,26-3,68	Sodhi; Singh (2005)
-	Mandioca	0,069	1,79	Pesquisa própria
-	Sorgo	0,120-0,130	3,08-3,33	Sodhi; Singh (2005)

Lawal (2004a) acetilando amido de milho híbrido com 10 e 15 % de anidrido acético, obteve GS de 0,03 e 0,04 com 0,79 e 1,05% de grupos acetil respectivamente. Esse autor relata que em trabalhos anteriores as variações em graus de substituição foram atingidas por diferentes tempos de reação e quantidade de catalisador. Hung; Morita

(2005) estudaram os efeitos da acetilação e /ou ligações cruzadas nos grânulos do amido de trigo e verificaram que o conteúdo de grupos acetil e o GS nos grânulos grandes foi ligeiramente maior (1,12 % e 0,043) do que nos pequenos grânulos (1,03% e 0,039). Em contraste, após a ligação cruzada e posterior acetilação, o conteúdo de grupos acetil e do GS nos grânulos grandes foi menor (1,61% e 0,062) que nos pequenos (1,73% e 0,066). Afirmaram então, que a presença de ligações cruzadas nos grânulos grandes inibiu a reação com o anidrido acético e reconheceram que há a necessidade de mais estudos para o entendimento desse fenômeno. Já os autores Tran; Piyachomkwan; Sriroth (2007) analisando amidos de mandioca acetilados e cruzando ligações posteriormente verificaram que não houve acréscimo nos graus de substituição comparando com os amidos acetilados da mesma fonte.

Diferentes graus de substituição (0,85; 1,78 e 2,89) foram alcançados por Chi et al (2008) acetilando amido de milho com anidrido acético na presença de ácido acético variando a temperatura nas reações (50, 65 e 75°C). Singh; Kaur; Singh (2004) verificaram que nas mesmas condições experimentais menor valor de GS (0,104) foi encontrado no amido acetilado de milho em comparação com o de quatro diferentes cultivares de batata (0,115; 0,120; 0,134; 0,154). O amido de milho tem uma estrutura mais rígida e alto teor lipídico, dificultando a ação do anidrido acético. Assim, os autores entenderam que as mudanças no amido acetilado dependem da fonte de extração tanto como da morfologia dos grânulos.

Sanchez-Rivera et al (2010) acetilaram amido de banana e milho utilizando aquecimento por microondas variando concentração de catalizador na reação. Os valores próximos ao do amido de mandioca foram encontrados por eles no amido de milho com baixa quantidade de catalisador, efeito contrário no amido de banana, onde à medida que aumentava a quantidade do catalisador, o acréscimo do GS e da porcentagem do acetil, não foi tão expressivo. Estes resultados concordaram com os encontrados por Guerra-DellaValle; Bello-Pérez (2008), onde o amido de banana apresentou maior resistência a essa modificação química, fazendo com que os pesquisadores chegassem à conclusão que diversos fatores como teor de amilose, distribuição e tamanho dos grânulos e a presença de outros componentes podem afetar a introdução dos grupos acetil. Menores aumentos também foram relatados por Mirmoghtadaie; Kadivar; Shahedi, (2009) nas mesmas condições em amido de aveia acetilado.

Lee; Yoo (2009), acetilaram amido de batata doce com 8% de anidrido acético e conseguiram valores maiores de porcentagem de grupos acetil e GS comparados com a presente pesquisa (3,15% e 0,123). Já Tran; Piyachomkwan; Sriroth (2007) conseguiram valores inferiores de GS (0,020 e 0,046) para amidos de mandioca.

Acetilando amidos de duas cultivares de mandioca, Osundahunsi; Mueller (2011) verificaram que houve acréscimo nos GS e nos conteúdos de acetil à medida que a concentração do anidrido acético aumentava em ambas cultivares. No entanto, esses parâmetros foram diferentes para cada uma delas, como por exemplo, na adição de 3,5% de anidrido acético os GS foram 0,064 e 0,125. Portanto concluíram que essas variações se deram por conta da diferença dos cultivares. Buchholz; Dorn; Thomas (1996) e Sathe; Salunkhhe (1981), em seus estudos já haviam feito esse relato.

Singh et al (2011) isolaram amido de sorgo, acetilaram com 8% de anidrido acético e também após acetilação hidrolisaram com diferentes concentrações de ácido clorídrico. O GS e o percentual de grupos acetil para o amido acetilado foi de 0,134 e 3,43%. Para o amido acetilado-hidrolisado, os autores perceberam que os GS e as quantidades de grupos acetil diminuiriam significativamente (0,120-0,130 e 3,08-3,33% respectivamente) com o aumento da concentração do ácido utilizado (0,1; 0,5 e 1M). Sodhi; Singh (2005) reportaram percentual de acetilação e GS entre 2,26-3,68% e 0,087-0,144 respectivamente para amido acetilado de arroz preparado com 6% de anidrido acético. Gunaratne; Corke (2007) encontraram GS variando entre 0,123-0,136; 0,144-0,127 e 0,119-0,128 para amidos de trigo, batata e milho respectivamente, acetilados-hidrolisados nas mesmas condições. A diferença dos GS entre amidos de diversas fontes botânicas pode ser atribuída à distinta suscetibilidade de amidos a hidrólise ácida que influencia o número de locais disponíveis para a substituição dos grupos hidroxilas. A introdução dos grupos acetil pode também depender da estrutura granular do amido (SINGH; KAUR; SINGH, 2004).

Cavallini; Franco (2010), afirmam que diferentes graus de modificação do amido fornecem propriedades específicas desejadas. Amidos com baixo GS (0,01-0,2) são amplamente utilizados na indústria de alimentos na formação de filmes, como espessantes e estabilizantes (CHI et al, 2008; ELOMAA et al, 2004); além disso possuem uma baixa temperatura de gelatinização, aumento da solubilidade e estabilidade frente ao armazenamento (WANG; WANG, 2003; YADAV, 2007).

### 5.3.3 Grau de modificação do amido inter cruzado e hidrolisado-inter cruzado

As ligações do amido de mandioca nativo e do hidrolisado foram inter cruzadas utilizando 12% de uma mistura (99:1) de STMP e STPP onde para o amido inter cruzado conseguiu-se GS 0,004 e 0,08 % de fósforo e para o amido hidrolisado-inter cruzado GS 0,005 e 0,09% de fósforo. Na Tabela 5 encontram-se os resultados do grau de substituição (GS) e da porcentagem de fósforo obtidos nesta e em outras pesquisas.

Tabela 5 - Grau de substituição (GS) e porcentagem de fósforo (% fósforo) do amido de mandioca inter cruzado e hidrolisado-inter cruzado e de amidos de outras fontes.

<b>Amido inter cruzado</b>	<b>Amido hidrolisado-inter cruzado</b>	<b>GS</b>	<b>% Fósforo</b>	<b>Autor (es)</b>
Mandioca	-	0,004	0,08	Pesquisa própria
Trigo	-	-	0,03	Woo; Seib (2002)
Banana	-	0,09	0,2	Carmona-Garcia et al (2009)
Milho	-	0,005	0,10	Batista; Silva; Liberato (2010)
Trigo	-	0,011	0,20	Batista; Silva; Liberato (2010)
-	Mandioca	0,005	0,09	Pesquisa própria

Para amido de trigo inter cruzado nas mesmas condições do presente estudo, Woo; Seib (2002) reportaram um valor mais baixo de fósforo residual (0,03%). Carmona-Garcia et al (2009) também nas mesmas condições modificaram amido de banana e conseguiram um valor de GS 0,09 e 0,2% de fósforo. Amidos de milho com ligações cruzadas, analisados por Koo; Lee; Lee (2010), foram obtidos com diferentes concentrações (5; 10 e 12%) da mistura (99:1) de STMP e STPP, onde perceberam que houve um incremento no grau de ligações cruzadas a medida em que as concentrações dos reagentes eram aumentadas.

Hung; Morita (2005) estudaram os efeitos das ligações cruzadas nos grânulos do amido de trigo e verificaram que amidos com pequenos grânulos nativos e modificados apresentaram maior teor de fósforo do que os amidos com grânulos maiores (0,003 e 0,002 respectivamente), e o aumento da concentração dos reagentes levaram a um aumento no teor de fósforo dos amidos modificados. No entanto, os níveis de substituição nos amidos modificados não foram significativamente diferentes entre amidos com grânulos grandes e pequenos.

Utilizando epícloridrina (EPI) e testando dois tipos de catalisadores na modificação de amido de mandioca, Jyothi; Moorthy; Rajasekharan (2006) concluíram que em níveis baixos de EPI o grau de ligações cruzadas foi detectado com apenas um dos catalisadores pelo método utilizado. No entanto um aumento na quantidade de EPI resultou em maior grau de ligações cruzadas em todas as situações.

Batista; Silva; Liberato (2010) inter cruzaram amido de milho e trigo utilizando diferentes concentrações (2,5; 5; 10 e 15%) de tripolifosfato de sódio, onde a 10% do reagente foi conseguido GS 0,005 e 0,10% de fósforo para amido de milho e GS 0,011 e 0,20% de fósforo para o amido de trigo. Em todas as concentrações observaram maiores valores para o amido de trigo e afirmaram que provavelmente por uma maior afinidade deste amido com o reagente, pela diferença no teor de amilose e pela distribuição dos grupos fosfato entre amilose e amilopectina entre os amidos das duas fontes.

A modificação por ligações cruzadas pode ser interferida por diversos fatores, como a fonte do amido, o reagente utilizado e concentração, o pH do meio, o tempo e a temperatura da reação (CHUNG; WOO; LIM, 2004), assim, pode-se justificar os diferentes valores de GS e porcentagem de fósforo residual nesta pesquisa em comparação com os estudos citados de distintos autores.

## 5.4 PROPRIEDADES DO AMIDO

### 5.4.1 Poder de inchamento e solubilidade

Os valores do poder de inchamento e da solubilidade dos amidos nativo e modificados estão representados nas Figuras 10 e 11, construídas a partir de dados contidos nos apêndices A e B, respectivamente.

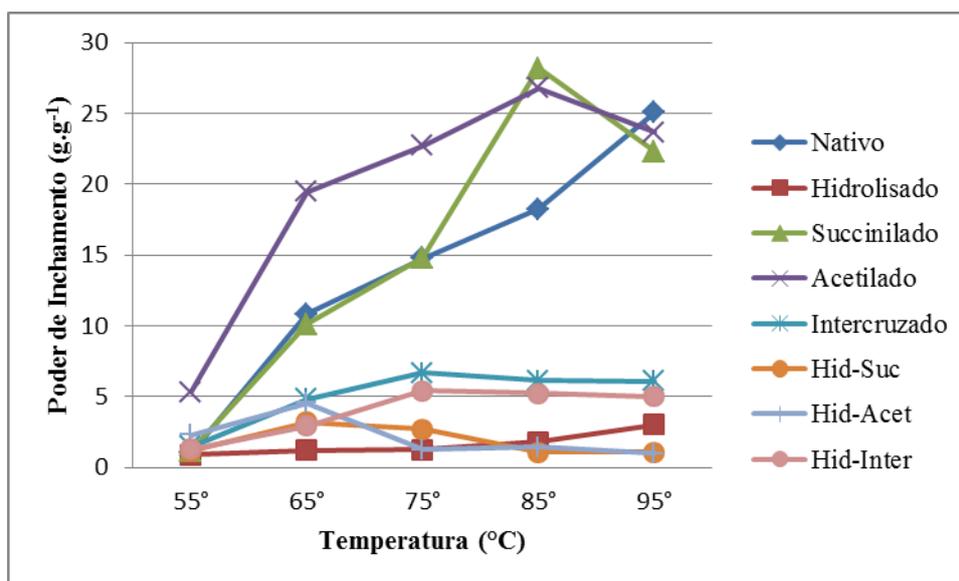


Figura 10 - Poder de Inchamento (g.g<sup>-1</sup>) dos amidos de mandioca nativo, modificados e modificados combinados.

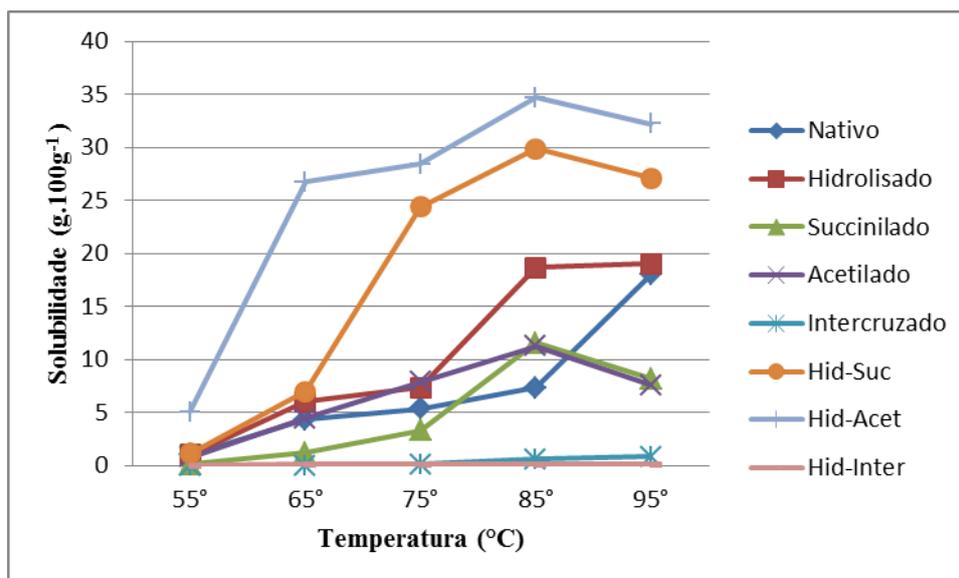


Figura 11 - Solubilidade (g.100g<sup>-1</sup>) dos amidos de mandioca nativo, modificados e modificados combinados.

Os amidos nativo e hidrolisado obtiveram melhor inchamento a 95°C, cujos resultados foram 25,07 e 3,02g.g<sup>-1</sup> respectivamente. Já o succinilado e o acetilado não diferiram significativamente nos seus valores máximos de inchamento a temperatura de 85°C e obtiveram os maiores valores (28,20 e 26,79g.g<sup>-1</sup>). Para os amidos inter cruzado e hidrolisado-inter cruzado a temperatura de 75°C foi a que favoreceu os melhores valores de inchamento (6,68 e 5,41g.g<sup>-1</sup>), e com valores estatisticamente iguais (3,18 e 4,55g.g<sup>-1</sup>) o hidrolisado-succinilado e o hidrolisado-acetilado obtiveram melhor inchaço dos seus grânulos a temperatura de 65°C. Os amidos com modificação combinada conseguiram os máximos valores de inchamento em temperaturas mais baixas (65 e 75°C), porém menos expressivos quando comparados com as outras combinações, com exceção do hidrolisado que também obteve pequenos valores de poder de inchamento, inclusive em todas as temperaturas, precedido do inter cruzado.

A solubilidade foi maior nos amidos hidrolisado-acetilado e hidrolisado-succinilado (34,70; 29,87g.100g<sup>-1</sup> respectivamente), coincidindo a melhor temperatura (85°C) com o amido hidrolisado, succinilado e acetilado (18,70; 11,60 e 11,12g.100g<sup>-1</sup>, respectivamente), porém estes com valores inferiores aos dos combinados acima citados. O amido nativo obteve melhor solubilidade a 95°C (18,00g.100g<sup>-1</sup>) sendo sua curva crescente conforme aumento de temperatura. O amido inter cruzado e o hidrolisado-inter cruzado obtiveram valores próximos a zero, não diferindo significativamente em nenhuma das temperaturas estudadas.

Os altos valores de inchamento para o amido nativo diferiram dos valores encontrados por Olayinka; Olu-Owolabi; Adebowale (2011) que ao estudarem amido de sorgo vermelho e branco nativo e succinilado, encontraram para o amido nativo da variedade branca, nas temperaturas de 60 a 90°C, variação de 3,30 - 8,79 g.g<sup>-1</sup>, mas, já verificaram um aumento expressivo do inchamento no amido succinilado, porém não conseguiram significativo aumento na solubilidade com essa modificação, onde justificaram que apesar do grande volume do grupo succinil favorecer característica hidrofílica ao grânulo do amido com a expansão das cadeias, não necessariamente ocorre a solubilização. Alumimosttil et al (2005) reportaram resultados similares em amidos nativo e succinilado de mandioca, coincidindo então com a presente pesquisa.

Osundahunsi; Mueller (2011) determinaram poder de inchamento e solubilidade de amido de duas variedades de mandioca e verificaram valores de poder de inchamento

dos nativos de 21,30 e 29,06 g.g<sup>-1</sup> e para a solubilidade 3,34 e 22,09 g.100g<sup>-1</sup>. E, acetilando os amidos de ambas as variedades, conseguiram uma melhora no poder de inchamento e solubilidade (25,09; 39,07 g.g<sup>-1</sup> e 6,51 e 22,58 g.100g<sup>-1</sup>). Lawal (2004a) pesquisando amido híbrido de milho acetilado e succinilado, também encontrou valor para o amido nativo semelhante ao do presente estudo. Porém, observou que entre as amostras modificadas, a succinilação forneceu melhor inchamento e solubilidade quando comparada a acetilação, mas em ambos os casos o aumento do inchamento e da solubilidade nesses amidos foi expressivo.

Amidos de mandioca succinilados por microondas foram estudados por Jyothi et al (2005b), onde em vinte e sete ensaios variando a concentração da solução de anidrido succínico, a temperatura e a duração da reação em minutos, verificaram que na maioria dos ensaios os valores de inchamento e solubilidade foram mais baixos que no amido nativo. Lee, Yoo (2009), acetilaram amido de batata doce e perceberam que a 90°C o inchamento e a solubilidade aumentaram em relação ao amido nativo (55,9 g.g<sup>-1</sup>; 31,6 g.100g<sup>-1</sup> e 47,9 g.g<sup>-1</sup>; 26,0 g.100g<sup>-1</sup>).

Singh et al (2011) isolaram amido de sorgo, hidrolisaram, acetilaram com anidrido acético e também combinaram as modificações (hidrolisado-acetilado) com diferentes concentrações de ácido clorídrico e perceberam que o poder de inchamento diminuiu e a solubilidade aumentou no amido hidrolisado. Justificaram que na modificação ácida o íon hidroxônio (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) ataca o átomo de oxigênio da ligação glicosídica e hidrolisa esse enlace glicosídico. O ácido age na superfície amorfa do grânulo do amido, principalmente porque a área cristalina não é livremente acessível ao ácido, e essa permanece íntegra. Consequentemente, a cristalinidade aumenta após o tratamento ácido, assim, provavelmente explica-se a redução do poder de inchamento e aumento da solubilidade do amido após esse tratamento e também por conta da rigidez da rede de amilopectina existente na região cristalina (KANUMA, FRANCÊS, 1971; CAIRNS, 1990; BETANCUR, CHEL, HARNANDEZ, 1997; LAWAL, ADEBOWALE, 2005).

Ainda na pesquisa de Singh et al (2011), verificaram que o inchamento e a solubilidade do amido acetilado foram maiores que no nativo. Isso pode ser atribuído à reação do grupo acetil na região amorfa do grânulo, favorecendo a entrada da água. O hidrolisado-acetilado apresentou menor poder de inchamento em relação ao nativo, no entanto o inchamento e a solubilidade foram maiores que no hidrolisado. Da mesma

forma, foram encontrados no presente estudo resultados semelhantes de aumento do poder de inchamento e solubilidade do amido de mandioca hidrolisado-acetilado e hidrolisado-succinilado comparado com o hidrolisado e o nativo. A acetilação ou succinilação em amido hidrolisado permite que os grupos acetil ou succinil penetrem mais profundamente (região cristalina) resultando no enfraquecimento da estrutura e no aumento da hidroflicidade do amido e solubilidade. Gunaratne; Corke (2007) também reportaram essa mesma tendência para amido de trigo hidrolisado e hidrolisado-acetilado.

Com a introdução de grupos volumosos, como o acetil e o succinil, ocorre uma reorganização estrutural e as ligações dos grânulos são enfraquecidas fazendo com que também melhore a inclusão da água. Além disso, a lixiviação pode ser reforçada, e assim melhorar a solubilidade do amido (LAWAL, 2004b; ADEBOWALE; LAWAL, 2002; ADEBOWALE; LAWAL, 2003).

Waliszewski et al (2003), estudaram amido de banana nativo e intercruzado com fosfato e verificaram, nos intervalos de 50 a 90°C, que o amido nativo obteve restrito poder de inchamento e solubilidade. E com a modificação, o amido apresentou pequena melhora dessas propriedades. Ao contrário, reportaram Jyothi; Moorthy; Rajasekharan (2006) quando analisaram amido de mandioca intercruzado com epícloridrina, e verificaram que o amido intercruzado apresentou valores de inchamento e solubilidade menores quando comparados com o amido nativo, corroborando então com o encontrado nesta pesquisa. Portanto, entende-se que com o intercruzamento de ligações, a estrutura granular do amido torna-se mais compacta/fortalecida, e assim o inchamento e a solubilidade serão reduzidos.

Koo; Lee; Lee (2010) e Kaur et al (2006) pesquisando amidos de milho e batata, respectivamente, confirmaram que as ligações cruzadas diminuíram a solubilidade nestes amidos. No amido de trigo intercruzado; Hung; Morita (2005) determinou o grau de inchamento e verificou que reduziu em comparação ao do amido nativo. Eles também trataram o amido de trigo combinando a acetilação com o intercruzamento e os resultados encontrados evidenciaram que esse amido possuiu maior inchamento, assim como o acetilado, quando comparados ao amido nativo.

#### 5.4.2 Capacidade de absorção de água e óleo

Os valores da capacidade de absorção de água (CAA) e óleo (CAO) expressos em  $\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$  estão representados na Figura 12 construída a partir de dados contidos no apêndice C.

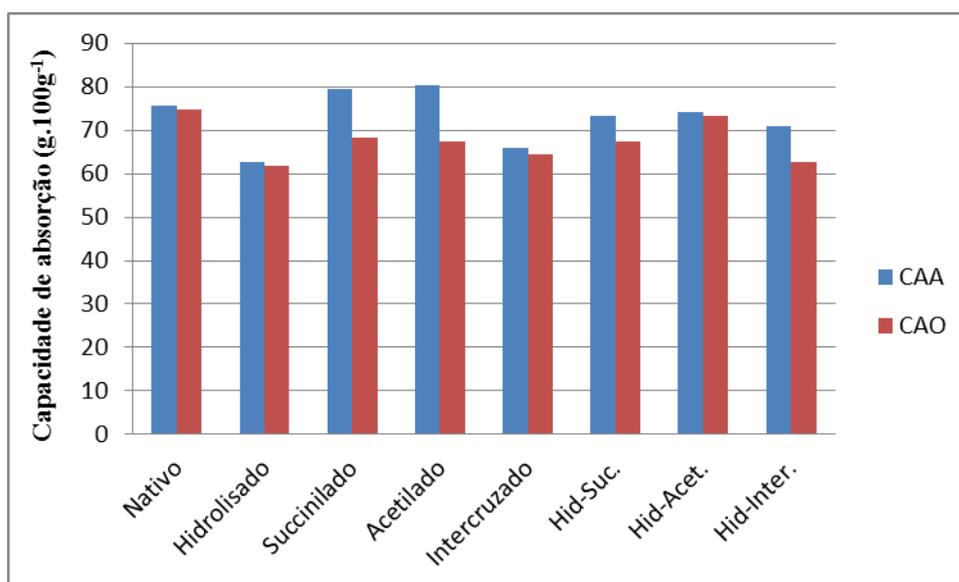


Figura 12 - Capacidade de absorção de água e óleo ( $\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$ ) dos amidos de mandioca nativo, modificados e modificados combinados.

A tendência hidrofílica dos amidos melhorou após a acetilação ( $80,22 \text{ g}\cdot 100\text{g}^{-1}$ ) e a succinilação ( $79,44 \text{ g}\cdot 100\text{g}^{-1}$ ) e diminuiu principalmente nos amidos hidrolisado-intercruzado, intercruzado e hidrolisado, no entanto, nesta última modificação a redução foi mais pronunciada. Já os amidos hidrolisado-acetilado e hidrolisado-succinilado não diferiram significativamente, e o nativo ( $75,57 \text{ g}\cdot 100\text{g}^{-1}$ ) foi estatisticamente igual ao hidrolisado-acetilado.

Em contrapartida, nenhuma modificação melhorou a tendência hidrofóbica do amido, apenas o hidrolisado-acetilado ( $73,21 \text{ g}\cdot 100\text{g}^{-1}$ ) não diferiu significativamente em relação ao valor máximo encontrado (amido nativo  $74,83 \text{ g}\cdot 100\text{g}^{-1}$ ). Os resultados mais baixos foram, assim como na CAA, obtidos nos amidos intercruzado, hidrolisado-

intercruzado e hidrolisado, onde novamente nesta última modificação a redução foi mais acentuada ( $61,79 \text{ g} \cdot 100\text{g}^{-1}$ ).

Lawal (2004b) constatou que após a acetilação, o amido de taioba adquiriu melhor tendência hidrofílica e hidrofóbica, no entanto ambas características foram pioradas com a hidrólise ácida. Em outro estudo, Lawal (2004a) comparou com amido nativo de milho híbrido e verificou que além da acetilação a succinilação também aumentou a CAA. Ao contrário, o amido succinilado reduziu a CAO, mas aumentou com a acetilação. Para tal, justificou que cadeias longas do grupo substituinte, por exemplo, o succinil, pode provavelmente ter prejudicado a absorção do óleo. Posteriormente Lawal; Adebawale (2005) pesquisando amido de um determinado tipo de feijão acetilado e hidrolisado, atestou que a acetilação melhora a capacidade CAA e CAO do amido, ao contrário da hidrólise ácida. Estes resultados concordam com as observações relatadas por Adebawale et al (2002) quando estudaram amido de amendoim, Gonzalez; Perez (2002), quando pesquisaram amido de arroz e Singh et al (2009) quando hidrolisaram amido de semente de uma planta aquática (*Trapa natans*).

A introdução de grupos funcionais volumosos como o acetil e o succinil causa uma repulsão eletrostática na molécula do amido facilitando então o acesso da água e provavelmente do óleo. Já a hidrólise ácida reduz a região amorfa do grânulo do amido, fazendo com que aumente a cristalinidade, reduzindo o número de sítios disponíveis para a ligação da água e do óleo. Comportamentos encontrados no presente estudo para os amidos acetilado, succinilado e hidrolisado.

Brasileiro (2006), Sá (2007) e Araújo (2008) constataram que os amidos de inhame, fruta pão e batata doce, respectivamente, modificados por succinilação também obtiveram valores de CAA superiores aos dos seus respectivos amidos nativos. Já para a CAO o amido de inhame succinilado não diferenciou significativamente do amido nativo, onde as demais fontes obtiveram para essa modificação CAO inferiores.

Quando o amido já hidrolisado é mais uma vez modificado por acetilação ou succinilação, os grupos acetil e succinil penetram profundamente no seu grânulo, ou seja, atingem a região cristalina que é a mais resistente aos ataques, já que a região amorfa foi reduzida pelo ácido, e enfraquecem a estrutura granular facilitando a entrada da água ou mesmo do óleo, que era limitada com o tratamento ácido. Diante do exposto, pode-se

entender o comportamento dos amidos hidrolisado-acetilado e hidrolisado-succinilado avaliados no presente estudo, com valores de CAA e CAO superiores ao amido hidrolisado.

Já em relação ao amido inter cruzado, vale salientar que há inter cruzamento de ligações e por isso a estrutura granular do amido torna-se mais fortalecida dificultando a capacidade de absorção, mesmo quando é precedido da hidrólise ácida.

### 5.4.3 Claridade da pasta

Os resultados da claridade da pasta dos amidos de mandioca nativo, modificados e modificados combinados estão representados na Figura 13 construída a partir de dados contidos no apêndice D.

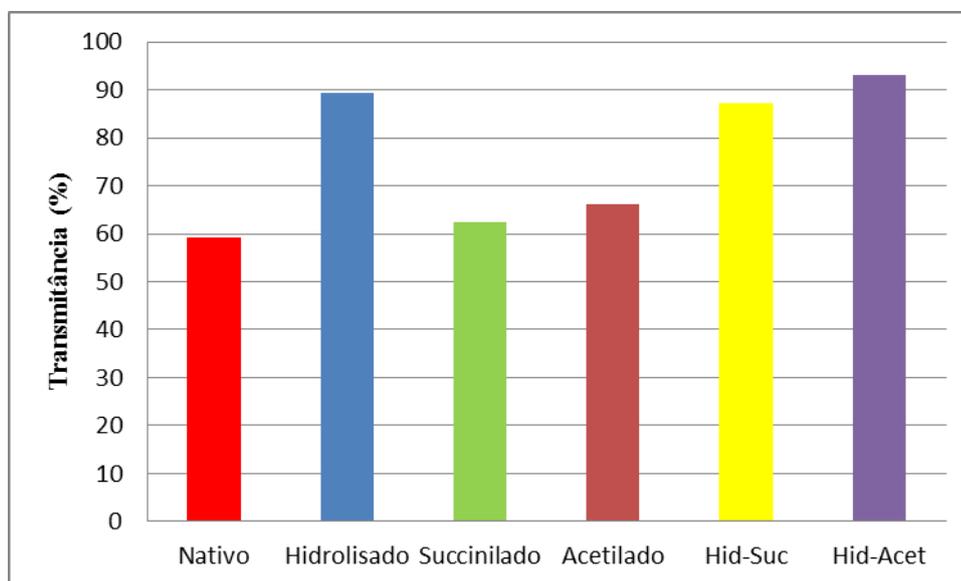


Figura 13 – Claridade da pasta (% transmitância) dos amidos de mandioca nativo, modificados e modificados combinados.

Em relação ao amido nativo, a transmitância das pastas dos modificados foi maior, de maneira que o hidrolisado-acetilado apresentou maior claridade (93,20%), ou seja, um gel bastante translúcido.

Para Craig et al (1989), a opacidade não se deve somente as forças intermoleculares, mas podem ser também intramoleculares e está ligada, possivelmente, a estrutura da amilopectina. Estes autores encontraram valores de 73 % de transmitância (650 nm) com suspensões de amido de mandioca nativo a 1 %, enquanto Achille; Georges; Alphonse (2007) obtiveram valor de 47,1 % (na mesma concentração). No presente trabalho, o valor foi 59,30 %. A hipótese levantada pelos últimos autores, para essas diferenças, deve-se, possivelmente, ao aparelho (espectrofotômetro) utilizado, ou a fonte de amido de mandioca. Aplevicz; Demiate (2007) caracterizaram amidos de mandioca e as amostras de polvilho doce (de sete marcas comerciais) apresentaram valores entre 50,70% e 66,80%. As condições de trabalho desses autores foram semelhantes às empregadas no presente trabalho para todas as amostras analisadas (pastas obtidas a partir de suspensões em água a 1 % e  $\lambda = 650$  nm).

Um valor reduzido de porcentagem de transmitância do amido nativo pode ser o resultado da tendência de retrogradação, verificada também na análise de propriedade de pasta. Este efeito é minimizado com a introdução de grupos funcionais volumosos, como ocorre com a succinilação (succinil) e acetilação (acetil). Segundo Karam (2003), que trabalhou com amidos de mandioca, milho e cará, a claridade da pasta pode ser explicada tanto pelo teor de amilose, mas também pelo menor tamanho de suas cadeias, característica que sugere uma maior facilidade de alinhamento das cadeias lineares. A baixa estabilidade da amilose, em solução, ocorre pela interação molecular, devido à associação de cadeias lineares através da formação de ligações de hidrogênio.

Lawal (2004b) verificou que a acetilação e a hidrólise aumentaram a transmitância, com variação de 26,94% no amido nativo de um tipo de taro, para 38,98% no acetilado e 33,57% para o hidrolisado. Ele explicou que esse aumento no amido acetilado é devido aos grupos funcionais dos agentes químicos que substituíram os grupos hidroxilas nas moléculas de amido favorecendo a repulsão entre as moléculas adjacentes, onde se pode reduzir a associação das intercadeias, o que facilita a transmissão. Novamente na pesquisa de Aplevicz; Demiate (2007), observaram que o polvilho azedo apresentou média de transmitância de 72,37%, enquanto que o doce apresentou 55,70%.

De acordo com Takizawa et al (2004) a solubilidade do amido está relacionada com a claridade da pasta, ou seja, quanto mais solúvel maior a transparência de pasta. Essa observação foi constatada no presente estudo, pois os amidos mais solúveis

realmente foram os que apresentaram maior transmitância, como exemplo, o hidrolisado-acetilado. Singh; Kaur; Singh (2004) e Betancur-Ancona; Chel-Guerrero; Canizares-Hernandez (1997), também concordam com essa relação solubilidade/claridade da pasta.

Avaliando amido de milho ceroso modificado com anidrido octenil-succínico, com ácido clorídrico e ainda combinando esses dois reagentes para a utilização em salsichas, Song et al (2010) obtiveram também um aumento expressivo na claridade da pasta dos amidos modificados quando comparados com o nativo. Porém, o aumento da transmitância do amido hidrolisado-succinilado foi mais pronunciado do que no amido hidrolisado (87,00 e 53,80% respectivamente). Eles justificaram que a diferença na transmitância do hidrolisado e hidrolisado-succinilado com anidrido octenil-succínico, pode ser atribuída à introdução profunda (devido ao ataque do ácido na região amorfa) do grupo carboxila, que manteve a água nas moléculas para formação das ligações de hidrogênio nos grânulos. Além disso, a substituição do grupo hidroxila pelo succinil causou a desorganização da estrutura, retardando a retrogradação, resultando em pasta com maior clareza (BHOSALE; SINGHAL, 2007). Do contrário, no presente estudo, os amidos de mandioca hidrolisado-succinilado e hidrolisado não apresentaram diferença significativa nos valores de transmitância (87,17% e 89,37 respectivamente), provavelmente pelo fato do grau de substituição do amido tratado com o anidrido succínico ter sido bem menor que o da pesquisa de Song et al (2010), 0,002 e 0,0159, respectivamente. Ainda em relação aos elevados resultados obtidos de claridade de pastas dos amidos tratados com ácido, vale lembrar que essa modificação reduz a associação entre as cadeias, facilitando então a transmissão da luz, e como resultado pastas bem menos opacas.

O amido intercruzado e o hidrolisado-intercruzado de mandioca não formaram pasta durante os trinta minutos a 100°C, por isso não foi possível a leitura da transmitância, pois imediatamente após agitação, o amido se depositava na parte inferior do tubo, e assim, a formação de duas fases. E como já citado anteriormente, as interligações provocam o fortalecimento do grânulo, impedindo então a entrada da água.

#### 5.4.4 Propriedades de pasta

As propriedades de pasta dos amidos de mandioca nativo, modificados e modificados combinados, avaliadas pelo Rápido Visco Analisador (RVA), estão demonstradas na Tabela 6.

Tabela 6 – Propriedades de pasta dos amidos de mandioca nativo, modificados e modificados combinados.

Amostras	Viscosidade cP ou mPa s <sup>(*)</sup> e RVU <sup>(**)</sup>				Temperatura de pasta (°C)
	Pico de viscosidade	Quebra	Viscosidade Final	Retrogradação	
Nativo	4158,00 <sup>(*)</sup> ± 37,27 <sup>a</sup> 358,45 <sup>(**)</sup> ± 3,21 <sup>a</sup>	3013,00 <sup>(*)</sup> ± 95,65 <sup>a</sup> 259,74 <sup>(**)</sup> ± 8,25 <sup>a</sup>	2554,00 <sup>(*)</sup> ± 124,82 <sup>a</sup> 220,17 <sup>(**)</sup> ± 10,76 <sup>a</sup>	1417,33 <sup>(*)</sup> ± 4,51 <sup>a</sup> 122,18 <sup>(**)</sup> ± 0,39 <sup>a</sup>	70,89 ± 0,48 <sup>a</sup>
Hidrolisado	107,33 <sup>(*)</sup> ± 14,15 <sup>e</sup> 9,25 <sup>(**)</sup> ± 1,22 <sup>e</sup>	51,33 <sup>(*)</sup> ± 4,16 <sup>de</sup> 4,33 <sup>(**)</sup> ± 0,36 <sup>de</sup>	87,33 <sup>(*)</sup> ± 11,59 <sup>d</sup> 7,53 <sup>(**)</sup> ± 1,00 <sup>d</sup>	31,33 <sup>(*)</sup> ± 3,79 <sup>d</sup> 2,70 <sup>(**)</sup> ± 0,33 <sup>d</sup>	NR
Succinilado	3954,00 <sup>(*)</sup> ± 6,25 <sup>b</sup> 340,86 <sup>(**)</sup> ± 0,54 <sup>b</sup>	2716,00 <sup>(*)</sup> ± 30,79 <sup>b</sup> 234,14 <sup>(**)</sup> ± 2,65 <sup>b</sup>	2336,67 <sup>(*)</sup> ± 10,07 <sup>b</sup> 201,44 <sup>(**)</sup> ± 0,87 <sup>b</sup>	1099,67 <sup>(*)</sup> ± 47,43 <sup>b</sup> 94,80 <sup>(**)</sup> ± 4,09 <sup>b</sup>	70,36 ± 0,02 <sup>a</sup>
Acetilado	3290,00 <sup>(*)</sup> ± 43,27 <sup>c</sup> 283,62 <sup>(**)</sup> ± 3,73 <sup>c</sup>	2296,00 <sup>(*)</sup> ± 28,16 <sup>c</sup> 197,93 <sup>(**)</sup> ± 2,43 <sup>c</sup>	1795,00 <sup>(*)</sup> ± 24,64 <sup>c</sup> 154,74 <sup>(**)</sup> ± 2,12 <sup>c</sup>	804,00 <sup>(*)</sup> ± 9,64 <sup>c</sup> 69,31 <sup>(**)</sup> ± 0,83 <sup>c</sup>	66,62 ± 0,33 <sup>c</sup>
Intercruzado	81,33 <sup>(*)</sup> ± 5,51 <sup>ef</sup> 7,01 <sup>(**)</sup> ± 0,48 <sup>ef</sup>	7,67 <sup>(*)</sup> ± 2,89 <sup>e</sup> 0,66 <sup>(**)</sup> ± 0,25 <sup>e</sup>	126,33 <sup>(*)</sup> ± 4,04 <sup>d</sup> 10,89 <sup>(**)</sup> ± 0,35 <sup>d</sup>	61,00 <sup>(*)</sup> ± 2,65 <sup>d</sup> 5,26 <sup>(**)</sup> ± 0,23 <sup>d</sup>	NR
Hidrolisado-succinilado	NA	NA	NA	NA	NA
Hidrolisado-acetilado	176,67 <sup>(*)</sup> ± 3,51 <sup>d</sup> 15,23 <sup>(**)</sup> ± 0,30 <sup>d</sup>	119,67 <sup>(*)</sup> ± 4,51 <sup>d</sup> 10,32 <sup>(**)</sup> ± 0,39 <sup>d</sup>	96,00 <sup>(*)</sup> ± 2,65 <sup>d</sup> 8,28 <sup>(**)</sup> ± 0,23 <sup>d</sup>	41,33 <sup>(*)</sup> ± 1,53 <sup>d</sup> 3,56 <sup>(**)</sup> ± 0,13 <sup>d</sup>	69,35 ± 0,09 <sup>b</sup>
Hidrolisado-intercruzado	36,67 <sup>(*)</sup> ± 4,04 <sup>f</sup> 3,16 <sup>(**)</sup> ± 0,35 <sup>f</sup>	3,33 <sup>(*)</sup> ± 0,58 <sup>e</sup> 0,29 <sup>(**)</sup> ± 0,05 <sup>e</sup>	46,67 <sup>(*)</sup> ± 2,52 <sup>d</sup> 4,02 <sup>(**)</sup> ± 0,22 <sup>d</sup>	15,67 <sup>(*)</sup> ± 1,53 <sup>d</sup> 1,35 <sup>(**)</sup> ± 0,13 <sup>d</sup>	NR

Cada valor representa a média e o desvio padrão de três repetições.

Valores com letras minúsculas diferentes em uma mesma coluna apresentam diferença significativa ( $p < 0,05$ ).

NA – não analisado

NR – não registrado

O amido nativo apresentou os maiores resultados em todas as propriedades avaliadas, seguido do succinilado e do acetilado respectivamente, com exceção da temperatura de pasta, onde no amido succinilado (70,36 °C) não diferiu significativamente do amido nativo, (70,89 °C). O amido acetilado obteve o menor valor (66,62 °C) quando comparada também à temperatura de pasta do amido hidrolisado-acetilado (69,35 °C), já que no restante das amostras o equipamento não conseguiu detectar. Vale salientar que amidos com baixas temperaturas de pasta representam potencial favorável para uso em alimentos de preparo instantâneo como macarrões, sopas e algumas sobremesas.

Em relação a não detecção de algumas temperaturas de pasta, pode-se justificar que com a quebra das ligações glicosídicas pelo ácido, uma maior temperatura será necessária para ocorrer a gelatinização do amido hidrolisado, e por isso o entrave na detecção. Vários autores constataram aumento de temperatura de pasta analisando amidos ácido modificados e nativos de várias fontes, como exemplo Shi; Seib (1992), Kang et al (1997), Lawal; Adebawale (2005), Silva et al (2006) e Singh et al (2009). Semelhante ao amido ácido modificado, para os amidos inter cruzado e hidrolisado-inter cruzado também não foi possível o conhecimento da temperatura de pasta, e como justificativa pode-se afirmar que devido às ligações cruzadas a estrutura granular do amido fica mais rígida, fazendo-se necessário também uma maior temperatura (MORIKAWA; NISHINARI; 2000; HUNG; MORITA, 2005; KOO; LEE; LEE, 2010).

A baixa tendência a retrogradação (dificuldade de reassociação dos polímeros de amilose e amilopectina), os baixos valores de viscosidade e de quebra dos amidos modificados também podem ser explicados tanto pelo rompimento das ligações glicosídicas no amido hidrolisado e hidrolisado-acetilado, quanto pela adição de grupos substituintes volumosos (acetil e succinil) na molécula de amido provocando a repulsão eletrostática, como acontece nos amidos acetilado e succinilado, e também pela rigidez da estrutura molecular causada pelas ligações cruzadas nos amidos inter cruzado e hidrolisado-inter cruzado.

Ainda em relação à tendência a retrogradação, como citado anteriormente, essa propriedade também está relacionada à claridade da pasta. Portanto, é indispensável evidenciar que amidos com menor percentual de transmitância (pasta mais opaca), possuem maior propensão a retrogradação. De fato, na presente pesquisa, os amidos

nativo, succinilado e acetilado obtiveram maiores valores para esse atributo no RVA, concordando com a determinação da claridade da pasta.

Os amidos intercruzado, hidrolisado-intercruzado, hidrolisado e o hidrolisado acetilado, obtiveram baixos valores de quebra, evidenciando elevada estabilidade térmica e mecânica, ou seja, em temperaturas elevadas e sob agitação mecânica os grânulos destes amidos resistem à quebra e, portanto, à redução de viscosidade (viscosidade final), onde esta é um parâmetro importante no uso de amido em alimentos porque corresponde à viscosidade a ser desenvolvida no produto final. De acordo com o tipo de alimento uma viscosidade maior ou menor pode ser desejável. Uma sopa pronta, por exemplo, não deve apresentar viscosidade final muito elevada, o que causaria uma sensação desagradável, descaracterizando o produto; já para recheios de tortas, uma maior viscosidade seria necessária. Deve-se considerar também que o processamento industrial reduz a viscosidade e, portanto, essa queda deve ser considerada no cálculo da viscosidade desejada para o produto final (DAIUTO, 2005).

Estudando amido nativo de mandioca, Peroni (2003), verificou valores de pico de viscosidade de 263 RVU, temperatura de pasta de 67,4 °C e baixa tendência a retrogradação (61 RVU) e Radhika; Moorthy (2008), encontraram também para amido nativo valores de pico de viscosidade igual a 2489 mPa s, retrogradação de 406 mPa s e temperatura de pasta igual a 69,83 °C. Já Sriroth et al (1999), pesquisando amido de mandioca de diferentes cultivares, tempo e condições de cultivo, encontrou valores médios de pico de viscosidade de 358 RVU, quebra de 253 RVU, viscosidade final de 228,75 RVU, tendência para retrogradação de 112,25 RVU e temperatura de pasta de 71,50 °C, valores próximos aos encontrados no presente estudo.

Ferrini et al (2008) hidrolisaram amido de mandioca e milho, e verificaram um decréscimo das propriedades de pasta no amido hidrolisado por 8 horas de reação, em relação ao amido nativo de ambas as fontes, com exceção da temperatura de pasta que aumentou após o tratamento com ácido. Em comparação com o amido de milho, o amido de mandioca obteve queda mais pronunciada, que segundo o autor esse comportamento é devido à ausência de ácidos graxos livres e lisofosfolípídeos em amidos de tubérculos e raízes. Estes componentes secundários presentes em amidos de cereais induzem, durante a gelatinização, a formação do complexo amilose-lipídeo, que restringem o inchaço dos grânulos, a solubilização da amilose, gerando pastas opacas, com viscosidades reduzidas

e temperaturas de pasta elevadas (BULÉON et al 1998). Ainda no citado estudo, os autores obtiveram para o amido de mandioca nativo e hidrolisado respectivamente, pico de viscosidade de 380 e 4 RVU, quebra de 269 e 2 RVU, viscosidade final de 194 e 6 RVU, retrogradação de 95 e 3 RVU e temperatura de pasta de 62,70 e 67,40 °C, na maioria, valores próximos aos da presente pesquisa.

Singh et al (2011) isolaram amido de sorgo, hidrolisaram, acetilaram com anidrido acético e também combinaram as modificações (hidrolisado-acetilado) e verificaram que o pico de viscosidade, a viscosidade final, a retrogradação e a temperatura de pasta diminuíram para o amido hidrolisado e o hidrolisado-acetilado, corroborando com dados da presente pesquisa. Amidos de diferentes fontes (trigo, batata, milho e arroz), foram hidrolisados por Wang; Wang (2001) e Gunaratne; Corke (2007), onde também reportaram valores baixos para as propriedades de pasta mencionadas.

Utilizando epicloridrina (EPI), Jyothi; Moorthy; Rajasekharan (2006), inter cruzaram amido de mandioca e também constataram que quanto maior o grau de ligações cruzadas, maior a resistência dos grânulos incharem, favorecendo então um menor pico de viscosidade, menor quebra, menor valor de viscosidade final e de retrogradação, no entanto, aumento das temperaturas de pasta, onde em duas amostras também não foi possível esse registro. Eles encontraram para o amido nativo pico de viscosidade igual a 2880,5 mPa s, viscosidade final de 1938,5 mPa s, retrogradação de 981 mPa s e temperatura de pasta de 69,10 °C. O comportamento do amido inter cruzado frente às propriedades de pasta, também foi relatado por Kaur (2004), quando analisou amido de batata.

## 6 CONCLUSÃO

Com base nos resultados encontrados e discutidos, pode-se concluir que:

O amido nativo de mandioca da variedade estudada possui baixo teor de impurezas, resultando em um amido neutro e menos sujeito a complexações, evitando fixação de cor e desenvolvimento de aromas. Todas as modificações forneceram baixo grau de substituição, de acordo com os limites preconizados pela ANVISA – agência nacional de vigilância sanitária.

A observação dos grânulos mostrou formatos circulares e alguns côncavo-convexos. O tamanho médio dos grânulos grandes e pequenos foi de 18 $\mu$ m e 7 $\mu$ m respectivamente, sendo que a maioria dos grânulos apresentou tamanho igual a 15 $\mu$ m, caracterizando assim como grânulos médios. Não foi possível observar diferença entre os grânulos após as modificações químicas.

Os amidos nativo, succinilado e acetilado, fornecem uma elevada capacidade de absorção de água, disponibilizando seu uso em produtos de panificação, e em produtos cárneos, como por exemplo, embutidos, proporcionando umidade e equilibrando às emulsões, por também possuírem um bom poder de inchamento. E em relação à temperatura de pasta, os amidos nativo e succinilado obtiveram valores baixos, representando potencial favorável para uso em alimentos de preparo instantâneo como macarrões, sopas e algumas sobremesas.

O amido hidrolisado, hidrolisado-acetilado e hidrolisado-succinilado apresentaram valores altos de solubilidade e pastas mais claras, por isso podem ser aplicados em doces ou balas de goma e em produtos que exigem transparência, como geleias, doces de frutas e recheios de torta. Como também, sopas, pudins e cremes. Em contrapartida o amido hidrolisado possui uma menor capacidade de absorção de óleo, favorecendo seu uso em produtos fritos, proporcionando crocância.

Os amidos inter cruzado e hidrolisado-inter cruzado, possuem grande resistência ao aumento de temperatura, podendo ser utilizados em alimentos que necessitam de tratamento térmico (produtos esterilizados), que requerem um alto teor de sólidos e em alimentos infantis. Além disso, esses amidos como também o hidrolisado e o hidrolisado-

acetilado, obtiveram baixos valores de quebra, evidenciando elevada estabilidade térmica e mecânica, portanto resistem à redução da viscosidade final durante processamento.

E para uso em alimentos congelados ou que necessitem de estocagem por longo período em baixas temperaturas, podem ser utilizados os amidos hidrolisado, intercruzado, hidrolisado-intercruzado e o hidrolisado-acetilado, pois apresentaram reduzida tendência a retrogradação, evitando a danificação do gel formado pela liberação de água.

## 7 REFERÊNCIAS

ABAM Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca. 2004. Disponível em: <<http://www.abam.com.br/revista/>> Acessado em: 02 de jun. de 2011.

ACHILLE, T. F.; GEORGES, A. N'G.; ALPHONSE, K. Contribution to light transmittance modeling in starch media. *African Journal of Biotechnology*, v. 6, n. 5, p. 569-575, 2007.

ADBOWALE, K.O.; AFOLABI, T.A.; LAWAL, O. Isolation, chemical modification and physicochemical characterisation of bambarra groundnut (*Voandzeia subterranean*) starch and flour. *Food Chemistry*, v.78, p.305–311, 2002.

ADEBOWALE, KO; LAWAL, O.S. Functional properties and retrogradation behaviour of native and Chemically modified starch of mucuna bean (*Mucuna pruriens*). *J. Sci. Food Agric.* 83: 1541-1546, 2003.

AIYELEYE, F. B.; AKINGBALA, J. O.; OGUNTIMEHIN, G. B. Chemical factors affecting acetylation of cassava starch. *Starch*, 45, 443–445, 1993.

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

ARAÚJO, V.Q. Propriedades funcionais e térmicas do amido de batata-doce (*Ipomoea batatas* L.) nativo e modificado quimicamente. 2008. 90 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

ALUMIMOSTTIL, N. J.; KALLIKAT, N. R.; SUBVAMONEY, N. M.; JANARDHANAN, S. Synthesis and characterization of low DS succinate derivatives of cassava (*Manihot esculenta* crantz) starch. *Starch/Stärke*, 57(7), 319-324, 2005.

ALVES, R. M. L.; GROSSMAN, M. V. E.; SILVA, R. S. S. F. Gelling properties of extruded yam (*Discorea alata*) starch. *Food Chemistry*, v. 67, n. 2, p. 123-127, 1999.

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.

ASAOKA, M.; BLANSHARD, J.M.V.; RICKARD, J.E. Effects of cultivar and growth season on the gelatinization properties of cassava (*Manihot esculenta*) starch. *Journal Science Food Agriculture*, v.59, p.53-58, 1992.

ATWELL, W.A.; HOOD, L.F.; LINEBACK, D.R. The terminology and methodology associated with basic starch phenomena. *Cereal Food World*, v.33, n.3, p. 306-311, 1998.

ATICHOKUDOMCHAI, N.; SHOBSNGOB, S.; CHINACHOTI, P.; VARAVINIT, S. A study of some physicochemical properties of highcrystalline tapioca starch. *Starch/Stärke*, 53, 577–581, 2001.

ATICHOKUDOMCHAI, N.; VARAVINIT, S.; CHINACHOTI, P. Gelatinization transitions of acid-modified tapioca starches by differential scanning calorimetry. *Starch/Stärke*, 54, 296–302, 2002.

AZIZ, A.; DAIK, R.; GHANI, M. A.; DAUD, N. I. N.; YAMIN, B. M – Hydroxypropylation and Acetylation of Sago Starch. *Carbohydrate Polymers*, v. 6, n. 1, p. 48-54, 2004.

BADENHUIZEN, N.P. Occurrence and development of starch in plants. In: WHISTLER, R.L.; PASCHALL, E.F. *Starch: Chemistry and Technology*, New York: Academic Press, v.1, p.65-103, 1965.

BALAGOPALAN, C. Cassava utilization in food, feed and industry. In: HILLOCKS, R.J.; THRESH, J. M.; BELLOTTI, A. C. *Cassava: Biology, Production and Utilization*. CAB International, cap. 15, p. 301-318, 2002.

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. 88-93, 2010.

BELLO-PÉREZ, L. A.; MONTEALVO, M. G. M.; ACEVEDO, E. G. Almidón: definición, estructura y propiedades. In: LAJOLO, F. M. e MENEZES, E. W., *Carbohidratos em Alimentos Regionales Iberoamericanos*. Editora da USP, São Paulo, p.646, 2006.

BETANCUR-ANCONA, D. A.; GARCIA-CERVERA, E.; CANIZARES-HERNANDEZ, E.; CHEL-GUERRERO, L. Chemical modification of Jack Bean (*Canavalia ensiformis*) starch by succinylation. *Starch/Stärke*, 54, 540–546, 2002.

BETANCUR, A. D.; CHEL, G. L. Acid hydrolysis and characterization of *Canavalia ensiformis* starch. *J. Agric. Food Chem.*, 45, 4237–4241, 1997.

BETANCUR, A. D.; CHEL, G. L.; Hernandez, E.C. Acetylation and characterization of *Canavalia ensiformis* starch. *J. Agric. Food Chem.*, 45, 378–382, 1997.

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. Effect of succinylation on the corn and amaranth starch pastes. *Carbohydrate Polymers.*, v. 48, n.3, p. 233–240, 2002a.

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, 2002b.

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, 2002c.

BHOSALE, R.; SINGHAL, R. - Process optimization for the synthesis of octenil succinil derivative of waxy corn and amaranth starches, *Carbohydrate Polymers*, in press, 2006.

BHOSALE, R., SINGHAL, R. Effect of octenylsuccinylation on and amaranth starches. *Carbohydr. Polym.*, 68, 447–456, 2007.

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

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, P. O. – *Introdução à Química de Alimentos*, 2ª ed. – São Paulo, Varela, 1989.

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.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n. 234, de 19 de agosto de 2002. Regulamento técnico sobre aditivos utilizados segundo as boas praticas de fabricação e suas funções. *Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, DF*, 21 de agosto de 2002.

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.

BUCHHOLZ, S., DORN, K., THOMAS, E. Swellable starch ester, process for its preparation and its use as absorbents. US Patent 578957 [cited from Chem. Abstract 1996, 125, 117932w].

BULEO, A.; COLONNA, P.; LELOUP, V. Les amidons et leurs dérivés dans les industries des céréales. *Industrie agricole et alimentaire*, v. 6, 515-532, 1990.

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, ago, 1998.

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, 207f. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

CARMONA-GARCIA, R.; AGUIRRE-CRUZ, A.; YEE-MADEIRA, H.; BELLO-PEREZ, L.A. Dual modification of banana starch: partial characterization. *Starch/Stärke*, v. 61, p. 656-664, 2009.

CAVALLINI, C. M., FRANCO, C. M. L. Effect of acid-ethanol treatment followed by ball milling on structural and physicochemical characteristics of cassava starch. *Starch/ Stärke* 2010, 62, 236–245.

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. O amido com aplicação em produtos para alimentação saudável. In: CEREDA, M.P.; VILPOUX, O.F. *Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas*. São Paulo: Fundação Cargill, 2003, Cap.12, p. 246-332.

CEREDA, M.P (Coord.). *Propriedades gerais do amido*. Campinas: Fundação Cargill, 2001. V.1, 224 p. (Série Culturas de tuberosas Amiláceas Latino Americanas).

CIACCO, C.F.; CRUZ, R. *Tecnologia Agroindustrial: Fabricação de amido e sua utilização*. São Paulo: Fundação Tropical de Pesquisa e Tecnologia, 1987. v.7. 152p.  
CIACCO, C.F.; CHANG, Y.K. *Fabricação de amido e sua utilização*. São Paulo: Secretaria de Indústria e Comércio, Ciência e Tecnologia, 1982 (Tecnologia Agroindustrial).

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

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.

CHI, H.; XU, K.; WU, X.; CHEN, Q.; XUE, D.; SONG, C.; ZHANG, W.; WANG, P. Effect of acetylation on the properties of corn starch. Food Chemistry, v. 106, p. 923-928, 2008.

CHUNG, H.-J., WOO, K.-S., & LIM, S.-T. Glass transition and enthalpy relaxation of cross linked corn starches. Carbohydrate Polymers, 55, 9e15, 2004.

CRUZ, R; EL-DASH, A. A.M. Amido de Chuchu (*Sechium edule swartz*): Efeito da fosfatação em sua viscosidade- Bol. SBCTA, 18(4). Out/dez, 1984.

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

DEFLOOR, I.; DEHING, I.; DELCOUR, J. A. Physico-chemical properties of cassava starch. Starch/Stärke, v. 50, n. 2-3, p. 58-64, 1998.

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

DUPRAT, F.; GALLANT, D.; GUILBOT, A.; MERCIER, C.; ROBIN, J. P. In les polymères végétaux eds. Monties B., Gautier-villars, 176-231, 1980.

ELIASSON, A.C. Carbohydrates in food. New York: Marcel Dekker, 1996. 664p.

ELIASSON, A.C. Starch in food – Structure, function and applications. New York: Boca Raton, CRC, 2004. 605p.

ELLIS, R.P.; COCHRANE, M.P.; DALE, M.F.B.; DUFFUS, C.M.; LYNN, A.; MORRISON, I.M.; PRENTICE R.D.M.; SWANSTON, J.S.; TILLER, S.A. Starch production and industrial use. Journal production science food and agriculture, v.77, n.3, p.289-311, 1998.

ELOMAA, M.; ASPLUD, T.; SOININEN, P.; LAATIKAINEN, R.; PELTONEN, S.; HYVÄRINEN, S.; URTTI, A. Determination of the degree of substitution of acetylated starch by hydrolysis, <sup>1</sup>HNMR and TGA/IR. Carbohydr. Polym., v. 57, n. 3, 261–267, 2004.

FANG, J. M.; FOWLER, P. A.; TOMKINSO, J.; HILL, C. A. S. The preparation and characterization of a series of chemically modified potato starches. *Carbohydrate Polymers*, 47, 245–252, 2002.

FAO Agriculture – FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. Disponível em: <http://faostat.fao.org/> > Acesso em 15 de junho de 2011.

Food and Drug Administration – FDA. Food starch modified: code of federal regulation. Washington, 2007. (v. 3)

FRANCO, C.M.L.; DAIUTO, É.R.; DEMIETE, I.M.; CARVALHO, L.J.C.B.; LEONEL, M.; VILPOUX, O.F.; SARMENTO, S.B.S. Propriedades gerais do amido. São Paulo: Fundação Cargill, 2002. 221p. (Série Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americana, 1).

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

FREDRIKSSON, H. et al. Calibration of a size-exclusion chromatography system using fractions with defined amylopectin unit chains. *Journal of Chromatography A*, 768, p.325–328, 1997.

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

FERRINI, L. M. K.; ROCHA, T. S.; DEMIATE, I. M.; FRANCO, C.M.L. Effect of acid-methanol treatment on the physicochemical and structural characteristics of cassava and maize starches. *Starch/Stärke*, v. 60, p. 417-425, 2008.

GARCIA, V.; COLONNA, P.; BOUCHET, B.; GALLANT, D.J. Structural changes of cassava starch granules after heating at intermediate water contents. *Starch/Starke*, v.49, n.5, p.171-179, 1997.

GERÁRD, C.; BARRON, C.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V. Amylose determination in genetically modified starches. *Carbohydrate polymers*, v.44, n.1, p.19-27, 2001.

GOMES, A.M.M; SILVA, C.E.M.; RICARDO, N.M.P.S.; SASAKI, J.M.; GERMANI, R. Impacto f annealing on the physicochemical properties of unfermented cassava starch (*povillo doce*). *Starch/Stärke, Weinheim*, v. 56, p. 149-423, 2004.

GONZALEZ, Z.; PEREZ, E. Effect of acetylation on some properties of rice starch. *Starch*, 54, 148–154, 2002.

GUERRA-DELLAVALLE, D., BELLO-PE´REZ, L. A., GONZALEZ-SOTO, R. A., SOLORZA-FERIA, J. Efecto del tiempo de reaccio´n en la acetilacio´n del almido´n de pla´tano. *Rev. Mex. Ing. Quim.*, 7, 283–291, 2008.

GUNARATNE, A., CORKE, H. Influence of prior acid treatment on acetylation of wheat, potato and maize starches. *Food Chem.*, 105, 917–925, 2007.

GUERREIRO, L.M.R. Avaliao de amidos nativos em condioes de estresse adaptados ao processamento de alimentos. 2002.,179f. Dissertao (Mestrado em Agronomia) – UNESP, Botucatu.

HIRSCH, J. B.; KOKINI, J. L. Understanding the mechanism of cross-linking agents (POCl<sub>3</sub>, STMP, and EPI) through swelling behavior and pasting properties of cross-linked waxy maize starches. *Cereal Chem.*, 79, 102–107, 2002.

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

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

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analı´ticas do Instituto Adolfo Lutz: Mı´todos quı´micos e fı´sicos para análices de alimentos. 3º ed., So Paulo, 1985. v. 1.

ISRAKARN, K.; HONGSPRABHAS, P.; HONGSPRABHAS, P. Influences of granule-associated proteins on physicochemical properties of mungbean and cassava starches. *Carbohydrate Polymers*. v. 68, p. 314-322, 2007.

JANE, J.; CHEN, Y.Y.; LEE, L.F.; MCPHERSON, A.E.; WONG, K.S.; RADOSAVLJEVIC, M.; KASEMSUWAN, T. Effects of amylopectin branch chain length and amylose content on the gelatinization and pasting properties of starch. *Cereal Chemistry*, v. 76, p. 629-637, 1999.

JAYAKODY, L. HOOVER, R. The Effect of lintnerization on cereal starch granules. *Food Res. Int.*, 35, 665–680, 2002.

JEONG, J. H.; BAE, J. S.; OH, M. J. Physico-chemical properties of rice starches. *Kor. J. Food Sci. Technol.*, 25, 123–129, 1993.

JYOTHI, A.N.; MOORTHY, S.N.; RAJASEKHARAN, K.N. Effect of cross-linking with epichlorohydrin on the properties of cassava (*Manihot esculenta crantz*) starch. *Starch/Stärke*, v. 58, p. 292-299, 2006.

JOHN, J. K. RAJA, K. C. M. RANI, S. MOORTHY, S. N. ELIASSON, A. Properties of arrowroot starch treated with aqueous HCl at ambient temperature. *J. Food Sci.*, 67, 10–14, 2002.

JYOTHI, 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, 2005a.

JYOTHI, A.N.; RAJASEKHARAN, K.N.; MOORTHY, S.N.; SREEKUMAR, J. Microwave-assisted synthesis and characterization of succinate derivatives of cassava (*Manihot esculenta, Crantz*) starch. *Starch/Stärke*, v. 57, p. 556-563, 2005b.

KANG, K. J.; KIM, S.; LEE, S. K.; KIM, S. K. RELATIONSHIP between molecular structure of acid-hydrolyzed rice starch and retrogradation. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 29, 876–881, 1997.

KANUMA, K.; FRENCH, D. Nageli amylopectin and its relationship to starch granule structure I. Preparation and properties of amylopectins from various starch types. *Biopolymers*, v.10, p.1673–1680, 1971.

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

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.

KARIM, A. A. et al. Effects of phosphorus contents on the gelatinization and retrogradation of potato starch. *Journal of Food Science*, v. 72, n. 2, p. C132-C138, 2007.

KAUR, L., SINGH, J., & SINGH, N. Effects of cross-linking on some properties of potato starches. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86, 1945-1954, 2006.

KAUR, L. Physicochemical properties of potatoes in relation to thermal and functional properties of their starches. Tese de doutorado - Guru Nanak Dev University, Punjab, India, 2004, 140–146.

KIM, R. E.; AHN, S. Y. Gelling properties of acid-modified red bean starch gels. *Agric. Chem. Biotech.*, 39, 49–53, 1996.

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

KOO, S. H.; LEE, K. Y.; LEE, H. G. Effect of cross-linking on the physicochemical and physiological properties of corn starch. *Food Hydrocolloids*, v. 24, p. 619-625, 2010.

LAJOLO, F.M.; MENEZES, E.W. *Carboidratos em alimentos regionales Iberoamericanos*. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2006. 648p.

LAMMERS, G., TIITOLA, P., & VUORENPAA, J. Manufacture of a starch ester, especially starch acetate. PCT International Application WO 9829455, 1998.

LAN, H. et al. Impact of annealing on the molecular structure and physicochemical properties of normal, waxy and high amylose bread wheat starches. *Food Chemistry*, v.111, p.663- 675, 2008.

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

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

LEE, S.W., SO-YOUNG Kang, 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. *Eur Food Res Technol*, 228:449–455, 2009.

LEE, H.; YOO, B. Dynamic Rheological and termal properties of acetylated sweet potato starch. *Starch/Stärke*, v. 61, p. 407-413, 2009.

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

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.

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

LIM, S.; SEIB, P. A. Preparation and pasting properties of wheat and corn starch phosphates. *Cereal Chemistry*, v.70, p.137–144,1993.

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. 3-4, p. 89-99, 2004.

LIU, H.; CORKE, H. Physical properties of cross-linked and acetylated normal and waxy rice starch. *Starch/Stärke*, 51, 249–252, 1999.

LIU, H.; RAMSDEN, L.; CORKE, H. Physical properties and enzymatic digestibility of phosphorylated ae, wx, and normal maize starch prepared at different pH levers. *Cereal Chemistry*, v. 76, n. 6, p. 938-943, 1999.

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

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

LU, D. R., XIAO, C. M., XU, S. J. Starch-based completely biodegradable polymer materials. *Express Polym. Lett.*, 3, 366–375, 2009.

LUND, D. Influence of time, temperature, moisture, ingredients and processing conditions on starch gelatinization. *Critical Reviews in Food Science Nutrition*, v.20, n.4, p.249-273, 1981.

MARCON, M. J. A.; AVANCINI, S. R. P.; AMANTE, E. R. Propriedades Químicas e Tecnológicas do Amido de Mandioca e do Polvilho Azedo. 1. ed. Florianopolis: Editora da UFSC - Edufsc, 2007, v. 1, 101 p.

MATSUGUMA, L.S. Caracterização do amido de mandiocueinha salsa (*Arracacia xanthorrhiza*) nativo e modificado por oxidação. Ponta Grossa, 2006. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Ponta Grossa.

MESTRES, C. Los estados físicos Del almidon. In: Conferencia Internacional de almidón, 1996, Quito. Anais. Quito, 1996. p.2.

MIRMOGHTADAIE, L., KADIVAR, M., SHAHEDI, M. Effect of crosslinking and acetylation on oat starch properties. *Food Chem.* 2009, 116, 709–713.

MOORTHY, S. N. Tropical sources of starch In: ELIASSON, A. C. *Starch in food: Structure, function and applications* CRC Press, Inc., Boca Raton, cap.11, 2004.

MOORTHY, S. N. Physicochemical and functional properties of tropical tuber starches: a review. *Starch/Stärke*, 54, 559–592, 2002.

MOORTHY, S. N.; RICKARD, J. E.; BLANSHARD, J. M .V. Influence of gelatinization characteristics of cassava starch and flour on the textural properties of some food products, In *International Meeting on Cassava Starch and Flour*. Cali, Colombia, January 1994.

MOORTHY, S. N.; WENHAM, J.E.; BLANSHARD, J. M .V. Effect of solvent extraction on the gelatinization properties of starch and flour of five cassava varieties. *J. Sci. Food Agric.*, v. 72, 329–336, 1996.

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.

MORIKAWA, K., & NISHINARI, K. Effect of concentration dependence of retrogradation behaviour of dispersions for nature and chemically modified potato starch. *Food Hydrocolloids*, 14, 395–401, 2002.

MORIKAWA, K.; NISHINARI, K. Rheological and DSC studies of gelatinization of chemically modified starch heated at various temperatures. *Carbohydrate Polymers*, v.43, p.241–247, 2000.

MUA, J.P.; JACKSON, D.S. Relationships between functional attributes and molecular structures of amylose and amylopectin fractions from corn starch. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 45, p. 3848-3854, 1997.

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

NABESHIMA, E.; ATIA EL-DASH, A. Modificação química da farinha de arroz como alternativa para o aproveitamento dos subprodutos do beneficiamento do arroz. *Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos, América do Sul*, 2005.

NAYOUF, M.; LOISEL, C.; DOUBLIER, J.L. Effect of thermomechanical treatment on the rheological properties of crosslinked waxy corn starch. *Journal of food engineering*, v.59, p.209-219, 2003.

Newport Scientific., Applications Manual for the Rapid Visco™ Analyser, Newport Scientific, Warriewood, Australia 1998.

NODA, T. et al. Starch phosphorus content in potato (*Solanum tuberosum* L.) cultivars and its effect on other starch properties. *Carbohydrate Polymers*, v. 68, n. 4, p. 793-796, 2007.

NODA, T.; et al. Physicochemical properties and amylopectin structure of large, small and extremely small potato starch granules. *Carbohydrate Polymers*, v. 60, p. 245-251, mar, 2005.

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.

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

OSUNSAM, A. T.; AKINGBALA, J. O.; OGUNTIMEIN, G. B. Effect of storage on starch content and modification of cassava starch. *Starch/Stärke*, 41, 54-57, 1989.

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

PASCHALL, E. F. Phosphation with organic phosphate salts. In: WHISTLER, R. E. L. (ed). *Methods of carbohydrate chemistry*, v. 4, p. 294-296. New York: Academic Press, 1964.

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

PENNA, A. L. B. Hidrocolóides: usos em alimentos. *Food Ingredients*. p. 58-64, mar/abr, 2002.

PEREDA, J.A.O.; RODRÍGUEZ, M.I.C.; ÁLVAREZ, L.F.; SANZ, M.L.G.; MINGUILLÓN, G.D.G.F.; PERALES, L.H.; CORTECERO, M.D.S. Carbohidratos. *Tecnología de Alimentos – componentes dos alimentos e processos*. v 1. Artmed; 2005. p. 64-80.

- PHILLIPS, D. L.; LIU, H. L.; PAN, D.; CORKE, H. General application of Raman spectroscopy for the determination of level of acetylation in modified starches. *Cereal Chem*, 76, 439–443, 1999.
- PERONI, F.H.G. Características estruturais e físico-químicas de amidos obtidos de diferentes fontes botânicas. 2003.118f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de alimentos) - Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto.
- PLANCHOT, V.; COLONNA, P.; GALLANT, D.J.; BOUCHET, B. Extensive degradation of native starch granules by  $\alpha$ -amylase from *Aspergillus fumigatus*. *Cereal Science*, v.21, p.163-171, 1995.
- RADHIKA, G. S.; MOORTHY, S. N. Effect of sodium dodecyl sulphate on the physicochemical, thermal and pasting properties of cassava starch. *Starch/Stärke*, v. 60, p. 87-96, 2008.
- RATNAYAKE, W. S.; JACKSON, D. S. Phase transition of cross-linked and hydroxypropylated corn (*Zea mays* L.) starches. *LWT*, 41, 346-358, 2008.
- RANGANNA, S. *Analysis and Quality Control for Fruit and Vegetable Products*, 1112p. 1991.
- RICKARD, J. E.; ASAOKA, M.; BLANSHARD, J. M. V. The physicochemical properties of cassava starch. *Tropical Science*, v. 31, n. 22, p. 189-207, 1991.
- RODIS, P.; When, L.-F.; WASSWEMN, B.P. Assessment of extrusion-induced starch fragmentation by gel-permeative chromatography and methylation analysis. *Cereal Chemistry*, Saint Paul, v.70, n.2, p.152-157, 1993
- RONDA N-SANABRIA, G. G., FINARDI-FILHO, F. Physical-chemical and functional properties of maca root starch (*Lepidium meyenii* Walpers). *Food Chem*, 114, 492–498, 2009.
- RUDNIK, E.; MATUSCHEK, G.; MILANOV, N.; KETTRUP, A. Thermal properties of starch succinates. *Thermochimica acta*, v. 427, p. 163-166, 2005.
- SÁ, F. Avaliação das propriedades funcionais e térmicas do amido da fruta-pão (*Artocarpus altilis*) nativo e modificado por succinilação e hidrólise ácida. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2007. 80 p.
- SÁNCHEZ-RIVERA, M.M.; FLORES-RAMÍREZ, I.; ZAMUDIO-FLORES, P.B.; GONZÁLEZ-SOTO, R.A.; RODRÍGUEZ-AMBRÍZ, S.L.; 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.

SANGUANPONG, V.; et al. Hydration and physicochemical properties of smallparticle cassava starch. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 83, p. 123-132, set, 2003.

SASAKI, T.; MATSUKI, J. Effect oh Wheat Starch Structure on Swelling Power. *Cereal Chemistry*, v.75, n.4, p.525-529, 1998.

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

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.

SATHE, S. K., SALUNKHE, D. K. Isolation, partial characterization and modification of the great Northern Bean (*Phaseolus vulgaris L.*) starch. *J. Food Sci.*, 46, 617–621, 1981.

SCHOCH, T.J.; MAYWALD, E.C. Preparation and properties of various legume starches. *Cereal Chemistry*, v.45, n.6, p.564-573, 1968.

SCHMITZ, C. S.; SIMAS, K. N., SANTOS, K.; JOAO, J. J., AMBONI, R. D. M. C.; AMANTE, E. R. Cassava starch functional properties by etherification – hydroxypropylation. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 41, p. 681-687, 2006.

SHI, Y.-C.; SEIB, P. A. The structures of four waxy starches related to gelatinization and retrogradation. *Carbohydr. Res.*, 227, 131–145, 1992.

SHOGREN, R. L. Rapid preparation of starch esters by high temperature/pressure reaction. *Carbohydrate Polymers*, 52, 319–326, 2003.

SIEVERT, D.; POMERANZ, Y. Enzyme-resistant starch II. Differential scanning calorimetry studies on heat treated starches and enzyme resistant starch residues. *Cereal Chemistry*, v.67, p.217-220, 1990.

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

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

SINGH, J.; KAUR, L.; SINGH, N. Effect of acetylation on some properties of corn and potato starches. *Starch/Stärke*, v. 56, p. 586-601, 2004.

SINGH, V.; ALI, S. Z. Acid degradation of starch. The effect of acid and starch type. *Carbohydr. Polym.*, 41, 191-195, 2000.

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.; 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.

SITOHY, M. Z.; EL-SAADANY, S. S.; LABIB, S. M.; RAMADAN, M. F. Physicochemical properties of different types of starch phosphate monoesters. *Starch/Stärke*, v.52, n. 4, p. 101-105, 2000.

SODHI, N. S., SINGH, N., Characteristics of acetylated starches prepared using starches separated from different rice cultivars. *J. Food Eng.* v. 70, p. 117-127, 2005.

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.

SONI, P.L.; SHARMA, H.W.; DOBHAL, N.P.; BISEN, S.S.; SRIVEVASTAVA, H.C.; GHARIA, M.M. The starches of *Dioscorea ballophyiia* and *Amorphophailus companulatus*. *Starch/Starke*, v.37, n.1, p.6-9, 1985.

SRIROTH, K.; LAMCHAIYAPHUM, B.; PIYACHOMKWAN, K. Present situation and future potential of cassava in Thailand. Disponivel  
<<http://www.cassava.org/doc/presentsituation2.pdf>> Acesso em: 18 de ago. 2011.

SRIROTH, K.; SANTISOPASRI, V.; PETCHALANUWAT, C.; KUROTJANAWONG, K.; PIYACHOMKWAN, K.; OATES, C.G. Cassava starch granule structure-function properties: influence of time and conditions at harvest on four cultivars of cassava starch. *Carbohydrate Polymers*. v 38, p. 161-170, 1999.

STARK, J.R.; LYNN, A. Biochemistry of plant polysaccharides: starch granules large and small. *Biochemical Society Transactions*, v.20, p.7-12, 1992.

SUMERLY, R.; ALVAREX, H.; CEREDA; M. P.; VILPOUX, O. Hidrolise do amido. In: CEREDA, M.P., VILPOUX, O.F. *Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas*. Fundacao Cargill, Sao Paulo, 2003, v.3, Cap.15, p. 377-395.

SWINKELS, J.J.M. Composition and properties of comercial and native starchs. *Starch/Starke*, v.37, p.1-5, 1985.

SWINKELS, J. J. M. *Industrial Starch Chemistry: Properties, modifications and applications of starch*. Vendam, AVEBE, p. 48, 1996.

TAKIZAWA, F. F., SILVA, G. O., KONKEL, F. E., DEMIATE, I. M. Characterization of tropical starches modified with potassium permanganate and lactic acid. *Braz. Arch. Biol. Technol.*, 47, 921–931, 2004.

TESTER, R.F. et al. Starch – composition, fine structure and architecture. *Journal of Cereal Science*, v.39, p.151-165, 2004.

TESTER, R. F.; QI, X.; KARKALAS, J. Hydrolysis of native starches with amylases. *Animal Feed Science and Technology*, v. 130, n. 1-2, p. 39-54, set, 2006.

THOMAS, D.J.; ATWELL, W.A. *Starches: practical guides for the food industry*. Minnesota: Eagan Press, 1999. 94p.

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.

TUSCHHOFF, J. V. Hydroxypropylated Starches. In *Modified Starches: Properties and Uses*; Wurzburg, O. B., Ed., 2<sup>nd</sup> ed.; CRC: Boca Raton, Florida, 1987; p 90–95.

VATANASUCHART, N. et al. Molecular properties of cassava starch modified with different UV irradiations to enhance baking expansion. *Carbohydrate Polymers*, v. 61, n. 1, p. 80-87, 2005.

VAN DER BURGT, Y.E.M.; BERGSMAN, J.; BLEEKER, I.P.; MIJLAND, P.J.H.C.; KAMERLING, J.P.; VLIEGENHART, J.F.G. Structural studies on methylated starch granules. *Starch/Stärke*, v.52, n.2-3, p.40-43, 2000.

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.

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. WANG, Y. J. Structures and physicochemical properties of acid-thinned corn, potato and rice starches. *Starch/ Stärke*, 53, 570–576, 2001.

WANG, Y. J., & WANG, L. Characterization of acetylated waxy maize starches prepared under catalysis by different alkali and alkaline earth hydroxides. *Starch/Stärke*, 54, 25–30, 2002.

WANG, Y., WANG, L. Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. *Carbohydr. Polym.*, 52, 207–217, 2003.

WANG, Y.; TRUONG, V.; WANG, L. Structures and rheological properties of corn starches as affected by acid hydrolysis. *Carbohydr. Polym.*, 52, 327–333, 2003.

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

WATTANCHANT, S.; MUHAMMAD, K.; HASHIM, D.; RAHMAN, R. A. Effect of cross-linking reagents and hydroxypropylation levels on dual-modified sago starch properties. *Food Chemistry*, v.80, p.463–471, 2003.

WHISTLER, R.L.; BEMLER, J.N. *Carbohydrate chemistry for food scientists*. Saint Paul: Eagan Press, 1999. 241p.

WOO, K.; SEIB, P. A. Cross-linking of wheat starch and hydroxypropylated wheat starch in alkaline slurry with sodium trimetaphosphate. *Carbohydrate Polymers*, v.33, n.4, p.263 - 271, 1997.

WOO, K.S.; SEIB, P.A. Cross-linked resistant starch: preparation and properties. *Cereal chemistry*, v.79, n. 6, p. 819-825, 2002.

WOOTON, M.; BAMUNUARACHCHI, A. Water binding capacity of commercial produced native and modified starches. *Starch/Stärke*, v.30, p.306-309, 1978.

WURZBURG, O.B. Modified Starches: Properties and Uses. Boca Raton: CRC Press, Inc., 1989, 277 p.

WURZBURG, O.B.. Cross-linked starches. In: WURZBURG, O.B. (Ed.), Modified Starches: Properties and Uses. CRC Press Inc., Boca Raton, p. 41–53, 1986.

WURZBURG, O.B. Modified Starches: Properties and Uses. Boca Raton: CRC Press, 1989.

YADAV, A. R., MAHADEVAMMA, S., THARANATHAN, R. N., RAMTEKE, R. S. Characteristics of acetylated and enzymemodified potato and sweet potato flours. Food Chem., 103, 1119–1126, 2007.

YONEMOTO, P.G.; CALORI-DOMINGUES, M.A.; FRANCO, C.M.L. Efeito do tamanho dos grânulos nas características estruturais e físico-químicas do amido de trigo. Ciência e tecnologia de alimentos, v. 27, n. 4, p. 761-771, 2007.

ZOBEL, H.F.; STEPHEN, A.M. Starch: structure, analysis and application. In: STEPHEN, A.M. Food polyssacharides and their application. New York: Marcel Dekker, p.19-66, 1995.

## APÊNDICES

Apêndice A - Poder de Inchamento ( $\text{g.g}^{-1}$ ) dos amidos de mandioca nativo, modificados e modificados combinados.

Amostras	Temperaturas ( $^{\circ}\text{C}$ )				
	55 $^{\circ}$	65 $^{\circ}$	75 $^{\circ}$	85 $^{\circ}$	95 $^{\circ}$
Nativo	1,02 <sup>deD</sup> $\pm$ 0,03	10,81 <sup>bc</sup> $\pm$ 1,18	14,74 <sup>bBC</sup> $\pm$ 0,08	18,23 <sup>bB</sup> $\pm$ 3,79	25,07 <sup>aA</sup> $\pm$ 2,04
Hidrolisado	0,88 <sup>eD</sup> $\pm$ 0,05	1,21 <sup>eCD</sup> $\pm$ 0,14	1,25 <sup>iC</sup> $\pm$ 0,22	1,78 <sup>deB</sup> $\pm$ 0,05	3,02 <sup>deA</sup> $\pm$ 0,09
Succinilado	1,14 <sup>cdeE</sup> $\pm$ 0,07	10,10 <sup>bd</sup> $\pm$ 0,35	14,80 <sup>bc</sup> $\pm$ 0,86	28,20 <sup>aA</sup> $\pm$ 0,37	22,29 <sup>bB</sup> $\pm$ 0,42
Acetilado	5,34 <sup>aD</sup> $\pm$ 0,32	19,44 <sup>aC</sup> $\pm$ 0,30	22,73 <sup>aB</sup> $\pm$ 0,61	26,79 <sup>aA</sup> $\pm$ 0,37	23,66 <sup>abB</sup> $\pm$ 0,55
Intercruzado	1,46 <sup>cC</sup> $\pm$ 0,05	4,83 <sup>cB</sup> $\pm$ 0,45	6,68 <sup>cA</sup> $\pm$ 0,24	6,14 <sup>cA</sup> $\pm$ 0,05	6,10 <sup>cA</sup> $\pm$ 0,05
Hidrolisado-succinilado	1,14 <sup>cdeC</sup> $\pm$ 0,05	3,18 <sup>deA</sup> $\pm$ 0,06	2,70 <sup>eB</sup> $\pm$ 0,09	1,06 <sup>eC</sup> $\pm$ 0,03	1,08 <sup>eC</sup> $\pm$ 0,20
Hidrolisado-acetilado	2,30 <sup>bB</sup> $\pm$ 0,06	4,55 <sup>cdA</sup> $\pm$ 0,47	1,27 <sup>iC</sup> $\pm$ 0,03	1,41 <sup>deC</sup> $\pm$ 0,41	0,98 <sup>eC</sup> $\pm$ 0,07
Hidrolisado-intercruzado	1,31 <sup>cdD</sup> $\pm$ 0,12	2,92 <sup>eC</sup> $\pm$ 0,04	5,41 <sup>dA</sup> $\pm$ 0,24	5,22 <sup>cdAB</sup> $\pm$ 0,11	5,01 <sup>cdB</sup> $\pm$ 0,11

Cada valor representa a média e o desvio padrão de três repetições.

Valores com letras minúsculas diferentes em uma mesma coluna apresentam diferença significativa ( $p < 0,05$ ).

Valores com letras maiúsculas diferentes em uma mesma linha apresentam diferença significativa ( $p < 0,05$ ).

Apêndice B - Solubilidade ( $\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$ ) dos amidos de mandioca nativo, modificados e modificados combinados.

Amostras	Temperaturas ( $^{\circ}\text{C}$ )				
	55 $^{\circ}$	65 $^{\circ}$	75 $^{\circ}$	85 $^{\circ}$	95 $^{\circ}$
Nativo	1,00 <sup>bd</sup> $\pm$ 0,00	4,33 <sup>cC</sup> $\pm$ 0,58	5,33 <sup>deBC</sup> $\pm$ 1,53	7,33 <sup>eb</sup> $\pm$ 1,53	18,00 <sup>ca</sup> $\pm$ 1,00
Hidrolisado	1,00 <sup>bc</sup> $\pm$ 0,00	6,00 <sup>bb</sup> $\pm$ 1,00	7,33 <sup>cdB</sup> $\pm$ 0,58	18,67 <sup>ca</sup> $\pm$ 1,53	19,00 <sup>ca</sup> $\pm$ 0,00
Succinilado	0,10 <sup>ce</sup> $\pm$ 0,00	1,20 <sup>dd</sup> $\pm$ 0,26	3,27 <sup>ec</sup> $\pm$ 0,32	11,57 <sup>da</sup> $\pm$ 0,15	8,20 <sup>db</sup> $\pm$ 0,40
Acetilado	0,77 <sup>bd</sup> $\pm$ 0,58	4,47 <sup>cC</sup> $\pm$ 0,15	7,87 <sup>cb</sup> $\pm$ 1,15	11,23 <sup>da</sup> $\pm$ 0,25	7,60 <sup>db</sup> $\pm$ 0,62
Intercruzado	0,00 <sup>cC</sup> $\pm$ 0,00	0,00 <sup>dC</sup> $\pm$ 0,00	0,13 <sup>fc</sup> $\pm$ 0,06	0,60 <sup>fb</sup> $\pm$ 0,10	0,83 <sup>efA</sup> $\pm$ 0,07
Hidrolisado-succinilado	1,13 <sup>bd</sup> $\pm$ 0,58	7,00 <sup>bc</sup> $\pm$ 0,20	24,37 <sup>bb</sup> $\pm$ 0,47	29,87 <sup>ba</sup> $\pm$ 0,55	27,07 <sup>baB</sup> $\pm$ 2,21
Hidrolisado-acetilado	5,07 <sup>ae</sup> $\pm$ 0,57	26,73 <sup>ad</sup> $\pm$ 0,15	28,43 <sup>ac</sup> $\pm$ 0,59	34,70 <sup>aa</sup> $\pm$ 0,44	32,23 <sup>ab</sup> $\pm$ 0,12
Hidrolisado-intercruzado	0,00 <sup>cb</sup> $\pm$ 0,00	0,10 <sup>da</sup> $\pm$ 0,01	0,11 <sup>fa</sup> $\pm$ 0,02	0,11 <sup>fa</sup> $\pm$ 0,01	0,10 <sup>fa</sup> $\pm$ 0,00

Cada valor representa a média e o desvio padrão de três repetições.

Valores com letras minúsculas diferentes em uma mesma coluna apresentam diferença significativa ( $p < 0,05$ ).

Valores com letras maiúsculas diferentes em uma mesma linha apresentam diferença significativa ( $p < 0,05$ ).

Apêndice C – Capacidade de absorção de água e de óleo ( $\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$ ) dos amidos de mandioca nativo, modificados e modificados combinados.

Amostras	CAA ( $\text{g}/100\text{g}$ )	CAO ( $\text{g}/100\text{g}$ )
Nativo	75,57 <sup>bA</sup> $\pm$ 1,45	74,83 <sup>aA</sup> $\pm$ 1,37
Hidrolisado	62,81 <sup>fA</sup> $\pm$ 0,75	61,79 <sup>dA</sup> $\pm$ 0,64
Succinilado	79,44 <sup>aA</sup> $\pm$ 0,15	68,31 <sup>bB</sup> $\pm$ 0,13
Acetilado	80,22 <sup>aA</sup> $\pm$ 0,23	67,40 <sup>bB</sup> $\pm$ 0,47
Intercruzado	65,81 <sup>eA</sup> $\pm$ 0,26	64,57 <sup>cB</sup> $\pm$ 0,26
Hidrolisado-succinilado	73,37 <sup>cA</sup> $\pm$ 0,55	67,33 <sup>bB</sup> $\pm$ 1,08
Hidrolisado-acetilado	74,00 <sup>bcA</sup> $\pm$ 0,24	73,21 <sup>aA</sup> $\pm$ 1,67
Hidrolisado-intercruzado	70,89 <sup>dA</sup> $\pm$ 0,99	62,59 <sup>cdB</sup> $\pm$ 0,77

Cada valor representa a média e o desvio padrão de três repetições.

Valores com letras minúsculas diferentes em uma mesma coluna apresentam diferença significativa ( $p < 0,05$ ).

Valores com letras maiúsculas diferentes em uma mesma linha apresentam diferença significativa ( $p < 0,05$ ).

Apêndice D – Claridade da pasta (%T) dos amidos de mandioca nativo, modificados e modificados combinados.

<b>Amostras</b>	<b>Transmitância (%)</b>
Nativo	59,30 <sup>e</sup> ± 0,66
Hidrolisado	89,37 <sup>b</sup> ± 0,32
Succinilado	62,53 <sup>d</sup> ± 1,58
Acetilado	66,20 <sup>c</sup> ± 0,87
Intercruzado	*NA
Hidrolisado-succinilado	87,17 <sup>b</sup> ± 0,86
Hidrolisado-acetilado	93,20 <sup>a</sup> ± 0,82
Hidrolisado-intercruzado	*NA

Cada valor representa a média e o desvio padrão de três repetições.

Valores com letras minúsculas diferentes apresentam diferença significativa ( $p < 0,05$ ).

\*NA - não analisado