

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

ELISÂNDRA COSTA ALMEIDA

**AMIDO MODIFICADO DE TARO (*Colocasia esculenta* L. Schott):
PROPRIEDADES FUNCIONAIS**

JOÃO PESSOA, PB

2012

ELISÂNDRA COSTA ALMEIDA

**AMIDO MODIFICADO DE TARO (*Colocasia esculenta* L. Schott):
PROPRIEDADES FUNCIONAIS**

JOÃO PESSOA, PB

2012

ELISÂNDRA COSTA ALMEIDA

**AMIDO MODIFICADO DE TARO (*Colocasia esculenta* L. Schott):
PROPRIEDADES FUNCIONAIS**

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

Orientador: Prof. Dr. Pushkar Singh Bora

JOÃO PESSOA, PB

2012

A447a Almeida, Elisândra Costa.

Amido modificado de taro (*Colocasia esculenta* L. Schott):
propriedades funcionais / Elisândra Costa Almeida.-- João Pessoa,
2012.

145f. : il.

Orientador: Pushkar Singh Bora

Tese (Doutorado) - UFPB/CT

1. Amido.
2. Taro(Inhame)
3. Amido modificado.
4. Propriedades funcionais.

UFPB/BC

CDU: 664.2(043)

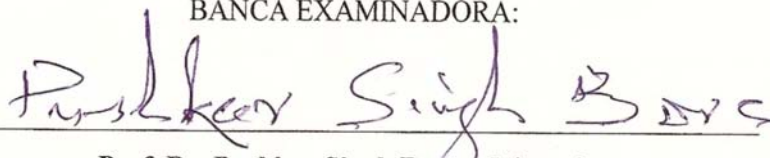
ELISÂNDRA COSTA ALMEIDA

**AMIDO MODIFICADO DE TARO (*Colocasia esculenta* L. Schott):
PROPRIEDADES FUNCIONAIS**

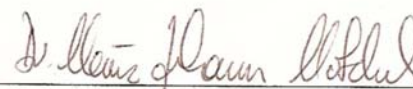
Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Ciência e Tecnologia de Alimentos da
Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento
às exigências para a obtenção do grau de Doutor
em Ciência e Tecnologia de Alimentos

Tese aprovada em 28 de 09 de 2012.

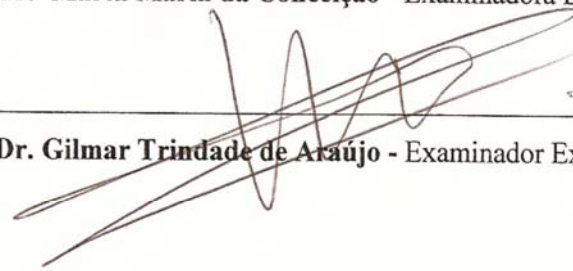
BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. Pushkar Singh Bora - Orientador


Prof. Dr. Vicente Queiroga Neto - Examinador Interno (UFPB)


Prof. Dr. Heinz Johann Holschuh - Examinador Interno (UFPB)


Prof.ª Dr.ª Marta Maria da Conceição - Examinadora Externa (UFCG)


Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo - Examinador Externo (UFCG)

JOÃO PESSOA, PB

2012

*Aqueles que foram os principais responsáveis por
mais esta vitória, meus queridos pais Álvaro e
Maria da Guia, meu amado esposo Ivanio, e
minhas lindas filhas Maria Luiza e a Maria Clara
frutos deste doutorado, dedico.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, fonte suprema da vida, cuja luz está sempre comigo; Jesus e Maria, que são a rocha da minha vida, razão pela qual tenho vivido e conquistado tantas vitórias, me dando coragem e força para enfrentar os obstáculos, acreditando sempre que a fé remove montanhas e que nenhum sacrifício fica sem recompensa. Obrigada mais uma vez por mais esta bênção!

À minha família, minha mãe Maria da Guia e ao meu pai Álvaro, que me concederam a oportunidade de concluir meus estudos, apesar das dificuldades, sendo meu alicerce e abdicando, muitas vezes, de seus sonhos para que os meus se concretizassem, me dando carinho, amor, educação, dedicação, respeito e força no meu caminho. Amo vocês!

Às minhas irmãs e irmãos, Elaine, Elisângela, Elizabeth, Eneide, Álvaro Filho e Álvaro Júnior, aos meus cunhados Gláucio e Gilberto; agradeço à todos os momentos que me ajudaram nessa conquista em especial pelo total apoio de sempre, de alegrias e tristezas compartilhadas eternamente. Obrigado por vocês estarem sempre presentes para me incentivar e suportar os maus momentos. Obrigado por tudo!

Ao meu grande amor, meu esposo, Ivanio, pela paciência, dedicação, amor, carinho, cuidado, companheirismo, pelos dias difíceis que passei e que você me deu coragem e força pra enfrentar muitos dos obstáculos que vivi, agradeço à DEUS por ter você comigo em minha vida. Te amo para sempre!

À minha sogra Ivone e minha cunhada Ione que me deram total apoio em minha jornada, que DEUS continue abençoando vocês para sempre!

Aos colegas e amigos de pós-graduação, companheiros de jornada que compartilharam dos mesmos anseios, sendo sempre fundamentais em todos os momentos em que mais necessitei, dando-me força e não me deixando desistir. Em especial as minhas amigas Marianne e Ana Paula, companheiras de doutorado, que desde o começo do curso estiveram presente em vários momentos mais inusitados e difíceis. Valeu por tudo!

Agradeço ainda aos amigos(as) de uma vida Paula Cristiane, Adriana, James, Daniely, Sueldo, Eduardo, Nélia, Ana Paula, Ivone e Kátia, entre tantos outros, que tive a graça de compartilhar momentos especiais nesta caminhada e que estiveram comigo dividindo momentos inesquecíveis de verdadeiros amigos e irmãos. Obrigado a todos pelo enorme apoio amigos!

Ao meu amigo Gilvandro, que muito me auxiliou sempre que necessitei, nos momentos das análises no laboratório, com uma dedicação ímpar.

Agradeço em especial, ao meu orientador Bora, que com muita paciência, dedicação, atenção, cuidado, tranquilidade e conhecimento, compartilhou seus ensinamentos que me fortalecerão durante toda a minha vida como profissional, e por ter acreditado no meu potencial, sem falar, no seu imenso e bondoso coração, que me permitiu concluir um mestrado e agora um doutorado sob sua orientação. Agradeço imensamente pela confiança dupla!

À todos os professores do PPGCTA que contribuíram de alguma forma para a concretização deste trabalho, em especial a Janieery, pela imensa contribuição promovida em nosso programa de pós-graduação.

Ao Prof. Dr. Néstor Antônio Heredia Zárate da Universidade Federal da Grande Dourados, que gentilmente cedeu as amostras utilizadas neste estudo. Agradeço pela generosa e importante contribuição no desenvolver desta pesquisa.

Ao funcionário da coordenação do Curso de Pós-Graduação, Humberto, por ter sido profissional, abrindo portas e demonstrando sempre imensa dedicação ao seu trabalho. Apesar de alguns desencontros, muito obrigada!

Aos professores Vicente Queiroga Neto (grande amido), Heinz Johann Holschuh, Marta Maria da Conceição e Gilmar Trindade de Araújo, por gentilmente aceitarem participar da banca de defesa de tese e pelas sugestões para o aprimoramento do trabalho final.

À oportunidade cedida pela Universidade Federal da Paraíba, para a edificação deste estudo, contribuindo com o fundamental para o aprendizado.

À CAPES, pelo incentivo em cotas de bolsas que contribuiu para a conclusão desta pesquisa.

À todos que direta ou indiretamente colaboraram para a realização do meu trabalho.

Apesar das contínuas transformações que a ciência impõe, nos cabe dar continuidade a este processo fenomenal formado pela junção de conhecimentos, descobertas e curiosidades, através do qual faz despertar no interior de cada um de nós, a ânsia em fazer a ciência viver de forma contínua, para que algum dia, em algum lugar deste universo, possamos nos orgulhar das contribuições que executamos para um mundo melhor.

A todos o meu muito obrigada!

*Tudo o que um sonho precisa para ser realizado é
alguém que acredite que ele possa ser realizado.*

(Roberto Shinyashiki)

RESUMO

O taro apresenta potencialidades econômicas e industriais que justificam investimentos nesta cultura, pois se trata de um alimento com excelente qualidade nutricional, especialmente em amido, importante fonte energética, muito utilizado na indústria de alimentos, especialmente como agente espessante e gelificante, aplicado no desenvolvimento de inúmeros produtos. Porém o amido na sua forma nativa apresenta limitações de uso, sendo necessária sua modificação, visando a melhoria das suas propriedades funcionais e aumentando as possibilidades de utilização na indústria alimentícia. O objetivo desta pesquisa foi estudar e comparar as propriedades do amido nativo de taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) clone Macaquinho com o seu amido modificado por oxidação, hidrólise ácida, succinilação, intercruzamento, e por combinação da hidrólise com succinilação e intercruzamento para utilização na indústria alimentícia. Após a extração do amido, este foi modificado por oxidação utilizando o hipoclorito de sódio, hidrólise com ácido clorídrico, succinilação com anidrido succínico e intercruzamento com trimetafosfato e tripolifosfato de sódio. Com base nos experimentos realizados constatou-se que o extrato amiláceo nativo do clone Macaquinho contém considerável percentual de amido, com baixo teor de substâncias consideradas contaminantes, não influenciando nas suas propriedades funcionais. Após as modificações e combinações conduzidas no amido nativo, os mesmos não apresentaram grau de substituição além do permitido pelos órgãos reguladores, estando em conformidade com a legislação brasileira. A inclusão dos grupos substituintes foi determinante na caracterização das propriedades funcionais do amido de taro, modificados e combinados. A microscopia revelou que os amidos apresentavam grânulos com formatos circulares e poliédricos. Os amidos hidrolisados, succinilados e intercruzados, sofreram maiores alterações visíveis em sua morfologia, devido às modificações conduzidas. O intumescimento dos grânulos ocorreu acima de 75°C, com destaque para os amidos nativo, oxidado, succinilado e intercruzado, que tiveram seu poder de inchamento aumentado com a elevação da temperatura. Os maiores perfis de solubilidade foram constatados nos amidos hidrolisados. A maior capacidade de absorção de água foi observada nos amidos intercruzados e a absorção de óleo foi mais evidenciada nos amidos hidrolisados, que também apresentaram maior claridade da pasta. As melhores propriedades de pasta foram obtidas no amido oxidado, seguido dos amidos nativo e succinilado, com viscosidades máximas em temperaturas mais baixas. Porém o amido oxidado apresentou maior tendência à retrogradação, diferentemente dos amidos hidrolisados com pastas mais estáveis. Os perfis funcionais constatados nos amidos nativo, modificados e combinados de taro foram variáveis, o que propicia uma série de possibilidades para a sua utilização na indústria alimentícia.

Palavras-Chave: Amido modificado, *Colocasia esculenta*, propriedades funcionais.

ABSTRACT

Taro has economic and industrial potential to justify investment in this culture because it is a food with excellent nutritional quality, especially starch, important source of energy, frequently used in the food industry, particularly as gelling and thickening agent, applied in the development of several products. However the starch in its native form has limitations for use, requiring modifications to improve its functional properties and increasing its possibilities for use in the food industry. The objective of this research was to study and compare the properties of native starch extract from taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) clone “Macaquinho” with its modified starch by oxidation, acid hydrolysis, succinylation, intercross and combination of hydrolysis, succinylation and intercross for use in the food industry. After extraction of the starch, it was modified by oxidation using sodium hypochlorite, hydrolysis with hydrochloric acid, succinylation with succinic anhydride and intercrossing with trimetaphosphate and sodium tripolyphosphate. According to the experiments, it was verified that the native starch extracted from “Macaquinho” clone contains considerable percentage of starch, low amount of substances contaminants, like proteins or lipids, without influences on the functional properties. After the modifications and combinations occurred in the native starch, they did not showed degree of substitution beyond that permitted by regulatory agencies, being in accordance with Brazilian law. The addition of the substituent groups was decisive in the characterization of the functional properties of taro starch, modified and combined. Microscopy revealed that the starch granules presented circular and polyhedral shapes. The hydrolyzed, succinylated and intercrossed starches suffered major visible alterations in their morphology due to the modifications conducted. The swelling of the granules occurred above 75°C, with prominence for the native, oxidized, succinylated and intercrossed starches, which had their swelling power increased with the increase of temperature. The highest solubility was observed in hydrolyzed starches. The higher water absorption capacity was verified in intercrossed starch and the hydrolyzed starches demonstrated higher oil absorption and paste clarity. The best paste properties were obtained to the oxidized starch, followed by native and succinylated starches, with maximum viscosity at low temperatures. However, the oxidized starch showed higher retrogradation tendency, differently from hydrolyzed starches, more stables. The functional profiles noted in native, modified and combined starches of taro were variables, which provide a lot of possibilities for their use in the food industry.

Keywords: Modified starch, *Colocasia esculenta*, functional properties.

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Composição centesimal de rizomas de clones de taro (<i>Colocasia esculenta</i> L. Schott).	25
Quadro 2 – Composição de amidos obtidos de diferentes fontes botânicas.	33
Quadro 3 – Variação da forma e diâmetro (μm) de grânulo de amido.	35
Quadro 4 – Características dos grânulos de alguns amidos.	36
Quadro 5 – Caracterização do amido de taro (<i>Colocasia esculenta</i> L. Schott).	39
Quadro 6 – Amidos modificados, tipos e propriedades.	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Planta de taro (<i>Colocasia esculenta</i> L. Schott).	21
Figura 2 – Rizomas de taro (<i>Colocasia esculenta</i> L. Schott) clone Macaquinho.	24
Figura 3 – Produção brasileira de amido por Estado – Ano 2008.	27
Figura 4 – Representação do grânulo de amido.	29
Figura 5 – (A) Cadeias de amilopectina em 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 do hilum.	29
Figura 6 – (A) Representação planar da molécula de α -D-glucose, (B) representação esquemática da estrutura de um fragmento da amilose e (C) representação esquemática da estrutura de um fragmento da amilopectina.	31
Figura 7 – Forma dos grânulos de diferentes tipos de amidos: (A) mandioquinha-salsa, (B) mandioca, (C) gengibre, (D) araruta, (E) batata doce, (F) ahipa, (G) batata, (H) biri, (I) taioba, (J) açafrão, (K) zeodária, (L) taro.	37
Figura 8 – Produtividade agrícola e rendimento potencial de amido por área de tuberosas tropicais.	38
Figura 9 – Representação esquemática da estrutura do amido com terminais redutores.	46
Figura 10 – Representação esquemática das principais reações que ocorrem durante a oxidação.	47
Figura 11 – Estrutura do amido succinilado.	51
Figura 12 – Estrutura dos substituintes mono e diéster fosfato.	52
Figura 13 – Curva de empastamento típico, obtido em RVA apresentando os parâmetros comumente medidos e viscosidade em unidade RVU.	68
Figura 14 – Estimativa de evolução de produção de amido, por grande região.	72
Figura 15 – Demanda per capita de amido e derivados, nos principais mercados mundiais.	73
Figura 16 – Amostra de taro (<i>Colocasia esculenta</i> L. Schott) clone Macaquinho.	74
Figura 17 – Fluxograma do processo de extração do amido de taro (<i>Colocasia esculenta</i> L. Schott) clone Macaquinho em laboratório.	75
Figura 18 – Micrografias dos grânulos dos amidos nativo, modificados e combinados de taro (<i>Colocasia esculenta</i> L. Schott) clone Macaquinho, observados em microscópio eletrônico de varredura (MEV) (aproximação de 5000x): (A) Nat, (B) Oxi, (C) Hid, (D) Suc, (E) Int, (F) Hid/Suc, (G) Hid/Int.	94
Figura 19 – Efeito da variação de temperatura no poder de intumescimento (inchamento) dos amidos nativo, modificados e combinados de taro (<i>Colocasia esculenta</i> L. Schott) clone Macaquinho.	97

Figura 20 –Efeito da variação de temperatura na solubilidade dos amidos nativo, modificados e combinados de taro (<i>Colocasia esculenta</i> L. Schott) clone Macaquinho.	100
Figura 21 –Capacidade de absorção de água (CAA) e de óleo (CAO) dos amidos nativo, modificados e combinados de taro (<i>Colocasia esculenta</i> L. Schott) clone Macaquinho.	103
Figura 22 –Claridade da pasta (% transmitância) dos amidos nativo, modificados e combinados de taro (<i>Colocasia esculenta</i> L. Schott) clone Macaquinho.	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição centesimal de amido nativo de taro (<i>Colocasia esculenta</i> L. Schott) clone Macaquinho.	84
Tabela 2 – Grau de substituição (GS) e percentual de grupos carboxila, carbonila, succinil e resíduo de fósforo de amidos modificados e combinados de taro (<i>Colocasia esculenta</i> L. Schott) clone Macaquinho.	87
Tabela 3 – Conteúdo de carboxila e carbonila do amido oxidado de taro (<i>Colocasia esculenta</i> L. Schott) clone Macaquinho, comparados com amidos oxidados em outras pesquisas.	88
Tabela 4 – Grau de substituição (GS) e percentual de grupos succinil do amido succinilado e hidrolisado-succinilado de taro (<i>Colocasia esculenta</i> L. Schott) clone Macaquinho, comparados com amidos succinilados em outras pesquisas.	90
Tabela 5 – Grau de substituição (GS) e percentual de resíduo de fósforo do amido intercruzado e hidrolisado-intercruzado de taro (<i>Colocasia esculenta</i> L. Schott) clone Macaquinho, comparados com amidos intercruzados em outras pesquisas.	92
Tabela 6 – Propriedades de pasta por RVA dos amidos nativo, modificados e combinados de taro (<i>Colocasia esculenta</i> L. Schott) clone Macaquinho.	108

LISTA DE ABREVIACÕES

GS	Grau de substituição
D.O.U	Diário Oficial da União
RVA	Rápido visco analisador
NaOCl	Hipoclorito de sódio
HCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
COOH	Carboxila
C=O	Carbonila
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PI	Poder de intumescimento ou inchamento
CAA	Capacidade de absorção de água
CAO	Capacidade de absorção de óleo
RVU	Unidade arbitrária para RVA
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
Nat	Amido nativo
Oxi	Amido oxidado
Hid	Amido hidrolisado
Suc	Amido succinilado
Int	Amido intercruzado
Hid/Suc	Amido hidrolisado-succinilado
Hid/Int	Amido hidrolisado-intercruzado

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	19
2.1	Geral	19
2.2	Específicos	19
3	REVISÃO DE LITERATURA.....	20
3.1	Taro (<i>Colocasia esculenta</i> L. Schott).....	20
3.1.1	Características culturais	21
3.2	Amido.....	26
3.2.1	Características e estrutura do grânulo.....	28
3.2.2	Microscopia dos grânulos de amido	34
3.3	Amidos modificados	40
3.3.1	Amido modificado por oxidação	45
3.3.2	Amido modificado por hidrólise ácida	48
3.3.3	Amido modificado por succinilação.....	50
3.3.4	Amido modificado por fosfatação ou intercruzamento	51
3.3.5	Modificação combinada	54
3.3.6	Legislação para amidos modificados.....	54
3.4	Propriedades funcionais do amido.....	56
3.4.1	Poder de intumescimento (inchamento) e solubilidade.....	57
3.4.2	Capacidade de absorção de água e óleo.....	59
3.4.3	Claridade da pasta.....	60
3.4.4	Propriedades da pasta	61
3.4.4.1	Gelatinização e retrogradação	63
3.4.4.2	Viscosidade.....	66
3.5	Utilização de amidos na indústria de alimentos e seu mercado no mundo	69
4	MATERIAL E MÉTODOS	74
4.1	Matéria-prima.....	74
4.2	Extração do amido.....	74
4.2.1	Composição centesimal do amido nativo	76
4.3	Modificação do amido	76
4.3.1	Modificação por oxidação	76
4.3.1.1	Determinação do conteúdo de carboxila do amido oxidado.....	77

4.3.1.2	Determinação do conteúdo de carbonila do amido oxidado.....	77
4.3.2	Modificação por hidrólise ácida	78
4.3.3	Modificação por succinilação	78
4.3.3.1	Determinação do grau de substituição (GS) do amido succinilado.....	78
4.3.4	Modificação por fosfatação ou Intercruzamento	79
4.3.4.1	Determinação do grau de substituição (GS) do amido intercruzado	80
4.3.5	Modificações combinadas	80
4.4	Caracterização dos amidos nativo, modificados e combinados.....	80
4.4.1	Microscopia dos grânulos (estrutura granular).....	80
4.5	Propriedades funcionais dos amidos nativo, modificados e combinados	81
4.5.1	Poder de intumescimento (inchamento) e solubilidade.....	81
4.5.2	Capacidade de absorção de água (CAA) e óleo (CAO)	82
4.5.3	Claridade da pasta.....	82
4.5.4	Propriedades da pasta	82
4.6	Análise estatística.....	83
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	84
5.1	Composição centesimal do amido nativo.....	84
5.2	Amidos modificados e combinados	87
5.2.1	Grau de substituição (GS) dos amidos modificados e combinados.....	87
5.2.1.1	Conteúdo de carboxila e carbonila do amido oxidado	88
5.2.1.2	Grau de substituição (GS) dos amidos succinilado e hidrolisado-succinilado.....	90
5.2.1.3	Grau de substituição (GS) dos amidos intercruzado e hidrolisado-intercruzado	91
5.3	Caracterização dos amidos nativo, modificados e combinados.....	93
5.3.1	Microscopia dos grânulos (estrutura granular).....	93
5.4	Propriedades funcionais dos amidos nativo, modificados e combinados	96
5.4.1	Poder de intumescimento (inchamento) e solubilidade.....	96
5.4.2	Capacidade de absorção de água (CAA) e óleo (CAO)	102
5.4.3	Claridade da pasta.....	105
5.3.4	Propriedades da pasta	107
6	CONCLUSÃO.....	112
	REFERÊNCIAS	
	APÊNDICES	

1 INTRODUÇÃO

O taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) é uma cultura de grande importância econômica e cultural em diversas regiões tropicais e subtropicais do mundo, ocupando lugar de destaque na alimentação de muitos povos dessas regiões. É mais explorado na agricultura familiar, por possuir versatilidade de consumo ao natural ou processado. Além disso, apresenta grande potencial tanto para exportação como para o processamento industrial (BRASIL, 2010).

A perspectiva da industrialização do taro visando diversificar o mercado, oferecendo produtos processados e de fácil uso na alimentação humana, vem se tornando um grande negócio e abrindo espaço na cadeia produtiva desta importante cultura, melhorando sua competitividade e sustentabilidade. Se explorada tecnicamente, a cultura do taro, pode provocar grande impacto socioeconômico ao setor agrícola nacional, particularmente, no Nordeste brasileiro (EMEPA, 2009).

Em avaliação feita sobre a potencialidade de plantas tropicais, o taro apresentou o maior valor potencial de produção de amido por área, entre sete espécies pesquisadas, e, em função do seu rendimento agrícola, evidenciou um grande potencial para produção industrial de fécula (LEONEL e CEREDA, 2002), além de apresentar excelente percentual de amido em sua constituição, cerca de 80% (DAIUTO e CEREDA, 2003). Contudo, o desenvolvimento de novas tecnologias complementares às atualmente disponíveis, contribuiria para a melhoria da produtividade e da qualidade da fécula do taro, possibilitando assim a oferta de um produto que atenda às exigências dos mercados consumidores.

O amido é uma importante fonte energética para a alimentação humana (LEONEL e CEREDA, 2002), podendo ser extraído e utilizado para diversos fins (MATSUGUMA, 2006). O amido é o produto amiláceo extraído de partes comestíveis dos vegetais, sendo fonte mais importante de carboidratos na alimentação humana em todo o mundo, representando 80 a 90% de todos os polissacarídeos da dieta e disponível em quantidades suficiente, permitindo que o amido seja extraído com elevado grau pureza nos processos industriais. Formado por polímeros de glicose, o amido é depositado sob a forma de grânulos nas células que podem apresentar formas e tamanhos variados dependendo da fonte botânica (WÜRZBURG, 1989).

O amido pode ser utilizado em várias indústrias, sendo as principais consumidoras as indústrias de papel, têxtil, e, de alimentos, onde é empregado como ingrediente em alimentos processados, sendo esta uma de suas principais áreas de aplicação.

Quando novos produtos são desenvolvidos, amidos com propriedades específicas são utilizados para conferir a funcionalidade desejada ao alimento. No entanto, essas aplicações apresentam limitações que dificultam sua utilização na forma nativa, em determinados produtos. Essas limitações podem ser solucionadas com modificações pelas vias química, física, enzimática e combinação de diferentes vias, conferindo ao amido propriedades funcionais peculiares. Portanto, as aplicações de amidos são dependentes de suas propriedades físicas e químicas, as quais variam de uma espécie para outra, ou são influenciadas por fatores ecológicos e agronômicos (ADEBOWALE *et al.*, 2005). Essas modificações permitem “moldar” o amido de acordo com a finalidade desejada, gerando produtos amiláceos mais específicos (ALEXANDRINO, 2006). A funcionalidade dos amidos influencia ou controla propriedades, como textura, volume, consistência, umidade e vida de prateleira dos alimentos (RAEKER *et al.*, 1998).

As principais fontes comerciais de amido no mundo são os órgãos de reserva de algumas plantas, dentre eles, os grãos de cereais (milho e arroz); algumas raízes (mandioca) e tubérculos (batata) e sementes de leguminosas (feijões e ervilhas). Os amidos dessas plantas são em sua maior parte submetidos aos diversos tipos de modificações existentes, podendo citar a oxidação, hidrólise ácida, succinilação, intercruzamento, entre outras. Cada amido modificado pode apresentar diversas propriedades e que permite usos específicos na indústria de alimentos, em maior ou menor grau. Entretanto, há necessidade que as pesquisas se intensifiquem com relação às novas fontes alternativas de amido, tornando possível avaliar a qualidade de seu amido nativo, e, se necessário, realizar modificações que possam melhorar suas qualidades funcionais, aumentando as possibilidades produtivas das indústrias alimentícias (PEREIRA, 2008; CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003).

O grau de modernização e os hábitos de consumo da população é que determinam a demanda da produção de amidos modificados. À medida que um país se desenvolve as indústrias se expandem resultando no aumento da produção e da procura por alimentos industrializados. Este potencial depende diretamente do grau de modernização das indústrias e dos hábitos de consumo da população, como, por exemplo, a busca por pratos prontos e semiprontos, conservas e congelados; portanto, a demanda por esses produtos esta diretamente relacionada ao crescimento da economia do país (CARDOSO, 2003). Por isso, há a necessidade que as pesquisas se intensifiquem com relação às modificações e possíveis combinações dessas modificações em amidos nativos, e assim novas propriedades serão descobertas.

Torna-se necessário, portanto, realizar pesquisas sobre novos amidos nativos e modificados que apresentem propriedades específicas capazes de conferir atributos desejados para elaboração de produtos de qualidade. E a possibilidade de introduzir novas matérias-primas agrícolas como fontes de amido com características interessantes industrialmente, vem suscitando o interesse dos industriais da área, pois proporcionaria um crescimento diferenciado em nível mundial, visto que no Brasil existe uma grande variedade de fontes amiláceas ainda pouco exploradas comercialmente (VILPOUX, 2003).

Neste contexto, para incrementar as possibilidades de uso e atender a demanda de características reológicas específicas de novos produtos alimentícios, o amido nativo de taro clone Macaquinho foi modificado quimicamente, neste estudo, visando à melhoria de suas propriedades funcionais. Onde o caráter inédito desta pesquisa é evidenciado nas modificações combinadas, partindo da hidrólise ácida, que aumenta a quantidade de hidroxilas, elevando a capacidade destas se ligarem a outros compostos, seguidas de succinilação ou intercruzamento, buscando aumentar a quantidade de grupos funcionais introduzidos na molécula de amido e possibilitando a intensificação de algumas propriedades específicas, nunca estudadas anteriormente, objetivando oferecer ao mercado de amido novos produtos com características que atendam as exigências industriais.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Conhecer as diferenças entre as propriedades funcionais do amido não modificado (nativo) e os amidos modificados e combinados quimicamente de taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) clone Macaquinho, e comparar estas propriedades, procurando oferecer uma nova alternativa de matéria-prima para as indústrias alimentícias, especificamente de amidos.

2.2 Específicos

- Extrair o amido de taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) clone Macaquinho;
- Determinar a composição química do amido nativo;
- Realizar as modificações do amido por oxidação, hidrólise ácida, succinilação, e intercruzamento;
- Efetuar a combinação de modificações a partir da hidrólise ácida seguida de succinilação ou intercruzamento;
- Determinar os graus de modificação dos amidos e verificar a porcentagem de grupos substituintes dos amidos modificados e combinados;
- Estudar a estrutura dos grânulos dos amidos nativo, modificados e combinados;
- Verificar as propriedades funcionais dos amidos nativos, modificados e combinados, com base no estudo do poder de inchamento e solubilidade, capacidade de absorção de água e óleo, claridade da pasta e propriedade da pasta.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Taro (*Colocasia esculenta* L. Schott)

As aráceas, conforme Siviero (1984) citado por Ramos Filho; Ramos; Hiane (1997) são conhecidas na China há 100 anos a.C. e têm como origem as regiões tropicais úmidas da Ásia (Índia, Bangladesh e Myanmar), além de se constituírem em uma das famílias mais antigas de plantas cultivadas, com inúmeras espécies e variedades disponíveis atualmente. Cultivadas por povos das regiões tropicais e subtropicais, onde o cultivo de outra olerácea, como, por exemplo, a batata, é afetado pela alta temperatura local, são largamente consumidas no Egito, Filipinas, Hawai e algumas ilhas do Caribe e Pacífico, onde assumem considerável valor comercial.

Mais de 800 espécies de Araceae têm importância econômica (ornamentais, alimentícias ou medicinais) ou etnobotânica e cerca de 10% da população mundial utiliza na alimentação os rizomas de *Colocasia esculenta* (L.) Schott, chamada popularmente de “taro” na maioria dos países (PEDRALLI, 2002). O taro é de ocorrência comum nos trópicos úmidos e sua importância reside no valor alimentar e na forma de consumo.

Segundo Santos *et al.* (2007) a origem dos nomes vulgares das espécies muitas vezes é obscura ou mesmo impossível de serem identificadas. Face à semelhança que apresentam alguns tipos de sistemas subterrâneos de *Dioscorea* com algumas espécies de *Colocasia*, observa-se em muitos trabalhos publicados na literatura brasileira certa confusão na terminologia usada para definir suas estruturas, principalmente quando se relacionam “inhame” e “cará” (PEDRALLI, 2002).

Através da proposta de padronização da nomenclatura do “inhame” e do “cará”, no “I Simpósio Nacional sobre as Culturas do Inhame e do Cará”, ficou estabelecido que os órgãos governamentais, universidades, empresas de pesquisas e de extensão rural, Sociedade de Olericultura do Brasil e demais entidades ligadas ao setor agrícola, oficializem e divulguem, no âmbito técnico-científico nacional, a nova nomenclatura, onde “inhame” (*Colocasia esculenta* L. Schott) passa a ter a denominação definitiva de “taro” e as Dioscoreáceas (*Dioscorea spp.*), chamadas popularmente no norte/nordeste brasileiro de “carás” e “inhames”, passam a ter a denominação definitiva de “inhame”. As espécies de “carás” cultivadas serão consideradas como variedades de inhame (PEDRALLI, 2002).

A cultura do taro, se for explorada tecnicamente pode provocar grande impacto socioeconômico ao setor agrícola nacional, particularmente, nos principais mercados do

Nordeste e nas colônias japonesas dos diversos Estados brasileiros, onde a produção destina-se principalmente à culinária, na forma de sopas, misturas para pães, cozidos com carnes, assados e processados na forma de purê (MONTEIRO e PERESSIN, 2002).

O desenvolvimento de novas tecnologias complementares às atualmente disponíveis, contribuiria para a melhoria da produtividade e da qualidade nutricional do taro, possibilitando assim a oferta de um produto de qualidade que atenda às exigências dos mercados consumidores (EMEPA, 2009). Nessa perspectiva, no Brasil pode-se esperar um incremento significativo no volume das exportações de taro e um melhor retorno econômico, tornando-o um negócio promissor.

3.1.1 Características culturais

A tendência mundial mostra a necessidade de se abastecer os mercados com produtos obtidos de culturas com tratos culturais mais ecológicos e que causem menos entropia, especialmente nas áreas novas, onde ainda é possível a racionalização agroeconômica (HEREDIA ZÁRATE e VIEIRA, 1998).

Segundo Silva (1996), apenas as plantas de maior dinâmica fisiológica vegetal, com retenção hídrica e rusticidade às intempéries climáticas é que prevalecerão, como é o caso das hortaliças chamadas alternativas ou não convencionais, como taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) (Figura 1), inhame (*Dioscorea* sp.) e mandioquinha-salsa (*Arracacia xanthorrhiza* Bancroft) (VIEIRA *et al.*, 1999).



Figura 1 - Planta de taro (*Colocasia esculenta* L. Schott).
Fonte: Santos *et al.*, 2007.

As espécies do gênero *Colocasia* são importantes na agricultura de clima tropical e na alimentação nos países em desenvolvimento porque as plantas apresentam rusticidade de cultivo e têm grande produção por unidade de área (HEREDIA ZÁRATE *et al.*, 2009), destacando-se como uma cultura de baixo custo de produção, pouco exigente em fertilidade do solo e insumos e de fácil conservação (HELMICH e HEREDIA ZÁRATE, 2010).

O taro, segundo Brasil (2010), é uma cultura de grande importância econômica e social em diversas regiões tropicais e subtropicais do mundo, ocupando lugar de destaque na alimentação de muitos povos dessas regiões. No Brasil é mais explorado na agricultura familiar e cultivado principalmente nos estados das regiões Centro-sul, sendo Minas Gerais o Estado maior produtor do País, onde o taro está presente em quase todos os municípios.

A planta caracteriza-se por suas enormes folhas verde-escuro, limbo na forma de coração, pecíolo verde ou arroxeadado, longo e inserido no meio da folha, com altura variando de 30 a 180cm de acordo com a cultivar. O caule, que é a parte consumida, é formado por rizomas carnosos, sendo um central chamado de rizoma-mãe e vários laterais ou rizomas-filhos, com valores nutricionais semelhantes ao dos tubérculos da batata inglesa. Os rizomas são revestidos por uma túnica fibrosa e o rizoma-mãe apresenta ainda numerosas radículas. A coloração da polpa das partes amídicas comestíveis depende do clone, sendo mais comuns as cores branca e cinza-arroxeadada, sendo esta última a mais preferida.

A polpa do taro possui versatilidade de formas de consumo, especialmente quando processado, podendo ser utilizado na alimentação humana e animal e como matéria-prima para a indústria de colas, dextrinas e gomas, dentre outras. Apresenta grande potencial tanto para exportação como para o processamento indústria.

Variedades Tradicionais - O taro é propagado vegetativamente por meio de rizomas, por conseguinte as cultivares são consideradas clones. As cultivares são classificadas em “mansas” ou “bravas” (coçadoras), de acordo com as concentrações de oxalato de cálcio. As cultivares “mansas”, com menores teores, mais conhecidas são: Japonês (limbo foliar arredondado e cor verde claro, pecíolo verde claro, rizoma-mãe de tamanho grande com rizomas-filho arredondados e grandes); Chinês (limbo foliar arredondado e de cor verde, pecíolo verde, no centro e semiarroxeadado no terço superior e inferior, rizoma-mãe médio com rizomas-filho grandes e semialongados) e **Macaquinho** (limbo foliar alongado e de cor verde, pecíolo roxo, rizoma-mãe de médio para pequeno, com rizomas-filho arredondados e de tamanho médio). Estas podem ser consumidas na alimentação humana. Já as cultivares do grupo denominado de “bravo” ou “coçador”, devido ao sabor acre ou picante apresentado pelos rizomas e pelas folhas, são utilizados na alimentação de suínos.

Clima e Solo - A planta de taro exige temperatura e pluviosidade elevadas, adaptando-se bem ao plantio na primavera-verão, com irrigação complementar. Adapta-se melhor aos solos argiloarenosos, bem drenados, devendo-se evitar solos excessivamente argilosos sendo pouco exigente em fertilidade. O taro é resistente aos estresses ambientais, tais como excesso de água e, altas ou baixas luminosidades e insolação.

O taro tem grande faixa de adaptação climática e de solos e o tempo requerido para alcançar a maturidade e produzir rizomas varia de acordo com fatores como as disponibilidades de água e de luz e, especialmente, temperatura (HEREDIA ZÁRATE, 1990). A capacidade das plantas produzirem em condições consideradas impróprias para a agricultura tradicional, como pantanais e áreas alagadiças, faz dessa espécie a cultura de subsistência ideal para áreas onde não se usa tecnologia avançada (HEREDIA ZÁRATE; VIEIRA; SILVA, 1996/97).

Época de Plantio - É uma hortaliça de clima tropical, quente e úmido e intolerante ao frio. Em regiões de clima ameno pode ser plantado de setembro a dezembro e em regiões de clima quente de agosto a fevereiro. Em regiões que apresentam temperaturas acima de 20°C no inverno o plantio mais antecipado, permite colocar o produto no mercado também mais cedo, com melhores preços.

Plantio - Comercialmente a propagação do taro pode ser por rizomas centrais ou “rizomas-mães”, rizomas chupões ou “rizomas-filhos”; por meio de mudas (rizomas cuja parte basal tenha sido cortada, ficando com cerca de 6,0cm de comprimento, além do corte da parte aérea para ficar com 15,0 a 25,0cm de pecíolo). Outras opções consistem em plantar os “rizomas-filhos” pequenos com folhas jovens e utilizar os rizomas-mães ou rizomas-filhos, inteiros ou cortados (HEREDIA ZÁRATE; VIEIRA, 2003). As populações de plantas utilizadas variam com a tecnologia e os locais de cultivo podendo variar entre 33.300 e 125.000 plantas/ha).

Colheita - Alcançado de sete a nove meses após o plantio, quando as folhas começam a amarelar, murcham e secam. Pode permanecer no campo por até três meses sem ser colhido desde que o solo seja bem drenado e no período seco do ano. Deve sempre ser colhido antes das chuvas. A colheita é feita manualmente ou semi-mecanizada. Em seguida, efetua-se a limpeza dos rizomas que consiste no corte da parte aérea e na retirada do excesso de raízes e de túnicas, segundo a variedade cultivada.

Comercialmente os rizomas-filho são separados dos rizomas-mãe e classificados por tamanho. O produto, após classificado, deve ser acondicionado em caixas tipo K (caixas de madeira), com capacidade para 22kg, ou embalados em sacos telados com capacidade para

20kg. O armazenamento pode ser feito em galpões bem ventilados, espalhando os rizomas em camadas finas, facilitando a circulação de ar entre eles. A temperatura de 10 graus é ideal. Pode atingir produtividades entre 30.000kg/ha e 58.000kg/ha (HEREDIA ZÁRATE; VEIRA; MARTINS 2003).

Produtividade - A produtividade do taro é grandemente variável por causa das diferenças nas práticas de plantio, das técnicas de irrigação e do desconhecimento das características genótípicas das diferentes espécies e cultivares, variando assim o tempo requerido para alcançar a maturidade e produzir rizomas (HEREDIA ZÁRATE *et al.*, 2007).

Devido às características de rusticidade de cultivo e valor nutricional, o taro é uma das espécies tuberosas sugeridas pela FAO (Food and Agriculture Organization) como cultura alternativa para aumentar a base alimentar em países em desenvolvimento (PEREIRA *et al.*, 2004). No ano de 2007, no planeta, foram cultivados com taro 1.633 mil ha, com produção de 11.267 mil toneladas e produtividade de 6,9t/ha (FAOSTAT, 2009).

Economicamente o taro é um alimento barato, apresentando elevado rendimento por unidade de área plantada. Características de rusticidade edafoclimáticas, resistência a pragas e doenças, alta produtividade e fácil conservação pós-colheita (BRASIL, 2010).

No Brasil, no estado de Minas Gerais, são cultivados os clones Chinês, Japonês e **Macaquinho** (Figura 2) (GONDIM, 2006). No estado do Rio de Janeiro, em especial na região serrana, são cultivados os clones Branco, Chinês, Japonês, Rosa e Roxo (OLIVEIRA *et al.*, 2004; SILVA *et al.*, 2006; OLIVEIRA *et al.*, 2008). O estado do Espírito Santo destaca-se como tradicional produtor de taro, com predomínio de plantio do clone Chinês e recentemente o clone São Bento, que apresenta alta produtividade, superior à dos demais clones (CARMO e PUIATTI, 2004).



Figura 2 - Rizomas de taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) clone Macaquinho.

Fonte: Acervo próprio.

Dentre os clones de taro estudados em Mato Grosso do Sul, para comercialização ao natural, tanto em condições de solo sempre úmido como de época seca do pantanal sul matogrossense, em geral sobressaíram os clones Japonês, **Macaquinho** e Chinês, na sua ordem, por apresentarem altas percentagens de rizomas filho, com massas superiores a 25g e com formatos regulares, ovóides e arredondados (HEREDIA ZÁRATE *et al.*, 2006).

Forma de consumo - Os rizomas de taro são alimentos ricos em amido e de fácil preservação. O taro, por suas características nutricionais, tem possibilidades de uso humano sob diferentes formas de preparo, podendo substituir, total ou parcialmente, a batatinha, a mandioca, o milho, o trigo e outras espécies amídicas (ANUÁRIO, 1994).

A perspectiva da industrialização do taro visando diversificar o mercado, oferecendo produtos processados e de fácil uso na alimentação humana poderá, também, ser um grande negócio e abrir espaço na cadeia produtiva, melhorando sua competitividade e sustentabilidade (EMEPA, 2009).

Sob o ponto de vista nutricional, o taro é superior a batata doce, batata, inhame e mandioca. Apresenta um elevado valor calórico, tendo na estrutura alimentar das regiões tropicais a mesma posição que a batata ocupa nas regiões temperadas (MANSANO, 2007). Seus rizomas são ricos em carboidratos, proteínas, vitaminas do complexo B e minerais (como teores elevados de cálcio, fósforo, e ferro, além da alcalinidade das cinzas) (Quadro 1) (LEONEL; OLIVEIRA; DUARTE FILHO, 2005). Embora de baixo conteúdo em lipídios, apresenta alto nível de ácidos graxos insaturados e antocianinas. Os grânulos de amido têm fácil digestibilidade, alto valor energético e não alergenicidade, compondo uma matéria-prima alimentícia com excelentes características nutricionais (RAMOS FILHO; RAMOS; HIANE, 1997). A farinha do taro não possui glúten, diferentemente do trigo, do centeio, da cevada e da aveia (MANSANO, 2007).

Quadro 1 - Composição centesimal de rizomas de clones de taro (*Colocasia esculenta* L. Schott).

Componentes	Valores médios (%)				
	<i>Macaquinho</i>	Japonês	Chinês	Cem/Um	<i>Branco</i>
Umidade	8,70	8,77	9,40	9,80	8,97
Proteína	6,89	7,20	4,62	5,63	6,28
Lipídios	0,62	0,34	0,25	0,38	0,47
Fibra	10,74	9,16	12,60	11,12	10,66
Resíduo mineral	5,13	6,71	4,68	4,95	5,76
Amido	67,92	67,82	68,45	68,12	67,86

Fonte: Heredia Zárate e Vieira (2001), com modificações na formatação.

O amido do taro, por ser facilmente assimilado pelo organismo, pode ser usado em alimentos infantis, alimentos hipoalérgicos e como sucedâneo de cereal em dietas destinadas às pessoas com doença celíaca. À semelhança da batata, os rizomas de taro podem ser consumidos assados, cozidos ou fritos em óleo, e quando transformado em farinha podem ser utilizados na produção de sopas, biscoitos, pães, bebidas e pudins.

Vários estudos sobre processamento e utilização da farinha de taro em produtos de panificação, demonstraram a viabilidade da substituição da farinha de trigo pela desta matéria-prima, podendo ser utilizada em diversos pratos, doces ou salgados. Sendo empregada nas formulações para pão, biscoito e bolo, e também no desenvolvimento de derivados extrusados com formato de grão de arroz, talharim e espaguete a partir de farinha de taro, obtendo produtos de boa qualidade sensorial, com menor tempo de cocção que os similares comerciais (HEREDIA ZÁRATE e VIEIRA, 2004).

O fator desfavorável do taro, que pode ser eliminado através do cozimento, seria a presença de acidez, causadora de irritação da mucosa oral e da epiderme, a qual estaria associada a cristais de oxalato de cálcio liberados do interior de células especiais, denominadas idioblastos (LEONEL; OLIVEIRA; DUARTE FILHO, 2005).

3.2 Amido

Conforme a ABAM (Associação Brasileira dos Produtores de Mandioca), amido é o produto amiláceo extraído das partes aéreas comestíveis, e fécula é o produto amiláceo extraído das partes aéreas e subterrâneas comestíveis de alguns vegetais e segundo a legislação brasileira (BRASIL, 1978) o produto deverá ser designado amido ou fécula, seguido do nome do vegetal de origem. Estes amidos e féculas são chamados de amidos naturais ou nativos para diferenciar dos amidos modificados (BRASILEIRO, 2006).

O amido é a principal fonte de energia dos grãos de cereais e a principal substância de reserva nas plantas superiores. E embora a quantidade de amido contida nos grãos varie, geralmente entre 60 e 75% do peso do grão, fornece de 70 a 80% das calorias consumidas pelo homem. Depois dos açúcares mais simples (sacarose, glicose, frutose, maltose) é o principal carboidrato que os vegetais superiores sintetizam a partir da fotossíntese (CEREDA e VILPOUX, 2005; MATSUGUMA, 2006). Constitui a principal reserva de carbono das plantas. Sua formação ocorre devido à atividade coordenada de algumas enzimas, tanto nas organelas fotossinteticamente ativas, onde o amido é reserva temporária, quanto nos amiloplastos de órgãos de reserva (CEREDA *et al.*, 2001).

Entre as matérias primas para a extração do amido destacam-se as raízes (mandioca) e tubérculos (batata) e rizomas (inhame e taro), com 60 a 90%, em base seca; as leguminosas (feijão, ervilha e lentilha) com 25 a 50%; e os cereais (milho, o trigo e arroz), onde o conteúdo de polissacarídeo varia de 30 a 80% (MATSUGUMA, 2006) e; algumas frutas tropicais (banana) que quando verdes podem conter acima de 70% em base seca (NÚÑEZ-SANTIAGO; BELLO-PÉREZ; TECANTE, 2004).

O amido puro tem coloração branca, é insípido e, se adicionado a água fria e mantido sob agitação constante, forma uma suspensão de aspecto leitoso, decantando-se após repouso. Embora se observe que uma pequena fração do amido é solúvel à água, quando sob agitação, é tido como praticamente insolúvel, o que permite que a indústria consiga obtê-lo em estado puro.

Na sua fonte de origem o amido está localizado na forma de grânulos, parcialmente cristalinos, com morfologia, composição química e estrutura supermolecular características particulares de cada espécie de plantas. A funcionalidade do amido é devida à presença de dois componentes de alto peso molecular, amilose e amilopectina, e da organização física destas macromoléculas em sua estrutura granular (FRENCH, 1984).

O amido deve ser considerado como uma fonte de glicídios capaz de dar por tratamento térmico, químico ou enzimático, uma variedade de produtos alimentícios intermediários para serem utilizados nos setores da indústria agroalimentícia. Também tem alta aplicação nas indústrias têxtil, de papel e farmacêutica (LIDEN e LORIENT, 1996).

O Brasil, Tailândia, Filipinas e Indonésia estão entre os maiores produtores de amido e juntos somam cerca de 8% da produção mundial deste polímero (COOKER e COCK, 1989). A produtividade de amido nos Estados brasileiros no ano de 2008 pode ser visualizada na Figura 3.

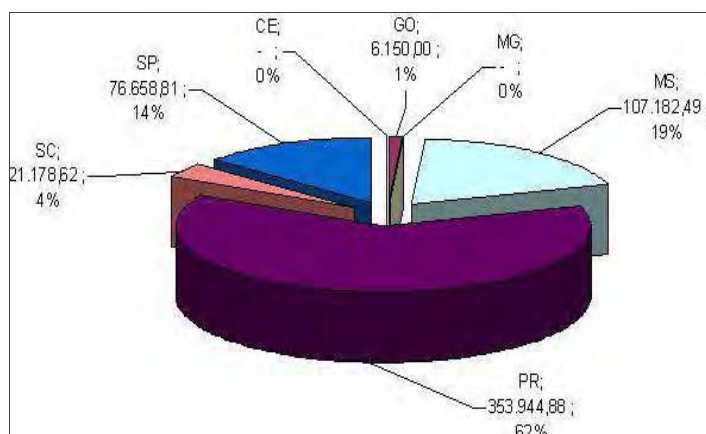


Figura 3 - Produção brasileira de amido por Estado - Ano 2008.
Fonte: ABAM, 2008.

3.2.1 Características e estrutura do grânulo

O amido é um carboidrato de reserva das plantas, armazenado na forma de grânulos semicristalinos e que se formam através da biossíntese que ocorre em organelas subcelulares especializadas, os amiloplastos, que possui uma membrana lipoproteica limitante. Dentro dos amiloplastos encontram-se as enzimas que catalisam a biossíntese da amilose e amilopectina (GALLIARD e BOWLER, 1987) que são arranjadas num grânulo de tamanho particular, relativamente insolúvel em água (FRANCO *et al.*, 2002). Estes grânulos são estruturas semicristalinas, compostos de macromoléculas lineares e ramificadas (CEREDA *et al.*, 2001). A amilose, que é essencialmente linear e amilopectina, um polímero muito ramificado (RIBEIRO e SERAVALLI, 2004), compõem o grânulo de amido na proporção de 20:80 (ALONSO *et al.*, 1999 *apud* SINGH; CHAWLA; SINGH, 2004).

O material inicial para a biossíntese do amido é a sacarose, que é transportada dos tecidos fotossintéticos da planta em desenvolvimento para os órgãos de armazenamento. A formação das cadeias poliméricas do amido ocorre em uma matriz lipoproteica e o amiloplasto em desenvolvimento contém materiais lipídicos e protéicos, constituintes da membrana formadora do envoltório do mesmo e das membranas da matriz interna. O desenvolvimento do grânulo de amido dentro do amiloplasto ocupa uma proporção crescente do volume até que, com o grânulo totalmente desenvolvido, o volume interno é completamente ocupado pelo amido (GALLIARD e BOWLER, 1987).

O amido é encontrado em abundância na natureza só competindo em quantidade com a celulose (GALLIARD e BOWLER, 1987). A organização do amido ocorre em partículas discretas ou grânulos onde a morfologia, composição química e o arranjo relativo das macromoléculas no estado sólido também são características da fonte botânica (NÚÑEZ-SANTIAGO; BELLO-PÉREZ; TECANTE, 2004). Segundo Surmely *et al.* (2003) o amido, nas plantas superiores, organiza-se em uma estrutura macroscópica onde camadas de amilose e amilopectinas são depositadas radialmente em torno de um ponto central, denominado hilo ou “hilum”. O centro ou “hilum”, encontrado no centro da estrutura granular do amido, é considerado o ponto original de crescimento do grânulo (Figura 4).

Quando vistos através de luz polarizada, todos os grânulos de amido sem modificações aparecem claros, enquanto exibem uma “Cruz de Malta” escura. Este fenômeno é conhecido como “birrefringência” e é um indicador do grau de organização dos grânulos (THOMAS e ATWELL, 1997). A deposição continuada do hilo faz crescer a estrutura e dá origem ao semicristalino. Essa propriedade de birrefringência é devida ao alto grau de

orientação molecular interna, não tendo qualquer relação com a forma cristalina em particular (LAJOLO e MENEZES, 2006).

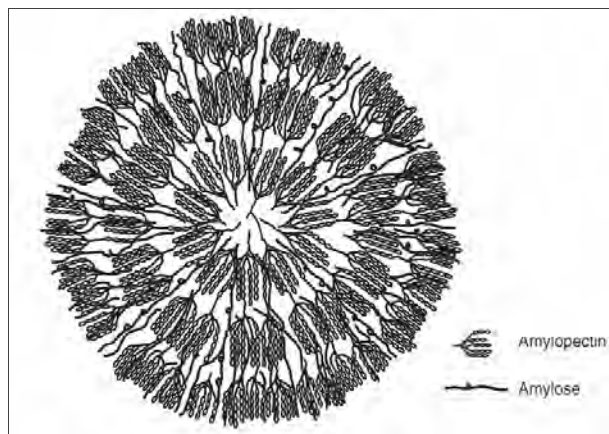


Figura 4 - Representação do grânulo de amido.
Fonte: BeMiller e Wistler, 2009.

Os grânulos de amido apresentam áreas cristalinas e amorfas, o que está relacionado à presença de macromoléculas ramificadas e lineares. A amilopectina de diferentes fontes apresenta variações em termos de comprimento às ramificações resultando em grandes variações das propriedades funcionais. As cadeias de amilopectina estão organizadas de maneiras diferentes, sugerindo uma classificação de cadeias A, B e C (Figura 5).

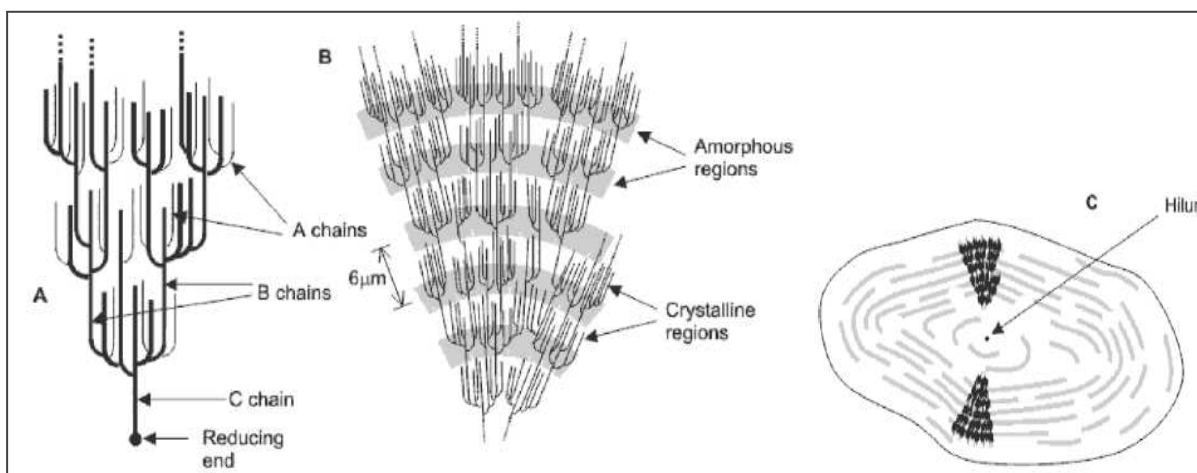


Figura 5 - (A) Cadeias da amilopectina em A, B e C. (B) Estrutura da amilopectina formando as regiões amorfas e cristalinas no grânulo de amido. (C) Modelo da estrutura interna do grânulo de amido com a visualização dos anéis de crescimento e centro ou hilum.

Fonte: Parker e Ring (2001), com modificações na formatação.

A cadeia tipo A da amilopectina é composta por uma cadeia não redutora de glicoses unidas por ligações alfa (1-4) sem ramificações, sendo unida a uma cadeia tipo B por meio de

ligações alfa (1-6). As cadeias do tipo B são compostas por glicoses ligadas em alfa (1-4) e alfa (1-6), contendo várias cadeias tipo A, além de poderem 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 alfa (1-4) e alfa (1-6), com grupamento terminal redutor (ELIASSON e GUDMUNDSSON, 1996; LAJOLO e MENEZES, 2006).

A amilopectina é o maior componente do amido compreendendo 70-80% do seu peso, é altamente ramificada e as unidades de α -D-glucanopirranose estão unidas entre si por ligações glicosídicas alfa (1,4); já as cadeias das ramificações, constituídas de 20 a 25 unidades de α -D-glucanopirranose, estão unidas por ligações glicosídicas alfa (1,6), compreendendo cerca de 5 a 6% das ligações na molécula do amido (JOBLING, 2004; SILVA *et al.*, 2006), de modo que além de unidade de maltose temos em menor proporção isomaltose nos pontos de ramificação (BOBBIO e BOBBIO, 1992). A funcionalidade deste polímero esta diretamente relacionada a estas duas macromoléculas (BILIARDERIS, 1991).

A amilose é uma molécula essencialmente linear na qual unidades de α -D-glucanopirranose estão unidas entre si por ligações glicosídicas alfa (1-4), neste polissacarídeo o número de resíduos de glicose varia de 200 a 10.000, com pequeno número de ramificações, formando assim unidades de maltose, e representando 20-30% do amido normal (BILIARDERIS, 1991).

Os grânulos de amido estão organizados em regiões cristalinas e amorfas, sendo a transição entre essas regiões gradual. A amilopectina é a principal responsável pela cristalinidade do amido (PARKER e RING, 2001). Áreas cristalinas mantêm a integridade dos grânulos permitindo que ocorra inchamento, mas não a completa dispersão das macromoléculas. Durante o aquecimento de uma suspensão de amido as áreas amorfas absorvem água rapidamente e incham, permanecendo unidas pelas regiões cristalinas. Os grânulos inchados são elásticos e responsáveis pela viscosidade das pastas obtidas. Tratamentos térmicos drásticos podem eliminar completamente as áreas cristalinas com a ruptura dos grânulos (SURMELY *et al.*, 2003).

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

Sabe-se que a interação de cadeias lineares de amilose com o iodo gera um complexo de inclusão, no qual as moléculas de iodo ocupam a cavidade central da hélice do polissacarídeo, com a formação de cor com absorção máxima a comprimentos de onda entre 620 e 680nm. No caso da amilopectina, a interação com o iodo resulta em absorção máxima na região entre 530 e 555nm. O amido granular é dissolvido sem haver grande inchamento dos grânulos no solvente dimetilsulfóxido (DMSO), sendo que a susceptibilidade a essa solubilização varia de acordo com a fonte botânica. Em soluções aquosas diluídas, a amilose é instável com a formação de um retículo devido a sua propriedade de retrogradação, enquanto que a amilopectina é menos instável (CEREDA, 2001).

As estruturas químicas das moléculas de amilose e amilopectina estão representadas na Figura 6.

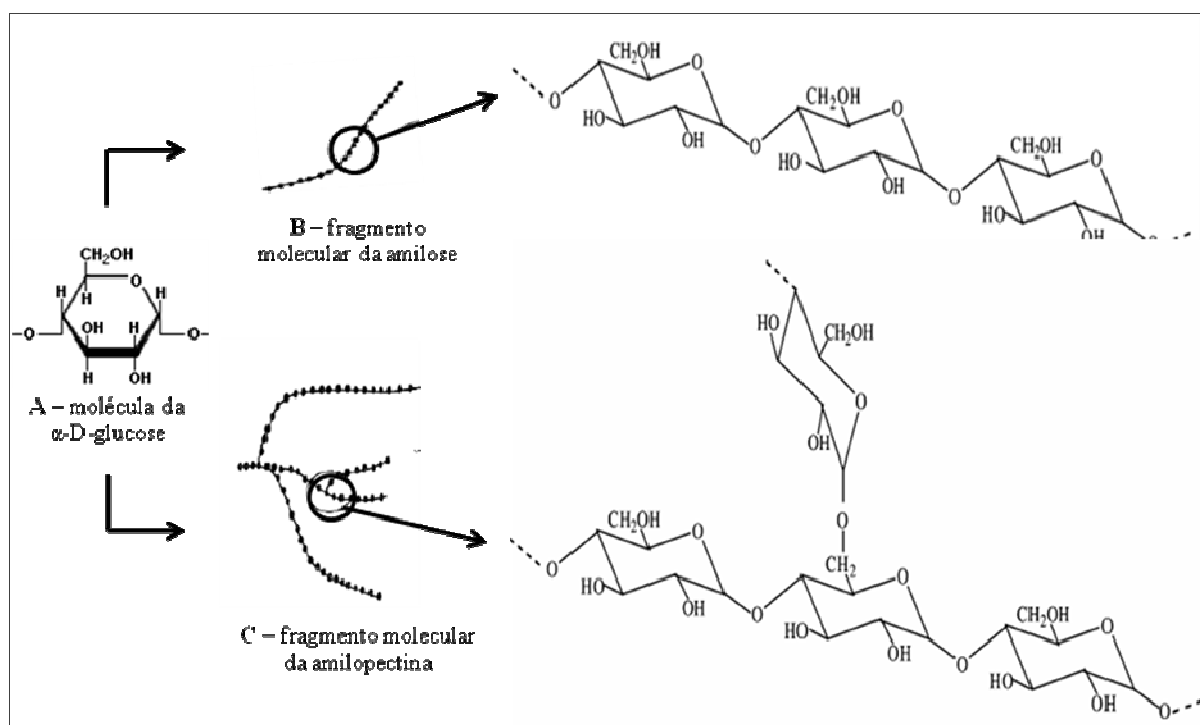


Figura 6 - (A) Representação planar da molécula de α -D-glucose, (B) representação esquemática da estrutura de um fragmento da amilose e (C) representação esquemática da estrutura de um fragmento da amilopectina.

Fonte: Taggart (2004); Muralikrishna e Nirmala (2005), com modificações na formatação.

A amilose possui massa molar de aproximadamente 105 a $106\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, grau de polimerização (DP) de 324-4920 com aproximadamente 9 a 20 pontos de ramificação equivalentes a 3 a 11 cadeias por molécula. E a amilopectina possui massa molar que varia entre 107 - $109\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, com a maioria na faixa de 108. No entanto, estes polímeros possuem baixa viscosidade intrínseca (120 - $190\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$), em função do seu caráter altamente ramificado (BULÉON *et al.*, 1998; TESTER; KARKALAS; QI, 2004).

A estimativa da distribuição do comprimento de cadeias ramificadas da amilopectina é um dos parâmetros mais importantes para a caracterização da estrutura desta macromolécula e para o entendimento da relação entre estrutura química e as propriedades funcionais do amido (PERONI, 2003).

Pelo fato da amilopectina ter papel importante na cristalinidade do grânulo de amido, a presença de amilose diminui o ponto de solubilidade das regiões cristalinas e a energia de início de gelatinização. Maior energia é necessária para iniciar a solubilização na ausência de regiões amorfas ricas em amilose. Esta estrutura cristalina depende do tipo e grau de associação intermolecular existente entre os componentes do amido (SINGH *et al.*, 2003). A extensão da interação entre os componentes das regiões cristalinas e amorfas é influenciada pela razão entre amilose e amilopectina, e pelas características da amilose e amilopectina em termos de peso e distribuição molecular, grau e tamanho das ramificações (HOOVER, 2001).

A proporção de amilose e amilopectina varia conforme a fonte botânica, conferindo características específicas à pasta de amido, dentre elas a viscosidade e o poder de gelificação. O amido deve muito de sua funcionalidade e organização física a estas duas macromoléculas (BILIADERIS, 1991).

Devido a suas propriedades físico-químicas e funcionais exclusivas, este carboidrato tem grande importância nos mais diversos setores industriais. Pode ser utilizado na sua forma natural ou pode, através de processamentos adicionais, dar origem a produtos como amidos modificados, xaropes de glicose, maltose ou frutose e maltodextrinas, entre outros (FRANCO *et al.*, 2002; ROCHA, 2007).

Os grânulos de amido apresentam outros constituintes além da amilose e da amilopectina. Esses componentes são chamados de constituintes menores e são principalmente, os lipídeos, o fósforo, as proteínas e as cinzas, pertencentes a compostos principalmente de fragmentos da parede celular, componentes superficiais, removíveis por procedimentos de extração, e componentes internos (HOOVER, 2001). Além disso, possui sais minerais em pequenas quantidades. A quantidade destes constituintes depende da composição da planta (Quadro 2) e do método de extração. Quanto menor o teor dessas substâncias, melhor a qualidade do amido (PERONI, 2003).

Os lipídeos representam a fração mais importante associada aos grânulos de amido. Teores altos de lipídeos são geralmente encontrados em amidos de cereais (0,8 a 1,2% para amidos de trigo e 0,6 a 0,8% para o milho regular) sendo responsáveis pela fixação de cor, desenvolvimento de aromas e complexações que não ocorrem nos amidos de tuberosas (batata

apresenta aproximadamente 0,1% de lipídeos), onde os teores de lipídeos são mais baixos e que fazem destes amidos os mais neutros e menos sujeitos a complexação (PERONI, 2003).

Quadro 2 - Composição de amidos obtidos de diferentes fontes botânicas.

Amidos	Valores percentuais (%)				
	<i>Carboidratos</i>	<i>Lipídeos</i>	<i>Proteínas</i>	<i>Resíduo mineral</i>	<i>Teor de Fósforo</i>
Mandioca	99,44	0,15	0,20	0,21	0,007
Batata doce	99,51	0,14	0,14	0,21	0,014
Araruta	99,40	0,17	0,15	0,28	0,018
Taro	99,33	0,22	0,19	0,26	0,027
Mandioquinha-salsa	99,59	0,13	0,10	0,18	0,015
Inhame	99,59	0,10	0,09	0,22	0,022
Biri	99,44	0,19	0,13	0,24	0,031
Açafrão	99,26	0,21**	0,30	0,23	Nd
Gengibre	98,94	0,24	0,32	0,50	0,007
Milho (Hoover 2001)	Nd	0,75	0,12	0,03	0,026

*Cada valor representa a média de duas determinações.

** Após desengorduramento no processo de extração.

Nd - Não determinado.

Fonte: Peroni (2003), com modificações na formatação.

Em contraste com os amidos de tuberosas e de legumes, os amidos de cereais são caracterizados pela presença de monoacil lipídeos [ácidos graxos livres (AGL) e lisofosfolipídeos (LFL)] em quantidades positivamente correlacionadas ao teor de amilose. Amidos de trigo, cevada e arroz contêm somente LFL, enquanto outros cereais contêm principalmente AGL e uma quantidade mínima de LFL. Trabalhos têm demonstrado uma correlação entre monoacil lipídeos e as propriedades funcionais de amidos de cevada (MORRISON; MILLIGAN; AZUDIN, 1984), aveia (WANG; WHITE; POLLAK, 1993) e trigo (TESTER e MORRISON, 1990). Monoacil lipídeos podem induzir a formação de complexos de amilose-lipídeo durante a gelatinização, limitando o inchamento, a dispersão dos grânulos de amido e a solubilização da amilose, gerando, desta forma, pastas opacas com viscosidade reduzida e com maiores temperaturas de pasta (BULÉON *et al.*, 1998; SINGH *et al.*, 2003). Complexos de amilose com gorduras podem alterar as temperaturas de gelatinização do amido, alterando a textura e o perfil da viscosidade da pasta resultante e limitando a retrogradação (THOMAS e ATWEEL, 1999).

Segundo Hoover (2001), as proteínas, assim como as cinzas, aparecem em pequena quantidade em amidos de tubérculos e não chegam a alterar suas propriedades funcionais. As

proteínas integrais têm um peso molecular mais elevado do que as proteínas de superfície, incluindo os resíduos das enzimas envolvidas na síntese do amido (BALDWIN, 2001).

Os amidos contêm também quantidades relativamente pequenas de sais minerais (cálcio, magnésio, fósforo, potássio e sódio) os quais são, com exceção do fósforo, de pouca significância funcional. O fósforo é encontrado em três principais formas: monoéster fosfato, fosfolipídeos e fosfato inorgânico e sua presença modifica as propriedades funcionais (LIM; KASEMSUWAN; JANE, 1994). Segundo Blennow; Engelsen; Munck (2000), o fósforo, nas diversas formas que pode ocorrer, aparece ligado covalentemente aos grânulos nativos, alterando algumas propriedades reológicas como pastas muito claras, aumento na viscosidade e na consistência. Monoésteres fosfato também estão seletivamente ligados em regiões específicas dentro da molécula de amilopectina (TESTER; KARKALAS; QI, 2004). Nos amidos de cereais, o fósforo está principalmente na forma de fosfolipídeos, enquanto amidos de tubérculos e raízes são os únicos que contêm monoéster fosfato, com um nível excepcionalmente alto (0,089%) em amido de batata (BULÉON *et al.*, 1998).

3.2.2 Microscopia dos grânulos de amido

O amido é encontrado nos amiloplastos da célula na forma de grânulos, de forma e tamanho distintos, com características intrínsecas que dependem da fonte botânica, podendo ser regulares (esférico, semiesférico, oval, angular, elipsóide, poliédrica, lenticular) ou completamente irregulares (SANGUANPONG *et al.*, 2002). Além de apresentar outras particularidades superficiais, como a posição do hilo e a temperatura de gelatinização (FRANCO *et al.*, 2001). O tamanho dos grânulos de amido está compreendido entre 1 a 100µm (EVANS e HAISMAN, 1979). Microscopicamente, os grânulos de amido comumente medem de 1 a 35µm de diâmetro em cereais (trigo, cevada, milho e aveia) e acima de 100µm em batata (MOON e GIDDINGS, 1993).

O tamanho e a forma dos grânulos de amido estão entre os fatores de importância na determinação de usos potenciais. A determinação do tamanho de partículas e sua distribuição têm obtido crescente interesse das indústrias alimentícias, devido à influência sobre as propriedades de processamento de alimentos em pó (LEONEL; GARCIA; REIS, 2004). Os formatos dos grânulos variam do bastante esférico ao poliédrico (TESTER; KARKALAS; QI, 2004) dependendo da espécie e do estágio de desenvolvimento da planta (Quadro 3).

Quadro 3 - Variação da forma e diâmetro (μm) de grânulos de amido.

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

Fonte: Hurtado *et al.*, 1997.

Os grânulos de amidos de tuberosas são geralmente volumosos e elipsoidais com hilos excêntricos ou poliédricos (GUILBOT e MERCIER, 1985). Grânulos de feijão e ervilha são caracterizados por um disco grosso com um ‘corte’ ao redor da região equatorial ou na extremidade e um recorte em uma extremidade (LINDEBOOM; CHANG; TYLER, 2004). Jane *et al.* (1994) usando a técnica de microscopia eletrônica de varredura, analisaram 54 espécies e nelas observaram grandes diferenças entre tamanho e forma dos grânulos de amido.

A exatidão da distribuição de tamanho dos grânulos é dependente do isolamento do amido e das técnicas de determinação de tamanho. Um bom método de isolamento previne perdas de grânulos pequenos, enquanto uma boa técnica de determinação de tamanho de partícula permite usar um tamanho de amostra mais representativo e medir todas as partículas da amostra (RAEKER *et al.*, 1998). A taxa amilose/amilopectina, peso molecular e estrutura

fina do grânulo também são influenciados pelos tamanhos dos grânulos (LINDEBOOM; CHANG; TYLER, 2004).

Amidos que naturalmente apresentam superfície porosa, como os de milho, são degradados com maior facilidade que aqueles cuja superfície é lisa, como por exemplo, o de mandioca (FRANCO e CIACCO, 1992 e 1998).

Lindeboom; Chang; Tyler (2004) relataram que grânulos pequenos de amido de trigo e cevada são hidrolisados mais rapidamente por ácidos ou enzimas do que grânulos grandes. Isto pode ocorrer devido à maior área de superfície por unidade de peso de grânulos pequenos de amido. Vários pesquisadores (FRANCO e CIACCO, 1998; TANG; WATANABE; MITSUNAGA, 2002) relataram, para amido de milho, cevada e mandioca, que o grau de hidrólise aumentou com o decréscimo do tamanho dos grânulos.

Os tipos de grânulos de amido (em relação ao tamanho) diferem em suas propriedades químicas e físicas e também têm diferentes usos finais (CHIOTELLI e LE MESTE, 2002). Grânulos pequenos podem ser usados como substitutos de gorduras (LIM *et al.*, 1992); enquanto os grandes podem ser aplicados na manufatura de filmes plásticos biodegradáveis (NACHTERGAELE e VAN NUFFEL, 1989).

Dependendo da sua fonte botânica (Quadro 4) o amido apresenta-se em grânulos, com formas e características próprias.

Quadro 4 - Características dos grânulos de alguns amidos.

Amidos	Tipo	Diâmetro grânulos (µm)	T(°C) gelatinização	Característica
Milho	Cereal	5 – 30	62 – 72	Opaca
Arroz	Cereal	3 – 8	68 – 78	Opaca
Trigo	Cereal	1 – 45	58 – 64	Opaca
Batata	Tubérculo	5 – 100	59 – 68	Tendência a gel, coesiva e clara
Mandioca	Raiz	4 – 35	62 – 73	Tendência a gel, coesiva e clara
Milho “waxy”	Cereal	5 – 30	63 – 72	Coesiva e clara
Milho “high amylose”	Cereal	5- 30	63 – 92*	Bastante opaca e forte

* amidos de milho com alto conteúdo de amilose (“high amylose”) não são completamente gelatinizados em água fervente

Fonte: Murphy (2000), com modificações na formatação.

O microscópio eletrônico de varredura permite visualizar as formas e superfícies dos grânulos de amido em três dimensões. Fornecendo 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). Na Figura 7 podem ser

observadas algumas micrografias de grânulos de diversas fontes de amido em microscópio de varredura eletrônica (RVA).

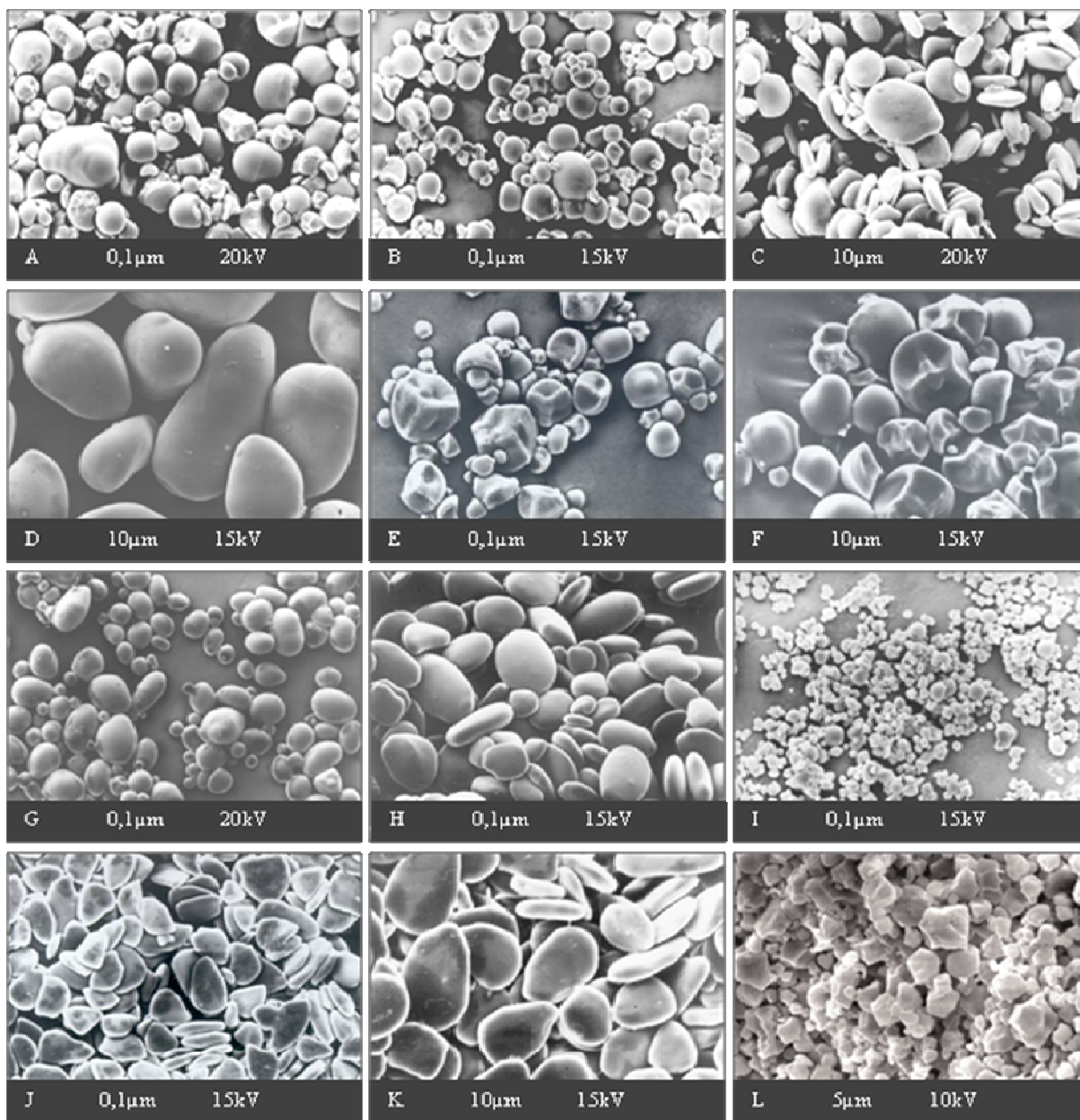


Figura 7 - Formas dos grânulos de diferentes tipos de amidos: (A) mandiоquinha-salsa, (B) mandioca, (C) gengibre, (D) araruta, (E) batata doce, (F) ahipa, (G) batata, (H) biri, (I) taioba, (J) аааааа, (K) zedoária, (L) taro.

Fonte: Leonel (2007), Agama-Acevedo *et al.* (2011), com modificações na formatação.

Os grânulos de amido são formados por camadas que podem ser visualizadas em microscopia ótica, geralmente claras e escuras. 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 dos grânulos, influenciado pela associação molecular e pela composição química (FRANCO *et al.*, 2001).

Amido de Taro

Pesquisas vêm sendo realizadas com a caracterização de féculas de tuberosas amiláceas visando à aplicação em alimentos (CEREDA *et al.*, 2001). Além de estudos de caracterização são realizados os relacionados às propriedades funcionais (GUERREIRO, 2002; DAIUTO, 2005) sem a avaliação de condições reais de aplicação na indústria de alimentos.

Em avaliação feita sobre a potencialidade de plantas tropicais (LEONEL e CEREDA, 2002), o taro apresentou o maior valor potencial de produção de amido por área, com 6,1t/ha, quando comparado, com açafrão, ahipa, araruta, batata doce, biri e mandioquinha salsa (Figura 8). Em função do seu rendimento agrícola, o taro apresenta um grande potencial para produção industrial de fécula. No entanto, a presença de mucopolissacarídeo dificulta e prejudica a extração e seleção desta fécula (DAIUTO e CEREDA, 2003). Segundo Rosenthal; Pelegrino; Correa (1972), para vários pesquisadores a fécula de taro apresenta características tecnológicas desejáveis como a estabilidade em temperaturas elevadas e sob valores baixos de pH.

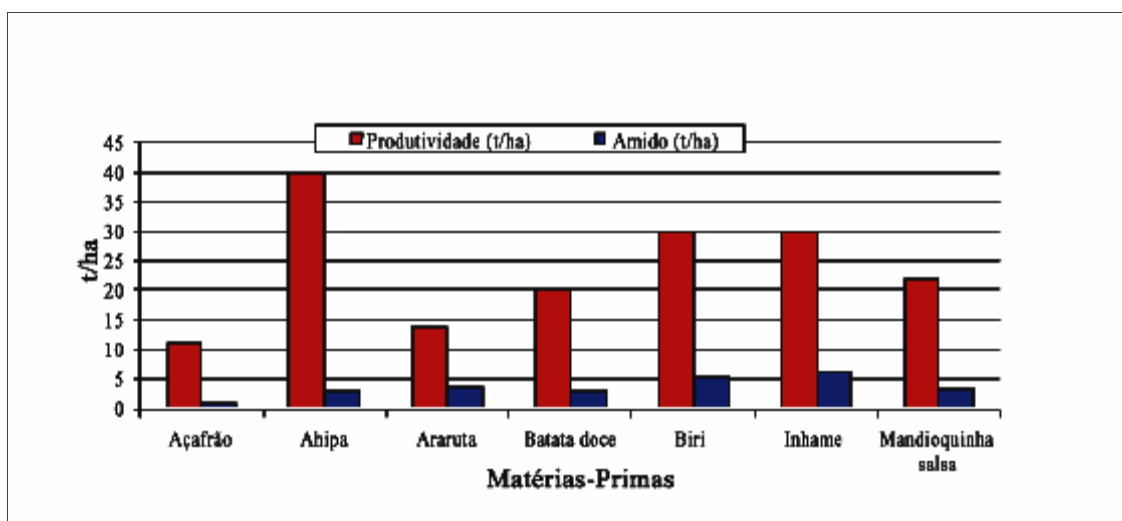


Figura 8 - Produtividade agrícola e rendimento potencial de amido por área de tuberosas tropicais.

Fonte: Leonel e Cereda, 2002.

Daiuto e Cereda (2003) citam que o estabelecimento de um processo de extração eficiente, e o aproveitamento do mucopolissacarídeo como espessante, na mesma ordem que as gomas e mucilagens tradicionais, poderiam viabilizar a utilização comercial da fécula. Na literatura sobre taros (*Colocasia esculenta* L. Schott) encontram-se artigos que exploram a presença de mucilagem, apontando que a mesma interessa ao processamento industrial (NIP, 1997). O uso da farinha de taro, composta por fécula e mucilagem, poderia apresentar os benefícios da mucilagem como estabilizante/espessante. Na literatura cita-se que a mucilagem de taro pode ter uso benéfico em alimentos, como emulsificante ou estabilizante (LIN e HUANG, 1993). Porém, ainda não se conhece profundamente as propriedades deste mucopolissacarídeo (MANSANO, 2007).

Por se tratar de uma cultura muito similar, onde os rizomas confundem-se, em suas características, com os do inhame, acredita-se que sua composição amídica também seja semelhante (Quadro 5). Por isso, pesquisadores como Rosenthal; Pelegrino; Correa (1972) apud Daiuto e Cereda (2003), pesquisaram o amido de inhame e observaram que o mesmo apresenta grânulos com formato regular, elipsóide e ovóide, que os diferencia bastante de outros tipos de amido, além de apresentar propriedades desejáveis em relação à estabilidade nas altas temperaturas e a valores baixo de pH.

Quadro 5 - Caracterização do amido de taro (*Colocasia esculenta* L. Schott).

Componentes	Base Seca g.100g ⁻¹
Amido	83,03
Açúcar redutor	0,11
Proteína	0,09
Lipídeos	0,10
Cinzas	0,22
Fósforo	0,022
Amilose % amido	23,65
Tamanho do grânulo (µm)	13-18
Forma do grânulo	Elipsóide e ovóide

Fonte: CEREDA *et al.* (2002) apud Daiuto e Cereda, 2003.

Os géis de amido de inhame apresentam a desvantagem de alta tendência a retrogradação, porém este problema pode ser resolvido através de processos de extrusão com condições brandas, como baixa temperatura e alta umidade e assim ocorrerá decréscimo na tendência a esta propriedade. Eliminando as propriedades negativas, o amido apresenta

características favoráveis, com alta consistência a frio e grande resistência do gel, favorecendo, portanto a sua recomendação para aplicação na confecção de cremes instantâneos e pudins, entre outras aplicações (ALVES; GROSSMANN; SILVA, 1999).

3.3 Amidos modificados

Para que seja possível analisar a estrutura e avaliar as propriedades tecnológicas, em primeiro lugar é necessária a extração do amido, que mede a quantidade de amido que se consegue obter da matéria-prima. Em nível de laboratório ou industrial é difícil conseguir 100% de extração, ou seja, retirar todo amido que contém (CEREDA *et al.*, 2001). O amido de tuberosas é mais fácil de extrair, enquanto que os amidos de cereais necessitam de mais recursos para sua extração. No entanto a eficiência da extração é responsável pela qualidade do produto em questão. Principalmente porque, durante o processamento e armazenamento, as mudanças ocorridas na estrutura do grânulo influenciam profundamente as suas propriedades funcionais e fisiológicas (LOBO e SILVA, 2003).

O mercado de amidos vem crescendo e se aperfeiçoando nos últimos anos, levando a busca de produtos com características específicas que atendam as exigências da indústria (SILVA *et al.*, 2006). O amido, na sua forma natural, nem sempre possui as propriedades físico-químicas adequadas a determinados requerimentos dos alimentos ou tipos de processamentos. Deste modo, modificações químicas e físicas são largamente realizadas para que estes amidos se tornem mais adequados à fabricação de alimentos preparados, principalmente em países desenvolvidos (PERONI, 2003).

A produção de amidos modificados é uma alternativa que vem sendo desenvolvida há algum tempo com o objetivo de superar uma ou mais limitações dos amidos nativos, e assim aumentar a utilização deste polímero nas aplicações industriais (WÜRZBURG, 1986).

Num mundo onde os consumidores exigem produtos cada vez mais naturais e onde as normas de proteção a esses consumidores são cada vez mais rigorosas, o desenvolvimento de novos amidos para uso alimentar, a partir de modificações, principalmente as químicas, tem se tornado cada vez mais difícil.

Para BeMiller (1997), dificilmente novos reagentes são aprovados para serem usados na modificação de amidos, ou de novos derivados de amidos, principalmente para uso alimentar. Os principais motivos que contribuem para que estas medidas sejam tomadas são: proteção ao consumidor, proteção ao meio ambiente e economia nos custos de produção. Para

o autor, isto explica a baixa quantidade de derivados de amidos surgidos nos últimos 40 anos para usos alimentares.

Faz-se necessário, então, que as empresas processadoras de amido busquem novos produtos capazes de atender tanto as novas exigências dos consumidores quanto as necessidades das indústrias de alimentos, encontrando amidos naturais de fontes alternativas, com propriedades funcionais específicas que possam ser utilizados nos mais diferentes processamentos de alimentos, podendo vir a substituir amidos modificados quimicamente.

Os países tropicais, como o Brasil, possuem grande quantidade de espécies amiláceas pouco estudadas e cujas características poderiam atender a determinados usos alimentares. O conhecimento da estrutura dos grânulos de amido dessas espécies é importante para o entendimento de suas propriedades físico-químicas. Características estruturais tais como teor de amilose, distribuição de comprimento de cadeias ramificadas da amilopectina, teores de monoesterfosfato, fosfolipídeos e lipídeos, distribuição do tamanho dos grânulos e estruturas cristalinas afetam profundamente as propriedades térmicas, propriedades de pasta e poder de inchamento dos amidos que basicamente determinam sua utilização nos alimentos processados.

Segundo Cereda; Vilpoux; Demiate (2003) existem várias formas para classificar as modificações do amido, dentre elas têm-se a que separa as modificações entre físicas e químicas ou em reações degradativas e não degradativas. As reações degradativas alteram a estrutura física e química do amido, de forma que suas propriedades não são mais reconhecidas. Nas reações não degradativas a aparência e até algumas características da estrutura física e química do amido são preservadas, de forma que pode ser difícil identificar se o amido foi ou não modificado. Dentre os amidos modificados mais comuns estão os ácido-modificados ou hidrolisados, oxidados, succinilados, acetilados e inter cruzados. Segundo dados da ABAM no ano de 2008 mais de 70% do amido modificado foi produzido a partir de fécula de mandioca e classificadas as modificações em: físicas, químicas, enzimáticas e combinadas.

O uso de amidos modificados no Brasil é focalizado na indústria de papel e papelão, com menos de 10% sendo destinado à indústria de alimentos, sendo assim necessário um incremento na indústria de modificação do amido para que se tenha uma maior aplicabilidade na alimentação humana. Em 2001, do total da produção de amido, apenas 180.000 toneladas foram na forma de amidos modificados, o que corresponde a apenas 11% da produção nacional, sendo que grande parte desse amido foi destinado à fabricação de papel (VILPOUX, 2003).

Amidos utilizados em uma variedade de alimentos são modificados quimicamente para aumentar a consistência (gelatinização), a claridade da pasta (transparência), a maciez (melhor textura das pastas ou géis), a adesividade, estabilidade das pastas ao resfriamento e congelamento e para adquirir estabilidade durante a estocagem (SHI e BeMILLER, 2000; LIU; RAMSDEN; CORKE, 1999; JANE, 1997; XU e SEIB 1997, e TUSCHHOFF, 1986). Além de adicionar grupamentos hidrofóbicos, melhorar o poder emulsificante, aumentar a estabilidade das pastas, melhorar a formação de filmes, prevenir a retrogradação e reduzir a tendência das pastas em formarem géis (MIYOSHI, 2002; MORIKAWA e NISHINARI, 2000 e SLATTERY; KAVAKLI; OKITA, 2000). As modificações químicas do amido visam obter produtos em que as cadeias sejam menores, ou ainda, que elas sejam interligadas ou adquiram substituintes volumosos.

Dessa forma pode ser usado como espessante quando o objetivo é se obter alta viscosidade e adoçante na fabricação de bebidas em geral, além de ser adicionado como ingrediente funcional em muitos produtos como sopas instantâneas, pudins, balas, produtos em pó a base de carnes e peixes, pode ser usado como ligante em salsichas e linguiças, e em grande variedade de produtos com baixo teor de gorduras, além de ter aplicações em um grande número de processos industriais destacando-se seu uso pelas indústrias de papel e têxtil. O emprego de amidos em geral pode variar de produto para produto de acordo com sua funcionalidade específica (LEONEL e CEREDA, 2002; FRANCO *et al.*, 2001; SLATTERY; KAVAKLI; OKITA, 2000 e HERMANSSON e SVEGMARK, 1996).

A função tecnológica dos amidos modificados não se restringe às propriedades de textura; são também importantes substitutos de gordura, pois melhoram as características de maciez e suculência do produto, além de apresentar características de resistência 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).

Segundo Swinkels (1996) as várias formas de modificar os amidos nativos visam a alteração de uma ou mais propriedades, dependendo do tipo de modificação conduzida (Quadro 6). Assim, a sua oxidação, por exemplo, através da introdução de grupos carboxila, retarda a retrogradação e provoca a formação de géis menos viscosos. A formação de ligações intermoleculares torna-o mais resistente ao calor e reduz o tamanho dos grânulos, dificultando a formação de gel. As reações de substituição, tais como fosfatação, hidroxialquilação e esterificação, reduzem a temperatura de gelatinização e tornam o gel mais resistente a

retrogradação (ELIASSON e GUDMUNDSSON, 1996). O intercruzamento adiciona ao acaso ligações intra e inter-moleculares às moléculas do amido, estabilizando e fortalecendo os grânulos. Pastas de amidos intercruzados são menos propensas a retrogradar frente a tempos longos de cozimento, diminuição da acidez ou cisalhamento severo (HIRSCH e KOKINI, 2002).

Quadro 6 - Amidos modificados, tipos e propriedades.

Tipos	Propriedades
Pré-gelatinização	Dispersão em água fria
Hidrólise parcial acida ou enzimática	Redução da molécula, viscosidade, retrogradação e ressecamento.
Oxidação/branqueamento	Baixa viscosidade, alta claridade da pasta e baixa estabilidade a temperatura.
Dextrinização	Alta solubilidade, baixa viscosidade, alta redução do açúcar.
Eterificação	Melhora na claridade da pasta, aumento da viscosidade, redução da sinéresi e resistir ao congelamento/descongelamento.
Esterificação	Baixa temperatura de gelatinização e retrogradação, baixa tendência de formar gel e alta claridade da pasta
Intercruzamento (<i>cross-linking</i>)	Alta estabilidade do grânulo ao intumescimento, altas temperaturas e a acido.
Combinação de modificação	Estabilidade a meio ácido, degradação química e diminuição da retrogradação durante a estocagem.

Fonte: Singh; Kaur; McCarthy (2006), com modificações na formatação.

Se do ponto de vista químico o amido é igual para qualquer origem botânica, do ponto de vista estrutural é formado de outros polímeros, com diferentes proporções para cada grupo de plantas (BRASILEIRO, 2006). Como os tratamentos químicos são baseados na disponibilidade de um grande número de radicais hidroxílicos nas moléculas do amido, onde podem reagir de diferentes maneiras a diferentes reagentes, as propriedades físicas de amido modificado quimicamente são muito influenciadas pelas propriedades eletrolíticas dos grupos introduzidos e o grau de substituição. Substituintes hidrofílicos como acetil, hidroxil-propil e grupos fosfatos usualmente influenciam sua funcionalidade, mas o grau de mudanças depende particularmente da fonte biológica do amido nativo (BHOSALE e SINHAL, 2006).

Os amidos modificados são caracterizados mediante parâmetros, freqüentemente, dependentes do tipo de derivado que está sendo produzido. O grau de substituição (GS), que caracteriza todos os amidos derivados, é a determinação do número médio (expresso em base molar) de grupos hidroxila de cada unidade D-glucopiranosil que foi derivatizada. O cálculo

do GS é realizado conforme exposto na equação 1 (Fórmula para o cálculo do grau de substituição do amido modificado).

$$GS = 162W \cdot [100M - (M - 1)W]^{-1} \quad (1)$$

Onde:

W = peso do substituinte (%)

M = peso molecular do substituinte

O número máximo possível para o grau de substituição do amido é 3, já que três unidades hidroxilas estão potencialmente disponíveis. Muitos amidos modificados apresentam GS menor que 0,2 (RUTEMBERG e SOLAREK, 1984).

As propriedades químicas e funcionais conseguidas quando se modifica o amido por substituição química depende, entre outros fatores, da fonte do amido, condições da reação (concentração de reagentes, tempo de reação, pH e a presença de catalisador), tipo de substituinte e extensão da substituição (RUTENBERG e SOLAREK, 1984).

Como exemplos de amidos modificados, temos: o polvilho azedo, amido pré-gelatinizado, modificado por ácidos, fosfatado, oxidado por hipoclorito de sódio, amido inter cruzado ou com ligação cruzada (*cross-linked*), dextrinas e/ou maltodextrinas.

No Brasil o mercado de amido modificado que é destinado às indústrias de alimentos atinge cerca de 20.000 toneladas por ano, com exclusão do mercado de polvilho azedo, estimado em torno de 50.000 toneladas. Essa quantidade representa cerca de 10% de amido modificado e 1,5% do mercado de amido. O preparo de amido modificado representa aproximadamente 15% do total de amido produzido, enquanto que na Europa a produção é de aproximadamente 23%, indicando a existência de um potencial de produção principalmente para uso em alimentos (VILPOUX, 2006). No entanto, a pesquisa sobre amidos é insipiente, poucas são as contribuições ao ajuste de processos ou desenvolvimento de novos amidos modificados a partir de amidos nativos (CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003).

Amido de taro modificado

O amido de variedades de inhame é um produto que ainda é pouco utilizado, porém apresenta grande variedade de aplicações na indústria de alimentos, na produção de papel e de adesivos. Mesmo assim, apenas uma pequena parte do amido é usada em seu estado natural, sendo uma grande proporção modificada mediante o uso de agentes químicos.

Tradicionalmente, no Brasil, o cultivo de inhame é orientado para consumo *in natura* ou para produção de farinha. No entanto, mesmo sendo relativamente recentes em nosso país, amidos de variedades de inhame modificados apresentam grande potencial no ramo alimentício. Da mesma forma o amido de taro apresenta grande potencial de industrialização por apresentar características semelhantes ao de inhame, com algumas vantagens devidas ao seu potencial nutricional.

No inhame, assim como no taro, tanto no amido nativo quanto no modificado, a ausência de odor de cereal, próprio do amido de milho, é um fator importante para utilização na indústria alimentícia. Essa característica se deve aos baixos teores de proteína e de lipídios, que proporcionam um sabor e aroma neutro sem as características próprias dos amidos de cereais, além de serem estáveis em estresses de calor e cisalhamento, tratamentos normalmente utilizados pelas indústrias. Modificações produzem amidos de taro com textura macia e cremosa, exigida para a utilização em produtos como iogurtes, sopas e molhos de saladas (CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003).

3.3.1 Amido modificado por oxidação

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

O número de grupos carboxilas e carbonilas gerados pela oxidação do amido indicam a intensidade do tratamento. Há relatos de que primeiramente são oxidados os grupos hidroxila dos carbonos C₂, C₃ e C₆ (WÜRZBURG, 1989).

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

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

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

Takizawa *et al.* (2004) afirmaram que as amostras de amidos modificados por tratamento oxidativo têm um alto poder redutor quando se comparadas aos respectivos amidos nativos. Polímeros de glicose foram fragmentados pelo tratamento oxidativo havendo redução do peso molecular e exposição de um alto número de terminais redutores (Figura 9).

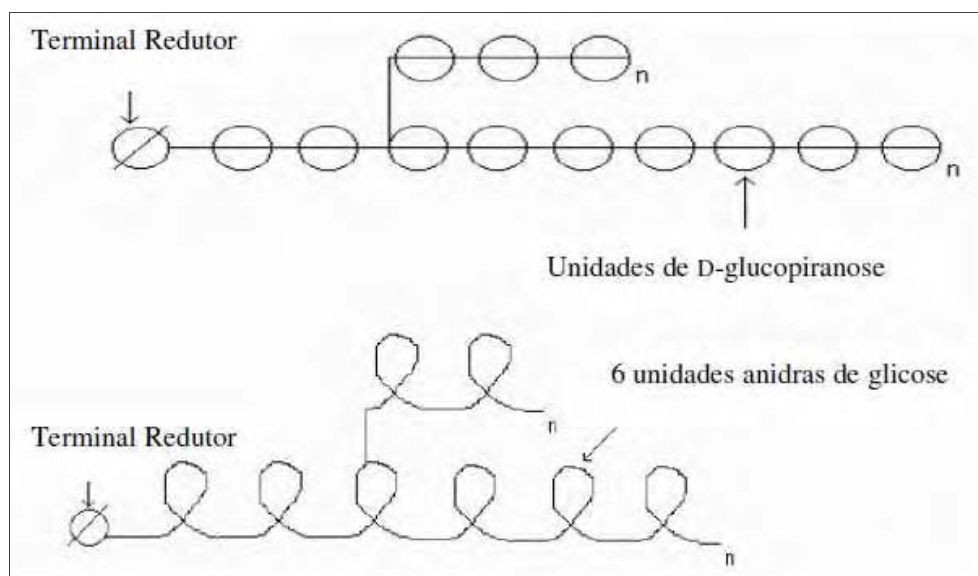


Figura 9 - Representação esquemática da estrutura do amido com terminais redutores.

Fonte: Thomas e Atwell, 1999.

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

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

Outros métodos de oxidação são utilizados, com hipoclorito de sódio (HENRIKSNÄS e BRUUN, 1978), permanganato de potássio (DEMIATE e CEREDA, 2000), além de outros agentes oxidantes.

A oxidação do amido resulta na mudança de alguns grupamentos hidroxilas da unidade glucopiranosil. Na oxidação, os anéis de glucose são rompidos, gerando radicais carboxílicos (COOH) e carbonílicos (C=O), enquanto ocorre a despolimerização (WÜRZBURG, 1989), conforme ilustrado na Figura 10. De maneira geral, ocorre primeiramente formação de íon hidroperóxido, que em reações posteriores reage com o peróxido de hidrogênio formando radical hidroxila, radical hidroperóxido e ânion hidroxila. O ânion também forma aductos com os grupos carbonílicos do substrato. No decorrer da reação as ligações O-O são rompidas, e os adutos são decompostos. Segundo Moorthy (1994) a oxidação pode dar origem a diferentes produtos, dependendo do agente utilizado. A oxidação do amido dá uma pasta clara, fluída e adesiva, que não forma um gel rígido ao resfriar, mas retém sua natureza adesiva e de fluidez.

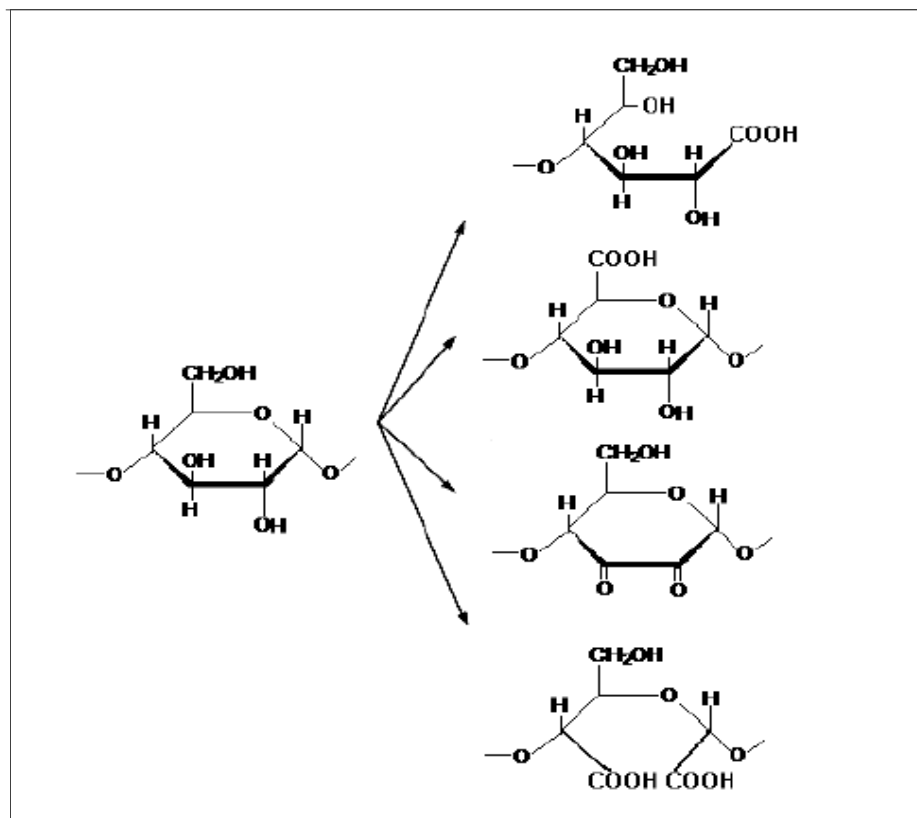


Figura 10 - Representação esquemática das principais reações que ocorrem durante a oxidação.

Fonte: WÜRZBURG (1989), com modificações na formatação.

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

mais baixos de viscosidade; maior claridade das pastas, soluções e filmes; baixas tensões de estiramento de filmes secos; maior índice de brancura, melhoria de sabor aroma, baixas contagens microbianas; caráter aniônico devido aos grupos carboxílicos (SWINKLES, 1996).

Takizawa *et al.* (2004) apresentou valores de poder redutor para amidos nativos e modificados, em mg Cu/g, respectivamente, de mandioquinha-salsa (5,2 e 26,2), mandioca (2,7 e 38,9), milho (2,9 e 35,9), batata (0,0 e 28,0), batata-doce (2,8 e 26,4) e milho ceroso (8,5 e 38,1).

As diferenças encontradas no amido oxidado, em comparação ao nativo, se devem à viscosidade de pasta a quente ser menor, devido a fragmentação dos polímeros do amido; menor retrogradação devido a presença dos radicais volumosos como os grupos carboxílicos, amidos mais brancos e pastas mais claras (CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003).

3.3.2 Amido modificado por hidrólise ácida

A hidrólise química do amido é bastante utilizada no Brasil, em razão do seu baixo investimento. O principal produto é a pirodextrina, sendo usado também para a produção de glicose. Sua desvantagem é que a obtenção de produto de boa qualidade é mais difícil devido a utilização de processos ácidos e calor. A neutralização de uma hidrólise ácida produz quantidades significativas de sal, prejudicando muitas vezes o processo de purificação.

O tamanho dos grânulos influencia a taxa de hidrólise do amido granular. Franco e Ciacco (1998) observaram que grânulos de amidos de menor diâmetro foram mais suscetíveis à hidrólise que aqueles de maior diâmetro. A porcentagem de hidrólise aumentou conforme o tamanho do grânulo diminuiu.

Os amidos podem ser hidrolisados por via química (ácidos, calor e pressão) ou por via enzimática. Os hidrolisados por enzimas são os mais importantes amidos modificados comerciais, incluindo desde dextrinas até açúcares derivados de amido, passando pelas ciclodextrinas (SURMELY *et al.*, 2003). Este fato faz com que os hidrolisados de amido, por suas propriedades específicas e seus diferentes usos nos diversos setores industriais, tornem-se uma excelente forma de valorização da fécula.

Os grânulos de amido são insolúveis na água fria, a água quando penetra nas áreas amorfas do grânulo, forma ligações de hidrogênio com os grupos hidrófilos livres da molécula de amido. Estas ligações são uma forma fraca de interação, mas o número de ligações no grânulo é tão alto que impede sua dissolução (SWINKLES, 1985, citado por SURMELY *et al.*, 2003). Portanto, os grânulos de amido incham em água fria, mas esse processo é

reversível com a evaporação da água. Quando a temperatura da suspensão é maior que a força das ligações de hidrogênio, o grânulo de amido começa a inchar irreversivelmente e ocorre a gelificação. Na gelificação ocorre a formação de ligações entre as moléculas de água e os grupos hidroxilas, liberados pela entrada de água. A gelificação do amido é o primeiro passo para o processo de hidrólise, pois as enzimas atacam muito lentamente o amido granular.

O amido não é diretamente fermentável necessitando de uma hidrólise prévia de suas cadeias para a obtenção de glicose. A sacarificação ou hidrólise do amido pode ser ácida ou enzimática. A hidrólise da molécula de amido quebra essas ligações progressivamente gerando cadeias mais curtas de dextrinas, maltose e glicose. No processo de hidrólise, além de água, há necessidade de agentes químicos ou enzimáticos capazes de romper as ligações glicosídicas (ZANIM *et al.*, 2000).

A hidrólise química é catalisada pela ação de ácidos. Industrialmente é mais comum o uso de HCl ou de H₂SO₄. Essa reação é conduzida em quantidade suficiente de água e é acelerada sob pressão e com o aumento da temperatura do processo (ZANIM *et al.*, 2000).

A hidrólise do amido se dá por desdobramento total das moléculas de amilose e amilopectina, que, ao se romperem transformam-se em dextrinas cada vez mais simples e finalmente glicose. O amido não tem sabor, mas os produtos de uma hidrólise intensa apresentam sabor adocicado (FRANCO *et al.*, 2001).

O aquecimento de uma solução de amido acima de 65°C resulta no inchaço da região amorfa do grânulo, causando a ruptura das ligações químicas mantenedoras da estrutura ordenada e a abertura da lamela cristalina, tornando o amido altamente hidratado e vulnerável a reações químicas, como a ação dos ácidos (TAFFARELLO, 2004).

O amido modificado por hidrólise ácida, como não apresenta mudanças significativas na sua forma granular, apresenta a mesma insolubilidade em água fria do amido nativo. No entanto, apresenta menor viscosidade de pasta quente, maior relação viscosidade fria/viscosidade a quente (poder de gelificação), ou seja, menor intumescimento dos grânulos durante a gelatinização em água quente, menor viscosidade intrínseca, alteração na solubilidade em água a temperaturas inferiores à de gelatinização e maior temperatura de gelatinização (ZAMBRANO e CAMARGO, 2001) fazendo que esses amidos possuam viscosidade reduzida quando comparados com o nativo (CEREDA, 2001).

Amidos ácido-modificados têm grande aplicação na confecção de geléias e gomas. Suas pastas quentes, com alto teor de sólidos, produzem géis claros e firmes no resfriamento e, devido à viscosidade menor que o amido nativo, podem ser facilmente despejados nos

moldes. Ele também é utilizado em formulações de *foundant* e de bolos (ZAMBRANO e CAMARGO, 2001).

3.3.3 Amido modificado por succinilação

Segundo Swinkels (1996), succinatos de amido podem ser obtidos pelo tratamento de amido granular em suspensão aquosa alcalina com anidrido succínico. Semiésteres de octenilsuccinato de amido são elaborados pelo tratamento de suspensões aquosas de amido com anidrido octenilsuccínico.

Os derivados de amido com grupos substituintes iônicos como succinatos de baixo Grau de Substituição (GS) podem adquirir propriedades típicas de polieletrólitos hidrofílicos, aumentando a viscosidade da solução e ao mesmo tempo causando uma fragilidade das ligações internas do grânulo. Outras propriedades são adicionadas aos succinatos, dentre elas, baixa temperatura de solubilidade, alto poder de espessante, baixa temperatura de gelatinização, claridade de pasta, propriedade de formação de filmes e reduzida temperatura de retrogradação (LAWAL, 2004b).

A introdução de radicais hidrofílicos a baixo nível de GS (0,01 a 0,1) fornece algumas propriedades hidrofílicas aos amidos, sem destruir sua dispersibilidade em água. Moorthy (2000) reporta que os succinatos com alto GS são solúveis em água fria e possui baixa temperatura de gelatinização, sendo utilizados os succinatos de amido como ligantes e espessantes em alimentos.

A distribuição dos grupos substituintes, a nível de monômero e polímeros, pode ser afetada pela presença de canais e poros no grânulo, pela proporção e rearranjo de amilose e amilopectina, assim como pela superfície, natureza e a turgidez do grânulo (KAVITHA e BeMILLER, 1998 e BeMILLER, 1997).

Esta modificação é conhecida também por enfraquecer as ligações internas que prendem os grânulos entre si (BHANDARI e SINGHAL, 2002). O succinato adicionado ao amido oferece muitas propriedades desejáveis como estabilidade a baixas temperaturas, alto poder de espessamento, baixa temperatura de gelatinização, aumento da claridade da pasta, filmes com boas propriedades e reduzida tendência à retrogradação (LAWAL, 2004a).

Segundo Bhandari e Singhal (2002) a percentagem de grupos succinil adicionadas à molécula de amido é principalmente dependente do tempo, ou seja, quanto maior o tempo de duração da reação de succinilação maior o grau de substituição da molécula pelos grupos succinil (Figura 11).

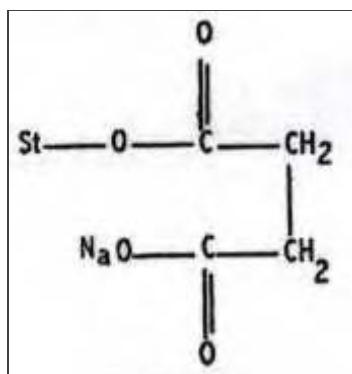


Figura 11 - Estrutura do amido succinilado.

Fonte: Bhandari; Singhal; Kale, 2002.

A succinilação do amido modifica suas propriedades físico-químicas, possibilitando uma larga extensão de aplicações industriais em alimentos e produtos não alimentares como na indústria farmacêutica, de papel e têxtil. A modificação do amido nativo em derivados succinato além de reduzir a temperatura de gelatinização e retrogradação, melhora a estabilidade frente ao congelamento-descongelamento assim como a estabilidade em meios contendo sais e ácidos (TRUBIANO, 1987).

A claridade da pasta e a tendência à retrogradação influenciam a qualidade tecnológica do amido. Uma equitativa transparência na pasta é desejável em recheios para tortas, onde transparência é desejável, e em molhos para saladas e sobremesas instantâneas. A claridade da pasta é influenciada por muitos fatores como concentração, pH, extensão e tipo de modificação. A substituição química das cadeias com grupos succinatos resulta na inibição da estrutura ordenada da pasta de amido, desse modo retardando a retrogradação, e resultando em pastas mais fluidas e de claridade melhorada (CRAIG *et al.*, 1989).

3.3.4 Amido modificado por fosfatação ou inter cruzamento

O amido fosfatado diéster ou inter cruzado é geralmente obtido por tratamento do grânulo do amido com reagentes multifuncionais, como trimetafosfato de sódio, fosfato monossódico, tripolifosfato de sódio, epiclorigrina, oxicloreto de fósforo, mistura de ácido adípico e anidrido acético, que são os principais agentes usados para se obter amidos inter cruzados de grau alimentício (WATTANCHANT *et al.*, 2003).

Os amidos fosfatados têm sido agrupados em duas classes: amido fosfatado monoéster e amido fosfatado diéster ou inter cruzados (SITOHY *et al.*, 2000) (Figura 12). Os amidos do tipo monoéster são tradicionalmente preparados por reação do amido seco com

tripolifosfato de sódio ou ortofosfato de sódio em alta temperatura (150°-160°C) com pH abaixo de 7.0 (LIM e SEIB, 1993 e PASCHALL, 1964).

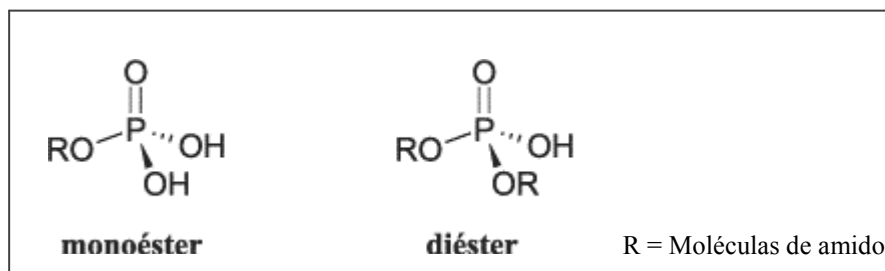


Figura 12 - Estruturas dos substituintes mono e diéster fosfato.

Fonte: Domingos; Longhinotti; Vanderlei, 2003.

Geralmente amidos monoésteres podem ter um grau de substituição (GS) mais alto do que os amidos com ligações cruzadas, uma vez que, mesmo muito poucos intercruzamentos, podem drasticamente alterar as propriedades do gel e da pasta do amido. Amidos fosfatados (mono ou diéster) são convencionalmente produzidos por reação direta com sais de orto, meta, piro, ou tripolifosfato e oxicloreto de fósforo (PASCHALL, 1964).

A modificação química por fosfatação origina amido monoéster que, caracteriza-se por aumentar o poder de intumescimento e a solubilização dos grânulos; por reduzir a retrogradação (SIVAK e PREISS, 1998) e a temperatura de gelificação; por aumentar a claridade da pasta e a viscosidade do gel e por induzir no amido boa estabilidade a ciclos de congelamento/descongelamento, possibilitando seu uso em produtos congelados (STAHL, 2003).

A viscosidade das dispersões de amido é fortemente influenciada pelo intumescimento dos grânulos de amido, que primariamente depende da variedade e origem do amido (SWINKELS, 1985 e LINEBACK, 1984). Em amidos de cereais com alto teor de amilopectina, como no amido de milho ceroso, que possui 99% de amilopectina, os grânulos tendem a hidratar mais fácil, inchar rapidamente e romper por uma grande extensão. Como resultado, a pasta de amido perde viscosidade (LINEBACK, 1984).

O intercruzamento destina-se a acrescentar ligações químicas aleatoriamente aos grânulos de amido, estabilizando-os e, conseqüentemente, reforçando a relativa tendência dos grânulos ao intumescimento (LANGAN, 1986).

A fosfatação é um método simples, de baixo custo e de eficientes resultados. As características dos amidos intercruzados 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 e o éster PO_4 quimicamente ligado está na forma dibásica (CRUZ e EL DASH, 1984).

Amidos nativos são altamente sensíveis ao calor e a forças de cisalhamento que afetam a integridade dos seus grânulos, levando à 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 que confere ao grânulo uma estrutura macromolecular mais rígida no seu interior. Estas ligações reforçam as pontes de hidrogênio naturais, retardam a velocidade de absorção de água no grânulo e reduzem a sensibilidade do grânulo intumescido à ruptura (NABESHIMA e EL DASH, 2005).

O intercruzamento reforça as ligações de hidrogênio, com ligações químicas que agem como pontes entre as moléculas do amido. Como resultado, os amidos intercruzados tornam-se resistentes à alta temperatura, a baixos pH e ao cisalhamento, além de melhorar a textura e a viscosidade do amido nativo (YOOK; PEK; PARK, 1993).

Usando amido intercruzado em condições adequadas, é possível obter o intumescimento do grânulo sem ruptura do granulado, e consequentemente 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 (WÜRZBURG, 1986; WOO e SEIB, 1997).

O intercruzamento altera não só as propriedades físicas, mas também a transição térmica característica do amido sendo que 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 e que se devem à redução da mobilidade das cadeias amorfas no grânulo do amido como resultado das pontes intermoleculares formadas (MORIKAWA e NISHINARI, 2000).

Cooreman; Vanrensburg; Delcour (1995), ao investigarem o perfil de viscosidade e solubilidade do amido de milho nativo e fosfatado com uma mistura de trimetafosfato de sódio e epícloridrina, concluíram que a viscosidade final do amido modificado diminuiu com o aumento do nível de intercruzamento e que a solubilização dos amidos foi completa para a fécula nativa e diminuiu consideravelmente para a intercruzada. Análises utilizando microscopia ótica mostraram que o amido intercruzado após aquecimento em água foi

convertido em um sistema bifásico consistindo de restos de grânulos insolúveis e uma solução de amido.

3.3.5 Modificação combinada

Para melhorar ainda mais as propriedades e usos de amidos em alimentos vem sendo usada a modificação química dupla (ou combinada) que combina dois tipos de modificações químicas, podendo ser acetilação-intercruzamento, acetilação-oxidação, hidrólise-oxidação, dentre outros. Essas modificações combinadas são utilizadas na indústria alimentícia como espessantes, pastas e emulsionantes (TESCH; GERHARDS; SCHUBERT, 2002 e WÜRZBURG, 1986) e na indústria não alimentar como adsorventes de metais pesados (WING; DOANE; RUSSELL, 1975; LI; XIANG; NI, 2004). Estudos sobre a dupla modificação de amidos foram realizados principalmente com os amidos de milho e de batata, porém não há estudos sobre a modificação combinada em amidos não convencionais. Recentemente, uma dupla modificação de amido de banana usando oxidação e acetilação foi relatado com o objetivo de preparar filmes biodegradáveis (ZAMUDIO-FLORES *et al.*, 2009). No entanto, as propriedades dos amidos com modificação combinada ainda são pouco conhecidas.

3.3.6 Legislação para amidos modificados

De acordo com o Decreto nº 12.486 (BRASIL, 1978a), os produtos amiláceos no Brasil se classificam em amidos e féculas. O amido é o produto amiláceo extraído das partes aéreas comestíveis dos vegetais (sementes, frutos, etc.). Enquanto a fécula é extraída das partes subterrâneas comestíveis dos vegetais (tubérculos, raízes e rizomas).

O produto deve ser designado amido ou fécula seguido do nome do vegetal de origem, por exemplo, amido de milho, fécula de mandioca. Esses produtos são chamados de amidos nativos ou naturais, para diferenciar dos amidos modificados.

O papel da legislação é de esclarecer, orientar e evitar fraudes. Para isso a legislação deve estar atualizada em relação ao que os consumidores necessitam, sejam eles os clientes finais ou os empresários. O Brasil é um dos países líderes da América Latina na definição de padrões, que por sua vez serão as bases para estabelecimento da Legislação. Além deste papel normativo, não se pode esquecer que a Legislação tem atualmente outro papel importante, que é o de estabelecer os rótulos. Na Legislação brasileira e francesa, fécula e amido são

sinônimos. Na maioria dos países existe apenas uma palavra, amido, como designação geral, seguida da especificação da fonte botânica (CEREDA, 2001).

O Mercosul exige também normas para comercialização dos produtos amiláceos. As normas do MERCOSUL (1994) para legislação em alimentos são regidas por decisões do Grupo mercado comum, publicada no Brasil e demais países nas respectivas impressas oficiais e sobre amido em alimento, estando em vigência as normas citadas na resolução do MERCOSUL/GMC/RES. Nº 106/94. Para estabelecer as características que devem cumprir os amidos a serem usados na indústria de alimento, referente ao intercambio comercial o MERCOSUL resolveu:

- Art. 1 os amidos modificados quimicamente são considerados como ingredientes e serão mencionados na lista de ingredientes como amidos modificados;
- Art. 2 Os amidos nativos e os modificados por via física ou enzimática serão mencionados na lista de ingredientes como amidos;
- Art. 3 Os amidos modificados quimicamente que sejam utilizados pela indústria alimentícia deverão obedecer às especificações estabelecidas pelo Food Chemical Codex. 3rd edition. A presente resolução passou a vigorar em 01 de janeiro de 1995, conforme o art 5 desta resolução.

A portaria de Nº 540 de 27 de outubro de 1997, publicada Diário Oficial da União – SVS/MS – Ministério da Saúde obedecendo à resolução citada, contem as seguintes observações:

- Amidos Modificados quimicamente não considerados como aditivos alimentares, devendo ser mencionados na lista de ingredientes como amidos modificados. Quando utilizados pela indústria alimentar, deverão obedecer as especificações estabelecidas pelo Food Chemical Codex (ultima Edição);
- Amidos naturais e amidos modificados por via física ou enzimática serão mencionados na lista de ingredientes como amidos.

Modificações químicas em grau alimentício são freqüentemente realizadas em amidos de diversas origens vegetais para alterar suas propriedades naturais, a fim de que eles possam ser utilizados como alimentos ou em aplicações industriais. Amidos modificados apresentam alterações na estrutura química de algumas de suas unidades glucopiranosídica do polímero. As modificações químicas podem aumentar a consistência da pasta, maciez e

claridade e conceder maior estabilidade na estocagem a frio, bem como durante o ciclo congelamento/descongelamento (LIU; RAMSDEN; CORKE, 1999 e PERERA; HOOVER; MARTIN, 1997).

A portaria Nº 42 de 16/01/98 do D.O.U. cita que os amidos modificados quimicamente devem ser obrigatoriamente registrados no órgão competente do ministério da saúde, mediante análises previa, onde além de verificar característica de identidade e pureza, são determinados a perda por secagem, pH, cinzas, cloretos, proteínas e gorduras, segundo as técnicas recomendada pela Food Chemical Codex.

De acordo com a legislação do MERCOSUL, o tratamento por esterificação estabelece reativos e limites no produto final. Para o Anidrido acético os resíduos máximos permitidos são de 10%, para Oxicloreto de Fósforo de 0,1% e para o trimetil fosfato de sódio de 2,5%.

Ainda a portaria nº 42 estabelece limites para os amidos modificados, sendo o máximo 80mg/kg para dióxido de enxofre, 2% de Cinzas, 0,5% (N x 6,26) para proteínas, 0,15% para Gordura (extração com tetracloreto de carbono) e determina que tenha um sabor e aroma próprios.

A Resolução RDC nº 263, de 22 de setembro de 2005, é a mais recente publicada no Diário Oficial da União e aprova o "Regulamento Técnico para Produtos de Cereais, Amidos, Farinhas e Farelos", constantes do Anexo desta Resolução, que visa fixar a identidade e as características mínimas de qualidade que devem obedecer aos produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos. Neste, os amidos são definidos como os produtos amiláceos extraídos de partes comestíveis de cereais, tubérculos, raízes ou rizomas.

Os amidos extraídos de tubérculos, raízes e rizomas podem ser designados de fécula. Dentre os requisitos específicos, as farinhas, amido de cereais e farelos devem apresentar uma umidade máxima de 15,0% (g.100g⁻¹), enquanto o amido ou fécula de batata uma umidade máxima de 21,0% (g.100g⁻¹) e o amido ou fécula de mandioca uma umidade máxima de 18,0% (g.100g⁻¹).

3.4 Propriedades funcionais do amido

O amido possui características químicas e físicas únicas, além de suas qualidades nutricionais, diferentes das dos outros carboidratos (BeMILLER e WHISTLER, 1996). Devido a suas propriedades físico-químicas e funcionais exclusivas, este carboidrato tem grande importância nos mais diversos setores industriais (FRANCO *et al.*, 2001).

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

As propriedades funcionais dos amidos, como a relação amido-água, temperaturas de gelatinização, formação de gel e propriedade de pasta, capacidade de inchamento e solubilidade, são de suma importância para definir os usos industriais (LINDEBOOM; CHANG; TYLER, 2004 e RAEKER *et al.*, 1998). Variações na funcionalidade dos amidos, as quais são responsáveis pelas características singulares de alguns alimentos, são em parte explicadas, pelas variações no tamanho dos grânulos de amido e na sua distribuição (PETERSON e FULCHER, 2001), estando entre os fatores de importância na determinação de usos potenciais.

Conforme Surmely *et al.* (2003), o grânulo de amido é constituído principalmente de longas cadeias de glicose interligadas e enroladas sobre si. Essas cadeias apresentam diferentes graus de hidratação e estão comprimidas em estruturas caracterizadas como grânulos. As reações hidrotérmicas tratam das relações dos grânulos de amido com a água e as variações de temperatura na faixa de 30 a 200°C, provocando profundas alterações estruturais e evidenciando muitas propriedades funcionais de interesse industrial (CEREDA e VILPOUX, 2002).

3.4.1 Poder de intumescimento (inchamento) e solubilidade

BeMiller (1997) relata que existem diferentes formas de organização do grânulo de amido, que vão desde áreas desorganizadas até estruturas supermoleculares e a quantidade dos vários tipos de estruturas está relacionada com a facilidade e o grau de intumescimento do grânulo. Inchamento é uma medida da capacidade de hidratação dos grânulos, essa determinação é feita pelo peso do grânulo de amido intumescido (inchado ou expandido) e de sua água oclusa. Esta propriedade está associada com a retenção de água pelos grânulos de amido. Este grau de intumescimento controla a eficiência de reações e a quantidade de substituições com reagente. Quando o amido é aquecido em excesso de água acima da temperatura de gelificação, a estrutura cristalina é rompida (devido às quebras das ligações de hidrogênio) e as moléculas de água começam a se ligar por ligações de hidrogênio com os grupos hidroxilas da amilose e amilopectina. Isso causa um aumento do tamanho do grânulo

devido ao inchamento e solubilidade (HOOVER, 2001; RICKARD; ASAOKA; BLANSHARD, 1991).

A capacidade de intumescimento ou de inchamento é a relação entre o peso úmido do gel sedimentado e o peso seco do amido. Diversos parâmetros têm sido usados para descrever o intumescimento do amido, em todos os métodos, a concentração do amido, temperatura, tempo de aquecimento, agitação, e condições de centrifugação são especificados (CROSBIE, 1991).

Segundo Tester (1997), o intumescimento e a gelatinização são propriedades controladas, em parte, pela estrutura molecular da amilopectina, composição do amido e arquitetura do grânulo (proporção região cristalina e amorfa). A fosfatação aprimora as interações moleculares por ligações covalentes e reduz o volume de intumescimento do amido de batata e de milho (ZIEGLER; THOMPSON; CASASNOVAS, 1993). O poder de intumescimento diminui linearmente com o conteúdo de amilose, mas aumenta com o aquecimento (SASAKI e MATSUKI, 1998).

Tanto o conteúdo de proteínas como o de monoglicerídeos inibem a extensão do intumescimento. Tem sido documentado que componentes menores do amido, como fosfolípidios e fosfatos monoésteres também tem grandes efeitos sobre o poder de intumescimento (NODA *et al.* 2004). O intumescimento contribui para importantes características na maioria dos produtos alimentícios à base de amido, tais como empastamento e comportamento reológico. O fluxo de água restrito devido ao enorme inchaço do grânulo ocupando mais espaço, contribui para o aumento da viscosidade do amido em sistemas em aquecimento (MILES *et al.*, 1985).

A consequência direta do intumescimento é o aumento na solubilidade, claridade e viscosidade da pasta de amido. Amidos de diferentes fontes botânicas apresentam distintos poder de inchamento e de solubilidade dos grânulos. O amido de milho, por exemplo, apresenta inchamento limitado, que ocorre em dois estágios. Isto sugere dois tipos de forças envolvidas nas interações entre as cadeias poliméricas que relaxam a diferentes temperaturas. Féculas como a de mandioca e a de batata apresentam grande inchamento a temperaturas mais baixas, o que indica interações mais fracas e uniformes. De maneira geral a solubilidade e o poder de inchamento apresentam-se correlacionados (LEACH; McCOWEN; SCHUCH, 1959).

O poder de intumescimento dos grânulos, que pode ser determinado pelo aquecimento da amostra de amido em excesso de água, é definido como o peso do sedimento intumescido (g) por grama de amido. A solubilidade do amido também pode ser determinada

na mesma suspensão; ela é expressa como a porcentagem (em peso) da amostra de amido que é dissolvida após aquecimento (LEACH; McCOWEN; SCHUCH, 1959). Estes autores determinaram o poder de intumescimento e solubilidade de vários amidos no intervalo de 50 a 95°C com a finalidade de estabelecer evidências do grau de associação molecular dentro do grânulo de amido. Pelos resultados obtidos, concluíram que o poder de intumescimento e solubilidade são fortemente influenciados pela fonte botânica.

O inchamento do grânulo depende da força e da natureza da rede micelar (forças associativas) dentro do grânulo de amido. Os fatores que determinam as forças associativas são: razão entre amilose e amilopectina, peso molecular das frações, distribuição do peso molecular, grau de ramificação, conformação, e comprimento das cadeias ramificadas mais externas de amilopectinas, que podem compartilhar-se em ligações associativas (HOOVER, 2001; BALAGOPALAN *et al.*, 1988 e LEACH; McCOWEN; SCHUCH, 1959).

Durante a gelatinização, o amido incha aumentando o seu tamanho inicial em muitas vezes. O grânulo frágil sofre rupturas e parte da amilose é lixiviada para o meio aquoso. Segundo Singh *et al.* (2003), o comportamento de inchamento do amido é uma propriedade do conteúdo de amilopectina e a ação da amilose é ao mesmo tempo diluente e inibidor do inchamento.

O complexo amilose-lipídeo pode restringir o inchamento e solubilização de amidos (SWINKELS, 1985). De acordo com o grau de associação, os amidos podem ser divididos em três grupos: amidos com alto, médio e baixo grau de associação. Assim, amidos de cereais, com o maior grau de associação, têm o menor poder de inchamento e solubilidade, seguido pelos amidos de raízes e tubérculos (BALAGOPALAN *et al.*, 1988).

Há amidos com alto poder de inchamento, como os de batata, de mandioca e os cerosos. Amidos ricos em amilose, por outro lado, apresentam grânulos com inchamento limitado. O interior da estrutura helicoidal formada pela amilose contém átomos de hidrogênio sendo, portanto, hidrofóbico, o que não permite que os grânulos de amido ricos em amilose inchem o suficiente para formar pastas viscosas quando cozidas em água, sob condições normais (THOMAS e ATWELL, 1999).

3.4.2 Capacidade de absorção de água e óleo

As moléculas de água intimamente adsorvidas nas macromoléculas são denominadas de “água ligada” e refletem a capacidade de uma superfície molecular em formar ligações fracas não covalentes com a água. O teor de água ligada associada aos grânulos de amido

influência nas características de expansão dos mesmos (RICKARD; ASAOKA; BLANSHARD, 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.

Os grânulos de amido não são solúveis em água fria, mais podem absorver pequenas quantidades de água de forma reversível, ocasionando um pequeno inchamento. Quando o amido está presente em água fria, os grânulos se incham ligeiramente de 10 a 20%, devido à difusão e absorção da água nas regiões amorfas, mas esse intumescimento é um processo reversível no momento em que esses grânulos são desidratados (MENDES, 2011 e BELLO-PÉREZ; MONTEALVO; ACEVEDO, 2006).

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. Esse grau de expansão pode ser reversível, pois as camadas cristalinas não são perturbadas. Esta característica é importante na produção de produtos expandidos como *snacks*, biscoitos, e outros (RIBEIRO, 2011).

3.4.3 Claridade de Pasta

Segundo Ciacco e Cruz (1987) a claridade de pasta é um dos importantes atributos do amido para aplicação em alimentos, e pode ser definida como transparência. Amidos usados como espessantes em recheios de tortas devem ser preferencialmente transparentes e os amidos usados em molhos para saladas devem ser opacos.

Independente destes fatores estéticos, a claridade de pastas de amidos tem relação com outras características tecnológicas. De maneira geral, amidos com alta tendência a retrogradação produzem pastas mais opacas. Portanto, a claridade de pasta varia consideravelmente com a origem botânica e pode ser alterada por modificação química dos grânulos. As características visuais de pastas aquosas de amido podem ser classificadas em três categorias, dependendo da estrutura e comportamento da luz:

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

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

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

As pastas de amido são utilizadas quando se deseja, dentre outras características, um produto brilhante, sem que se mude sua coloração inicial. Como por exemplo, citamos sopas prontas, pudins cremes, e outros (VILPOUX, 2003).

O percentual de transmitância está diretamente ligado à claridade da pasta de amido, por exemplo, se a luz passa através de uma solução sem absorção nenhuma, a absorbância é zero e a transmitância é 100%. No caso em que toda a luz é absorvida a transmitância é zero e a absorbância é infinita, ou seja, quanto maior a transmitância maior a claridade da pasta (menor a turbidez e menor a absorbância) (MENDES, 2011 e USP, 2010).

3.4.4 Propriedades da pasta

O amido é largamente usado pela indústria de alimentos, nacional e internacional, como melhorador das propriedades funcionais em sistemas alimentícios. A textura das pastas de amido usadas no preparo de alimentos processados, por vezes, sofre mudanças nas suas propriedades porque são fortemente dependentes do calor, congelamento/descongelamento, pH e cisalhamento (MORIKAWA e NISHINARI, 2000). Por isso, relações entre as características estruturais de amidos e suas propriedades térmicas e de pasta tem recebido muita atenção.

A consistência da pasta de amido varia, dependendo do grau de gelatinização e do poder de intumescimento do grânulo. A textura da pasta é determinada pela deformação viscoelástica e depende da força das ligações moleculares e a quantidade de grânulos rompidos. A claridade da pasta ou gel pode variar de clara a opaca e esta propriedade está relacionada com a dispersão da luz resultante da associação da amilose e de outros componentes presentes no amido (KARAM, 2003).

A formação de gel ou pasta é um dos principais fatores que controla a textura e a qualidade dos alimentos contendo amido (LII; SHAO; TSENG, 1995). Os grânulos de amido incham quando aquecidos em excesso de água e quando atingem uma determinada temperatura ocorre a gelatinização, processo pelo qual a estrutura interna do grânulo é quebrada, e a totalidade do grânulo é desintegrada liberando os polissacarídeos dentro do meio circundante (SANDHU; SINGH; KAUR, 2004).

De acordo com Tester e Morrison (1990) apud JANE *et al.*, 1999), as propriedades de pasta de amidos são afetadas pelo teor de amilose e de lipídeos e pela distribuição dos comprimentos de cadeias ramificadas da amilopectina, que contribui para o inchamento do grânulo de amido e empastamento, enquanto que a amilose e lipídeos o inibem. Assim, os comprimentos de cadeias da amilopectina e do peso molecular da amilose produzem efeitos sinérgicos na viscosidade de pasta de amidos (JANE e CHEN, 1992).

Amidos com elevados teores de amilose, lipídios e fosfolipídios, normalmente encontrados nos amidos de milho, arroz, trigo, e outros, apresentam elevadas temperaturas de pasta, baixo pico de viscosidade, maior resistência ao cisalhamento e alta tendência a retrogradação, podendo ser atribuídos ao complexo amilose-lipídeo (FRANCO *et al.*, 2002). Este efeito é também observado em amidos de trigo e cevada devido a ambos conterem altas concentrações de fosfolipídeos (JANE *et al.*, 1999).

Entre os amidos de tubérculos, o de batata apresenta um alto pico de viscosidade (702 RVU) como resultado da grande quantidade de grupos monoésterfosfato (0,089%, base seca) e de longas cadeias ramificadas (JANE *et al.*, 1999).

Comparado com amido de cereal normal, os amidos de raízes e tubérculos dão baixas temperaturas de pasta, baixa resistência ao atrito mecânico, e baixa tendência a retrogradação. Segundo Lim *et al.* (1992) essas propriedades foram atribuídas à ausência de lipídeos e fosfolipídeos nesses amidos.

Estudos realizados por Franco *et al.* (2002) mostraram que os amidos de diversas linhagens de trigo, contendo amilopectinas com maiores proporções de cadeias ramificadas longas ($DP \geq 37$) apresentaram maior pico de viscosidade, menor temperatura de pasta e

grande resistência ao cisalhamento quando comparados aos amidos com menores proporções destas cadeias.

Estudos realizados por Soni *et al.* (1985), Moorthy e Nair (1989) e por Hoover (2001), mostraram que amidos de *Dioscorea* sp, exibiram alta temperatura de pasta ($\approx 95^{\circ}\text{C}$) e estabilidade térmica, em relação aos amidos de batata-doce ($66-68^{\circ}\text{C}$), mandioca ($60-70^{\circ}\text{C}$), taro ($70-75^{\circ}\text{C}$), araruta ($72-75^{\circ}\text{C}$), entre outros. Isto pode ser atribuído à presença de fortes forças de ligação no interior do grânulo que resistem à quebra durante o período de cozimento. Com exceção do amido de inhame, todos esses amidos exibiram um alto pico de viscosidade. A alta força do gel do amido de inhame é desejável em muitas aplicações na indústria alimentícia.

Reyes (1982), estudando as propriedades de pasta no amido de gengibre, encontrou uma temperatura de pasta muito alta (80°C), comparada às temperaturas de amidos de cereais e de outros órgãos subterrâneos, e um rápido aumento na viscosidade após ter atingido a temperatura de pasta inicial, confirmando a presença de forças de ligações homogêneas e um alto grau de associação entre os componentes do amido que mantém sua estrutura granular. A alta temperatura de pasta do amido de gengibre em conjunto com sua alta densidade absoluta ($1,57\text{g}/\text{cm}^3$) dá suporte à teoria de que ele possui um grânulo compacto.

3.4.4.1 Gelatinização e retrogradação

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. Com a elevação da temperatura de aquecimento, a extensão de regiões cristalinas que são gelatinizadas também aumenta. Quando a temperatura é suficientemente elevada, as duas regiões, amorfas e cristalinas, são gelatinizadas (PERONI, 2003). Esses fatos mostram que a extensão deste processo é dependente da temperatura.

Grânulos de amido são insolúveis em água fria, mas quando aquecidos, ocorre um inchamento irreversível dos grânulos, produzindo uma pasta viscosa (WHISTLER e BeMILLER, 1997). Este fenômeno é conhecido como gelificação do amido e depende, dentre outros vários fatores, da fonte do amido, concentração deste e temperatura durante o aquecimento (MORIKAWA e NISHINARI, 2000). Gelificação também é definida como “o colapso (ruptura) da ordem molecular dentro do grânulo de amido manifestada em mudanças

irreversíveis nas propriedades tais como aumento de tamanho granular, fusão de cristais, perda da birrefringência e solubilização do amido” (THOMAS e ATWELL, 1999).

A gelificação ocorre acima de uma determinada temperatura, com grânulos maiores gelificando primeiro e os menores, depois. A temperatura inicial de gelificação depende do método de medida e da relação amido-água, tipo de grânulo e heterogeneidade dentro do grânulo. 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).

Em geral, as temperaturas de gelatinização refletem a cristalinidade do amido. A extensão da hélice e outras formas de reorganização molecular podem influenciar as temperaturas de gelatinização. Assim, as características de gelatinização são influenciadas pela fonte de amido, conteúdo de umidade e condições ambientais como pressão, danos mecânicos, presença de pequenas moléculas de soluto (não iônicos e eletrólitos), modificações físicas (ex. tratamento por calor e umidade) e modificações químicas (ex. substituição) como também por hidrocolóides hidrofílicos (LIU, 2005).

As propriedades de gelatinização dos grânulos de amido também são relacionadas a uma variedade de fatores, incluindo tamanho, proporção e tipo de cristalinidade e estrutura do grânulo de amido (LINDEBOOM; CHANG; TYLER, 2004).

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

Quando o amido gelatinizado esfria, há um decréscimo na energia cinética, o que permite que as moléculas de amido se reassociem e formem uma rede. Este curto prazo de reassociação dá-se o nome de “retrogradação” e resulta em mudanças na textura da pasta cozida (MILES *et al.*, 1985).

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

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

No processo de panificação, de acordo com Roberts e Cameron (2002) a adição de diferentes solutos como açúcares, sais, ácidos e bases têm sido usados para modificar a temperatura de gelatinização, o que pode ser muito útil. Sais podem ser usados, por exemplo, para aumentar a temperatura de gelatinização e preservar a estrutura do grânulo, enquanto álcalis são frequentemente usados para diminuir a temperatura de gelatinização em produtos para aplicação não-alimentares, como em adesivos.

A retrogradação é o processo onde o amido volta a sua condição de insolubilidade em água fria e que ocorre quando as moléculas de amido gelatinizadas começam a se reassociar favorecendo uma estrutura mais ordenada que, sob condições favoráveis, pode se desenvolver em forma cristalina, alterando a viscosidade das pastas de amido.

Este fenômeno ocorre quando as moléculas de amido gelatinizado se aproximam para reassociar-se em uma estrutura ordenada (ATWELL, 1988). Nesta fase inicial, duas ou mais cadeias de amido podem formar um ponto de junção simples que depois, pode desenvolver-se amplamente em mais regiões ordenadas. Conseqüentemente, os géis formados não se tornam rígidos com o avanço do resfriamento (retrogradação). No entanto, fatores como temperatura, tamanho e concentração dos grânulos e a presença de componentes, como a presença de lipídeos pode influenciar o comportamento geral do amido (JANE *et al.*, 1999; MUA e JACKSON, 1998; ATWELL; HOOD; LINEBACK, 1998 e CIACCO e CRUZ, 1987).

A retrogradação é um fenômeno que consiste de uma progressiva agregação das cadeias de amilose, quando a temperatura é diminuída depois da gelatinização tendo importante impacto sobre as propriedades reológicas e texturais das pastas e conseqüentemente, tem sido objeto de numerosos estudos (GIDLEY, 1989).

Basicamente é um processo de cristalização das moléculas de amido que ocorre pela forte tendência de formação de pontes de hidrogênio entre moléculas adjacentes. A associação das moléculas do amido propicia o desenvolvimento de uma rede tridimensional mantida coesa pelas áreas cristalinas. Esta rede é formada por grânulos de amido parcialmente inchados e componentes do amido em solução. A formação desta rede durante o resfriamento resulta na formação de géis (HOOVER, 2001) que, com o tempo, se torna gomoso e tem a tendência de liberar água. Esta liberação de água é conhecida como sinérese e é comumente encontrada em alguns produtos, como molhos em geral (FRANCO *et al.*, 2001).

A retrogradação causada pela amilose é conhecida por ser um processo rápido ocorrendo em poucas horas, por causa da sua estrutura linear, o que facilita a rápida

reassociação, enquanto a retrogradação causada pelas cadeias de amilopectina desenvolve-se durante um período de vários dias (ADEBOWALE e LAWAL, 2002).

Em geral, é aceito que a amilose é o único componente do amido que intervém na retrogradação, excluindo a contribuição da amilopectina. Estudos mais recentes mostram que sob determinadas condições experimentais, a retrogradação da amilopectina não pode ser excluída do total da fração do amido retrogradado. Em amidos de genótipos não mutantes, a amilose é responsável por mudanças em menos de 24 horas e 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 e THOMPSON, 1998).

O inchamento dos grânulos e a concomitante solubilização da amilose e da amilopectina induzem à gradual perda da integridade granular com a geração de uma pasta viscosa (LEACH; McCOWEN; SCHUCH, 1959). Caso os grânulos continuem a se expandir a amilose é lixiviada para a fase aquosa entre os grânulos, assim a viscosidade aumenta essencialmente (BILIADERIS, 1991). A amilopectina contribui para o inchamento do grânulo de amido e empastamento, enquanto que a amilose e lipídios o inibem. Assim, os comprimentos de cadeias de amilopectina e peso molecular da amilose produzem efeitos sinérgicos na viscosidade da pasta de amido (JANE e CHEN, 1992).

Observando-se dados da literatura, verifica-se que o amido de batata-doce é descrito como um amido resistente à desintegração mecânica durante a gelificação, comparado com outros amidos (BATISTUTI; VALIM; CÂMARA, 1994; TAKEDA e HIZUKURI, 1987).

3.4.4.2 Viscosidade

O perfil de viscosidade é extremamente útil na determinação do comportamento do amido sob várias condições de temperatura, pH, entre outros, e para comparar diferenças relativas entre amidos. Um dos mais importantes aspectos dos perfis de viscosidade é a medida dos efeitos de reagentes ou processos que modificam os amidos, sobre as suas propriedades de pasta (PERONI, 2003).

Quando é aplicado calor, 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).

As mudanças que ocorrem nos grânulos de amido durante a gelificação e a retrogradação são os principais determinantes do comportamento de pasta desses amidos e que têm sido medidas principalmente pelas mudanças de viscosidade durante o aquecimento e resfriamento de dispersões de amido usando equipamentos como viscoamilógrafo Brabender e mais recentemente, o rápido visco analisador (RVA) (THOMAS e ATWELL, 1999).

O equipamento Brabender 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, entre outros). Fatores importantes para definir o uso industrial do amido em alimentos é sua relação com água, temperatura e formação de gel, assim como com 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.

No RVA, durante a fase inicial de aquecimento de uma suspensão aquosa de amido, um aumento na viscosidade é registrado quando os grânulos começam a inchar. Neste ponto polímeros com baixo peso molecular, particularmente moléculas de amilose, começam a ser lixiviadas dos grânulos. Um pico de viscosidade é obtido durante o empastamento, quando existe a maioria dos grânulos totalmente inchados, grânulos intactos e o alinhamento molecular de qualquer polímero solubilizado ainda não ocorreu dentro do campo de atrito do instrumento (TSAI; LI; LII, 1997; WHISTLER e BeMILLER, 1997). Durante a fase de temperatura constante (95°C) os grânulos começam a quebrar-se e a solubilização dos polímeros continua. Neste ponto ocorre uma quebra na viscosidade seguida de diminuição. Durante a fase de resfriamento, polímeros de amilose e de amilopectina solubilizados começam a se reassociar e é registrado outro aumento na viscosidade. Este segundo aumento da viscosidade é conhecido como tendência a retrogradação ou *setback*.

Geralmente, para aqueles amidos que são facilmente gelificados, quanto maior o teor de amilose, maior o *setback*. Dependendo do tipo de amido (fonte botânica, amido natural ou modificado), do pH da suspensão aquosa e da programação de aquecimento, podem ser gerados vários perfis de gelificação e empastamento (WHISTLER e BeMILLER, 1997).

Medidas numa curva típica de RVA incluem pico de viscosidade, tempo para atingir o pico de viscosidade, quebra e viscosidade final (WHISTLER e BeMILLER, 1997). O perfil de viscosidade é extremamente útil na determinação do comportamento do amido sob várias

condições e para comparar diferenças relativas entre amidos. Um dos mais importantes aspectos dos perfis de viscosidade é a medida dos efeitos de reagentes ou processos que modificam os amidos sobre as suas propriedades de pasta.

Segundo Karam (2003) e Peroni (2003) os parâmetros normalmente determinados para interpretação das propriedades de pasta através da curva de empastamento (Figura 13) são:

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

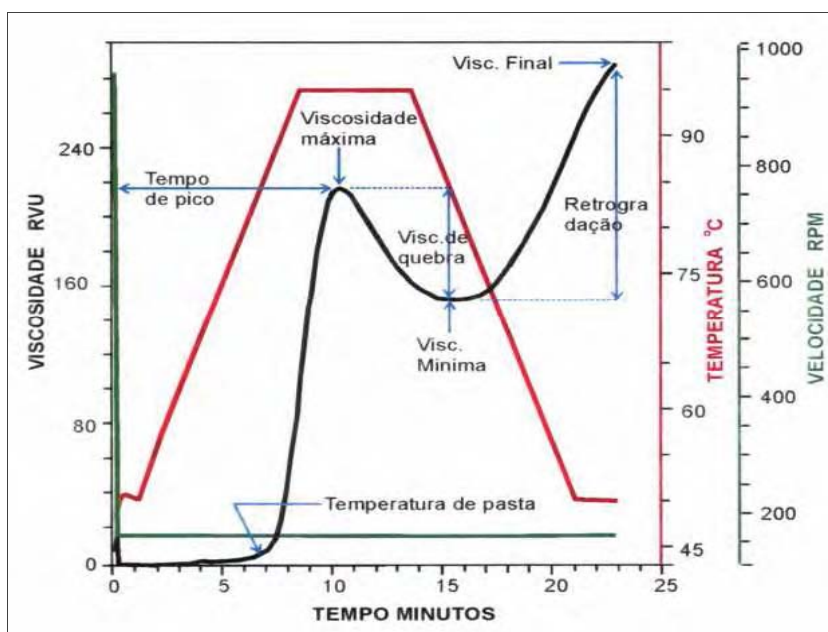


Figura 13 - Curva de empastamento típico, obtido em RVA apresentando os parâmetros comumente medidos e viscosidade em unidade RVU.

Fonte: Thomas e Atwell, 1999.

Franco *et al.* (2002) ao realizar estudos com amidos de diferentes linhagens de trigo, contendo amilopectinas com maiores proporções de cadeia ramificada longa, apresentaram maior pico de viscosidade, menor temperatura de pasta e grande resistência ao cisalhamento quando comparados aos amidos com menores proporções destas cadeias.

3.5 Utilização de amidos na indústria de alimentos e seu mercado no mundo

Nos últimos dois séculos, o amido vem sendo extensivamente estudado e discutido na literatura, entretanto, sua história de utilização pelo homem data de milênios. Os egípcios (4000 a.C) e, mais tarde os romanos, usaram estas substâncias como um agente viscoso, enquanto os gregos também o usavam em preparações médicas. A popularidade do amido cresceu na Europa por volta do século XIV, devido ao seu uso como engomador de tecidos e para preparo de cosméticos (KAUR *et al.*, 2006).

Quanto aos usos na indústria de alimentos, para a produção de salgadinhos, a amilose é conhecida por suas propriedades na formação de filmes e por ser mais resistente que a amilopectina. Alto teor de amilose é desejável quando o produto necessita ser crocante e resistente. A amilopectina permite melhor manutenção da forma da pasta, que resiste mais a tratamentos suplementares tais como o corte e a secagem. A amilopectina ramificada forma uma rede na matriz da pasta. Em consequência, a amilopectina contribui para a expansão da massa e aumenta sua friabilidade (CEREDA, 2001).

O valor nutritivo de amidos naturais e modificados podem ser usados para modificar as propriedades funcionais de muitos alimentos e apresentam várias aplicações industriais. Amidos comerciais obtidos de grãos de cereais como milho, trigo, arroz, e de tubérculos e raízes como batata, batata doce e mandioca podem ser usados como gelificantes, espessantes, adesivos, retentores de umidade, estabilizantes e texturizantes.

Segundo Cereda (2001), nas indústrias agroalimentares, os amidos e derivados são utilizados como ingredientes, componentes básicos dos produtos ou aditivos, empregados em baixas quantidades para melhorar a fabricação, apresentação ou conservação. Os produtos de hidrólise (xaropes de glicose ou de maltose e maltodextrinas), por seus poderes anti-cristalizante, adoçante ou de higroscopicidade (faculdade de reter água), são utilizados nas indústrias de balas, doces, chocolate, bolos, confeitos, assim como nas indústrias de geléias e de sobremesas. A cozinha moderna privilegia cada vez mais os produtos prontos, congelados, embalados em porções individuais, sendo o amido adequado para a produção destes tipos de alimentos.

A composição do amido influencia diretamente suas propriedades funcionais. Devido às diferenças estruturais dos diversos tipos de amidos, não se pode generalizar nada sobre propriedades e comportamento dos amidos de diferentes fontes botânicas uma vez que cada amido possui características próprias e, tendo isso reconhecido, a pesquisa e desenvolvimento de novos produtos têm caminhos abertos (VIEIRA, 2004).

No Brasil, os setores de amido e alimentar estão procurando amidos nativos com propriedades específicas, principalmente para resistir a tratamentos industriais estressantes que deterioram a estrutura do gel de amido, dentre eles, temperaturas altas ou baixas, condições de acidez elevada e de fortes tensões mecânicas, o que tem fomentado pesquisas em torno de novas matérias primas amiláceas, em regiões temperadas, ótima para o cultivo de plantas amiláceas (LEONEL e CEREDA, 2002). Por outro lado, na América do Sul, são sub-utilizadas as numerosas fontes alimentares compostas por raízes, tubérculos, sementes e frutos. Esses amidos, pouco estudados até agora, são susceptíveis de apresentarem características físico-químicas diferentes dos amidos comuns de utilização industrial (CEREDA, 2001).

O uso de amidos modificados quimicamente foi generalizado nos anos oitenta para atender exigências extremas dos processos industriais de produção, entretanto, em vários países, estes amidos são considerados aditivos alimentares e devem ser declarados nos rótulos, ao contrário dos amidos nativos, para os quais não há limites de uso e que permitem identificar os alimentos como naturais (CEREDA, 2001).

Dependendo do tipo, o amido pode, entre outras funções, facilitar o processamento, servir como espessante em sopas, caldos e molhos de carnes, estabilizantes em molhos de saladas, ou ainda proteger os alimentos (SILVA *et al.*, 2006).

Os produtos de hidrólise como os xaropes de glicose, maltose ou maltodextrinas, são utilizados nas indústrias de balas, doces, chocolates, bolos, biscoitos, assim como nas indústrias de geléias e de sobremesas como anti-cristalizante, adoçante e por sua higroscopicidade. Este polissacarídeo desempenha um importante papel no controle de características de um grande número de alimentos processados.

Conforme Bertolini (2010), o amido modificado é classificado como um alimento inteligente e é usado por fabricantes em uma variedade de produtos com a finalidade de acentuar suas características positivas, minimizar suas características indesejáveis ou receber um novo atributo. Limitações comuns associados com o amido nativo normal são a excessiva viscosidade com baixo teor de sólidos (dificuldade de movimentação, falta de corpo), alta susceptibilidade à retrogradação (gel opaco, sinérese e falta de estabilidade de congelamento e

descongelamento), e falta de tolerância do processo. Além disso, pela modificação adequada podem ser feitas alterações em um ou mais dos seguintes atributos:

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

Podendo assim ser usado em:

- Coberturas de pizza - engrossa quando aquecido no forno, não permitindo que o recheio saia da pizza;
- Como amido pré-gelatinizado - usado para engrossar sobremesas instantâneas sem calor;
- Molhos em geral - pode ser adicionada água fervente para engrossar o molho sem ser irregular;
- Substituto de gordura – diminuindo o teor de gordura das refeições;
- Reaquecer molhos - evitando separação de líquidos indesejáveis, por exemplo, de lasanha congelada; entre outras.

Conforme Cereda e Vilpoux (2005) o mercado mundial de amido está dividido em cinco matérias-primas, quatro delas de origem tropical (milho, batata, batata-doce e mandioca). Dessas, o milho é a mais significativa, com 75% da produção mundial de amido sendo a principal fonte de amido nos Estados Unidos (99% da produção), na Europa (46%), na Ásia e no Brasil.

As previsões de evolução de consumo mundial são de forte crescimento nos próximos anos, com a passagem da produção atual de 60 milhões de toneladas para 70 milhões em 2010 (Figura 14). Nem todas as regiões se beneficiarão do mesmo modo desta evolução, com o Japão e a Europa tendo as menores taxas de crescimento anual (0,18% e 0,2%), seguidos dos Estados Unidos (0,65%). As taxas de crescimento anual previstas na Índia e América Latina são de 2,25% países. Já a produção de amido na China cresceu numa média anual de 13,8%, o que fez deste país o principal foco de investimento no setor mundial de amido. (CEREDA e VILPOUX, 2005).

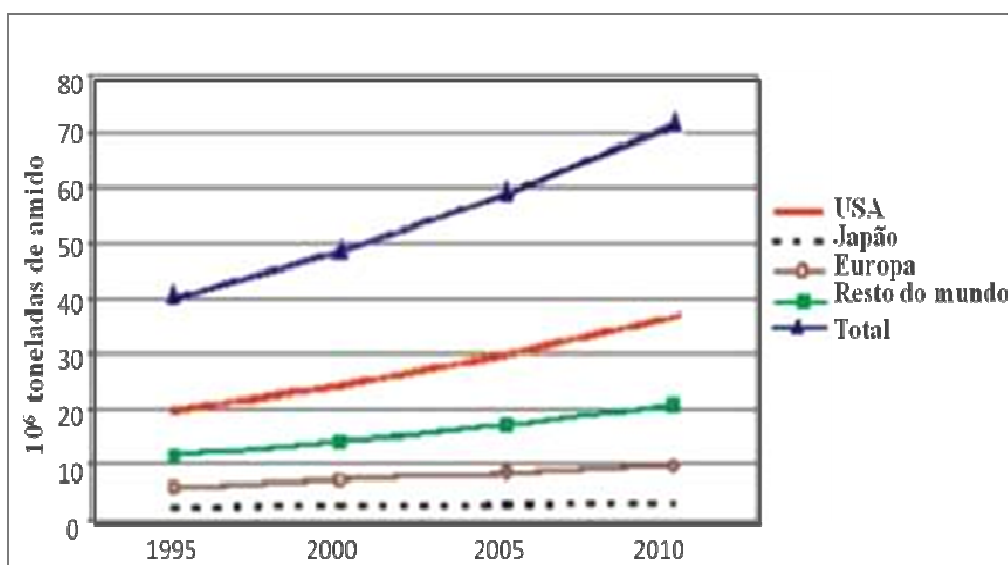


Figura 14 - Estimativa da evolução de produção de amido, por grande região.
Fonte: Abam, 2008.

A média anual de consumo de amidos (nativos e modificados) por habitante é da ordem de 10 quilos contra cerca de um quilo nos países em desenvolvimento (Figura 15). Essa grande diferença acentua o potencial de crescimento para o setor de amido.

No caso de açúcares derivados de amido (glicose, maltose, frutos e maltodextrina e derivados), o consumo nos Estados Unidos é muito grande, pois as produções de açúcares de beterraba ou de cana-de-açúcar são menos competitivas.

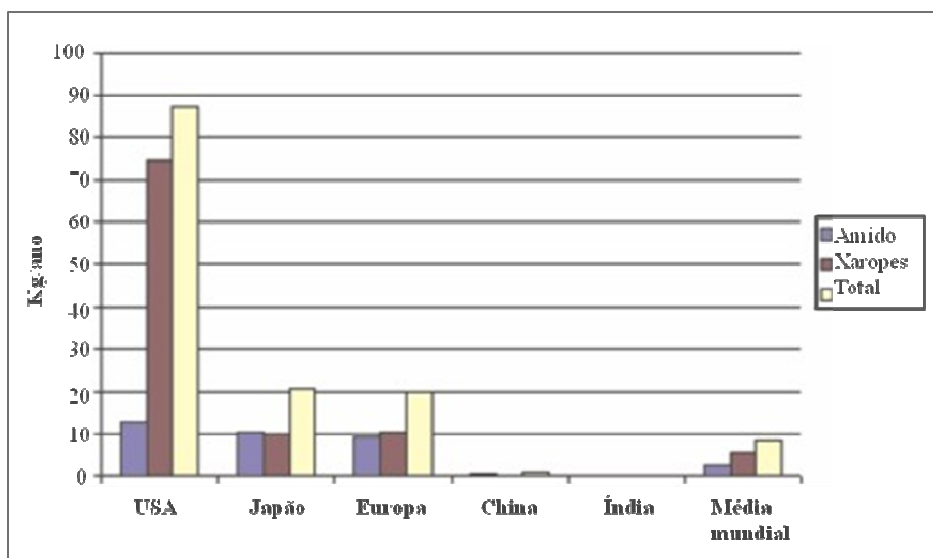


Figura 15 - Demanda per capita de amido e derivados, nos principais mercados mundiais.

Fonte: Abam, 2008.

Na Europa, subsídios para a indústria de açúcar de beterraba fizeram com que este produto se tornasse mais competitivo, limitando o uso de açúcares de amido. No caso do Brasil, a indústria de cana-de-açúcar é altamente competitiva, limitando também o uso de açúcares de amido. Mesmo assim, como acontece na China e na Índia, o consumo de amidos hidrolisados (açúcares de amido) no Brasil é muito limitado, em relação ao potencial de mercado, indicando forte potencial de crescimento.

Além do alto potencial de crescimento dos países asiáticos e da América Latina, a participação da fécula de outras fontes botânicas no mercado internacional deverá aumentar, em razão de previsões de baixos estoques de milho e trigo em nível internacional nos próximos anos.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Matéria-prima

Foram analisadas amostras de rizomas de taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) Macaquinho (Figura 16) obtidas de plantas cultivadas na horta do Curso de Agronomia da Universidade Federal da Grande Dourados, no Estado de Mato Grosso do Sul. O material foi transportado para o Laboratório de Bioquímica de Alimentos do Departamento de Tecnologia Química de Alimentos do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, onde foi extraído o amido, procedidas as modificações e realizadas as análises.



Figura 16 - Amostra de taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) clone Macaquinho.

Fonte: Acervo próprio.

4.2 Extração do amido

O amido foi obtido conforme metodologia descrita por Adebowale *et al.* (2005), com modificações. Inicialmente os rizomas do taro foram limpos, lavados, descascados e, em seguida, cortados em cubinhos e lavados novamente com água corrente. Depois foram colocados em imersão em uma solução de metabissulfito de sódio a $0,2\text{g}.100\text{mL}^{-1}$ por 36 horas. Em seguida, o material foi triturado com nova solução de metabissulfito, utilizando um liquidificador de baixa velocidade por 30 minutos, e peneirados em malha de 0,074mm (200mesh). O resíduo fibroso foi descartado e o líquido, contendo amido, foi filtrado e submetido à decantação por 24 horas, sendo depois centrifugado a 5.000rpm por 15 minutos,

e descartado o sobrenadante. Este procedimento foi realizado duas vezes para eliminação das impurezas. O amido resultante deste processo foi seco em estufa com circulação de ar, a $40 \pm 2^\circ\text{C}$ por 24 horas, com posterior, pulverização e nova fase de peneiramento (abertura 0,074mm) e, finalmente, armazenado sob refrigeração em potes de plástico fechados com a denominação de amido nativo. Em seguida, foi dividido em frações e submetido a modificações, conforme Figura 17.

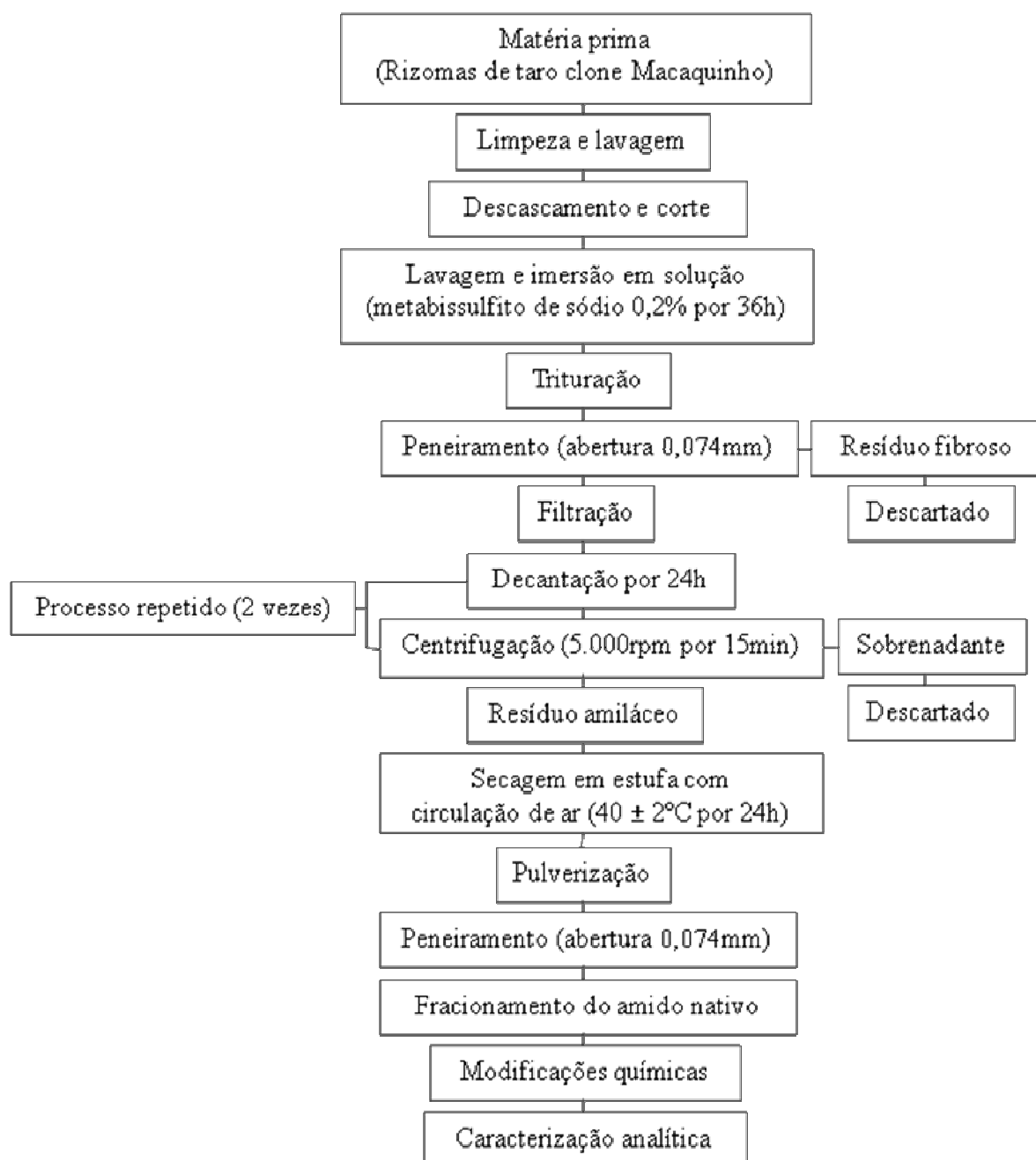


Figura 17 - Fluxograma do processo de extração do amido de taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) clone Macaquinho em laboratório

Fonte: Pesquisa própria.

4.2.1 Composição centesimal do amido nativo

O conteúdo de umidade foi determinado pelo método nº 44-15A, da AACC (1995), utilizando estufa a 105°C até peso constante. O teor de nitrogênio total foi determinado pelo método de Kjeldahl nº 46-13, da AACC (1995), sendo multiplicado pelo fator 6,25, obtendo o teor de proteína bruta. O teor de cinza foi analisado pelo método nº 08-01, da AACC (1995), usando forno mufla a 550°C até peso constante. O teor de lipídios foi determinado pelo método nº 30-20, da AACC (1995), em extrator Soxhlet utilizando hexano como solvente. O teor de amido foi determinado pela hidrólise ácida do amido a glicose, por meio de autoclavagem, e caracterização da glicose pelos reagentes de Fehling A e B, por titulação, utilizando o azul de metileno com indicador, calculado em g.100g^{-1} , segundo método descrito nas normas do BRASIL (2008).

4.3 Modificação do amido

As modificações do amido nativo do taro clone Macaquinho foram procedidas no Laboratório de Bioquímica do Departamento de Tecnologia Química de Alimentos da Universidade Federal da Paraíba.

4.3.1 Modificação por oxidação

O amido do taro foi modificado por tratamento oxidativo com hipoclorito de sódio (NaOCl), conforme metodologia descrita por Forssell *et al.* (1995). Primeiramente uma pasta de amido a 50g.100mL^{-1} foi preparada e ajustou-se o pH para 9,5 com hidróxido de sódio a 2M. Em seguida 10g de hipoclorito de sódio foram adicionados à pasta (em pequenas quantidades) durante um período de 30 minutos, mantendo-se o pH entre 9,0 e 9,5, a uma temperatura de $30 \pm 2^\circ\text{C}$ sob agitação constante e deixou-se reagir por 10 minutos. Após a reação, ajustou-se o pH para 7,0 com ácido sulfúrico a 1M.

Recuperou-se o amido por filtração (lavado quatro vezes com água destilada) e secou-se em estufa a 45°C por 24 horas com circulação de ar. Em seguida o amido modificado foi pulverizado, peneirado (abertura 0,074mm) e, finalmente, armazenado sob refrigeração em pote plástico, para posteriores análises.

4.3.1.1 Determinação do conteúdo de carboxila do amido oxidado

Para a determinação do conteúdo de carboxilas na amostra foi usado método de Parovuori *et al.* (1995), onde 5g do amido oxidado foram suspensos em 25mL de ácido clorídrico (HCl) 0,1M por 40 minutos em temperatura ambiente e mantidos sob agitação mecânica. Após a acidificação, a amostra foi recuperada e lavada exaustivamente com água destilada, por meio de filtração, até que o pH da água de lavagem estivesse neutro. A amostra foi então transferida para um erlenmeyer e dispersa em 300mL de água destilada. Em seguida, a suspensão foi aquecida até ebulição com agitação contínua para promover a gelatinização do amido. Após esse período a pasta ainda quente foi titulada com solução padrão de hidróxido de sódio 0,1M utilizando-se fenoftaleína como indicador. Para quantificar principalmente os ácidos graxos complexados com a amilose, foi determinada uma titulação em branco. Titulou-se 5g do amido nativo, para fornecer um valor em branco. O conteúdo de carboxilas foi obtido usando a equação 2, à seguir:

$$\text{Carboxilas (COOH) (g.100g}^{-1}\text{)} = (V_a - V_b) \cdot M_a \cdot 0,045 \cdot 100 \cdot PA^{-1} \quad (2)$$

Onde: a amostra corresponde ao amido oxidado e o branco ao amido nativo.

V_a = volume gasto na titulação da amostra (mL)

V_b = titulação do branco (mL)

M_a = molaridade do álcali

PA = peso da amostra em base seca (g)

4.3.1.2 Determinação do conteúdo de carbonila do amido oxidado

A determinação do conteúdo de carbonilas nas amostras foi realizada conforme descrito por Smith (1967), onde 2g do amido oxidado foram dispersos em 100mL de água destilada. Essa suspensão foi gelatinizada em banho-maria e em seguida resfriada até 40°C. Ajustou-se o pH para 3,2 e adicionou-se 15mL da solução de hidroxilamina. O recipiente contendo a amostra foi envolvido com papel alumínio e levado ao banho-maria, sendo mantido a 40°C durante 4 horas.

Após esse período, a hidroxilamina adicionada foi determinada pela titulação rápida da mistura a pH 3,2 com ácido hidrocloreídrico a 0,1M. O conteúdo de carbonilas foi obtido usando a equação 3, à seguir:

$$\text{Carbonilas (C=O) (g.100g}^{-1}) = (V_b - V_a) \cdot Ma \cdot 0,028 \cdot 100 \cdot PA^{-1} \quad (3)$$

Onde: a amostra corresponde ao amido oxidado e o branco ao amido nativo.

V_b = volume gasto na titulação do branco (mL)

V_a = volume gasto na titulação da amostra (mL)

Ma = molaridade do ácido

PA = peso da amostra em base seca (g)

4.3.2 Modificação por hidrólise ácida

Para a hidrólise ácida do amido utilizou-se a metodologia descrita por Lawal e Adebowale (2005). Uma amostra de 100g do amido nativo foi dispersa em 500mL de HCl a 0,15M. A mistura foi agitada em agitador magnético por 8 horas, mantendo-se a temperatura a 50°C. Em seguida, o amido modificado foi filtrado e o resíduo obtido foi lavado quatro vezes com água destilada. Posteriormente, o amido foi seco em estufa com circulação de ar a $40 \pm 2^\circ\text{C}$ por 24 horas, pulverizado, peneirado novamente (abertura 0,074mm) e, finalmente, armazenado sob refrigeração em pote plástico fechado, para posteriores análises.

4.3.3 Modificação por succinilação

A modificação por succinilação do amido foi obtida utilizando o método descrito por Trubiano (1987). A solução de anidrido succínico foi preparada para obter 500mL da solução contendo uma concentração de 2g.100mL^{-1} e onde 100g do amido foram adicionadas a esta solução, agitando vigorosamente em agitador magnético, modelo (MA085 - Marconi), durante 20 minutos. O pH foi ajustado para 8,0 usando NaOH a 0,5M. A reação ocorreu durante 6h, em seguida, ajustou-se o pH para 4,5 com HCl a 0,5M e, para finalizar, o amido modificado foi lavado com água destilada quatro vezes (por filtração) e seco em estufa com circulação de ar a 30°C por 24 horas. Posteriormente foi pulverizado, peneirado (abertura 0,074mm) e armazenado em recipiente fechado sob refrigeração.

4.3.3.1 Determinação do grau de substituição (GS) do amido succinilado

O grau de modificação foi determinado por meio de diluição de 5g do amido succinilado em 50mL de água destilada, onde adicionou-se 25mL de NaOH e realizou-se a

titulação com HCl 0,5M utilizando fenolfetaleína como indicador. O amido nativo foi tratado da mesma forma para se obter o valor do branco. A porcentagem de succinil e o grau de substituição (GS) foram obtidos usando as equações 4 e 5, seguintes.

$$\text{Succinil (g.100g}^{-1}\text{)} = (V_b - V_a) \cdot 0,1 \cdot M_a \cdot 100 \cdot P_A^{-1} \quad (4)$$

Onde: a amostra corresponde ao amido succinilado e o branco ao amido nativo.

V_b = volume gasto na titulação do branco (mL)

V_a = volume gasto na titulação da amostra (mL)

M_a = molaridade do ácido

P_A = peso da amostra em base seca (g)

$$\text{GS} = 162 \cdot \text{Succinil (g.100g}^{-1}\text{)} \cdot \{10000 - [99 \cdot \text{succinil (g.100g}^{-1}\text{)}]\}^{-1} \quad (5)$$

Onde:

162 = peso molecular de uma unidade de glicose

10000 = 100 vezes o peso molecular do grupo succinil

99 = peso molecular do grupo succinil

4.3.4 Modificação por fosfatação ou intercruzameto

O amido fosfatado foi obtido de acordo com o método descrito por Woo e Seib (2002), onde 100g do amido de taro, 10g de sulfato de sódio e 12g de uma mistura (99:1) de trimetafosfato de sódio e tripolifosfato de sódio, respectivamente, que foram misturadas em água destilada (140mL). A mistura foi ajustada para pH 11 por adição de NaOH a 1M, e submetida a agitação por três horas a 45°C. Após este período, a suspensão foi ajustada para pH 6,5 por adição de HCl a 1M e centrifugada (3.000g por 10min). Em seguida, foi lavada extensivamente com água destilada (quatro vezes). Depois de seco por 24 horas a $40 \pm 2^\circ\text{C}$ em estufa com circulação de ar, o amido fosfatado obtido foi pulverizado e peneirado (abertura 0,074mm) e armazenado sob refrigeração em embalagem fechada.

4.3.4.1 Determinação do grau de substituição (GS) do amido intercruzado

O teor de fósforo contido nos amidos, antes e após a fosfatação foi quantificado de acordo com a técnica descrita por Ranganna (1991). Para se obter o grau de substituição da modificação, tomou-se a porcentagem de fósforo ligado e aplicou-a na equação 6, para cálculo do grau de substituição (GS), conforme Paschall (1964).

$$GS = 162 \cdot \text{Fósforo (g.100g}^{-1}) \cdot [(3100 - 102) \cdot \text{Fósforo (g.100g}^{-1})]^{-1} \quad (6)$$

4.3.5 Modificações combinadas

Os amidos modificados combinados foram obtidos a partir da hidrólise ácida do amido, conforme Lawal e Adebawale (2005) em procedimento já descrito anteriormente. O amido obtido por esta modificação foi fracionado em duas porções e, em seguida, efetuada mais uma modificação. Posteriormente, uma fração foi submetida à modificação por succinilação, segundo Trubiano (1987) e a outra ao intercruzamento, de acordo com Woo e Seib (2002), ambas as metodologias já citadas. Dessa forma foram obtidas as modificações combinadas: hidrolisado-succinilado e hidrolisado-intercruzado, respectivamente.

4.4 Caracterização do amido nativo, modificados e combinados

As análises físico-químicas do amido de taro nativo, modificados e combinados foram realizadas no Laboratório de Bioquímica do Departamento de Tecnologia Química de Alimentos e as micrografias em MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) dos grânulos foram obtidas no Laboratório de Solidificação Rápida do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba. A determinação das propriedades de pasta ocorreu em equipamento RVA (Rapid Visco Analyser - Newport Scientific) do Laboratório de Cereais, Raízes e Tubérculos, da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA) na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), em São Paulo.

4.4.1 Microscopia dos grânulos (estrutura granular)

Foi preparada uma dispersão de aproximadamente 2g por 100mL dos amidos nativo, modificados e combinados em álcool isopropílico, sendo algumas gotas dessa dispersão

colocadas sobre uma fita adesiva colada à base de um suporte metálico. Após a evaporação do solvente, o material seco foi recoberto com ouro (*sputtering*) e em seguida a amostra foi analisada num microscópio eletrônico de varredura (MEV) digital, modelo LEO-1430.

4.5 Propriedades funcionais dos amidos nativo, modificados e combinados

4.5.1 Poder de intumescimento (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 pesados, adicionaram-se 10mL de água destilada. A suspensão foi agitada em agitador de tubos por 30 segundos e levada ao banho-maria por 30 minutos variando a temperatura entre 55° e 95 °C. Em seguida, os tubos foram retirados do banho, fechados e centrifugados por 15 minutos a 3.400rpm. Uma alíquota de 5mL foi retirada do sobrenadante e colocada em tubos de ensaio previamente pesados que foram levados à estufa a 105°C por 24 horas, para determinação do peso de amido solubilizado (poder de solubilidade). Os tubos contendo o amido sedimentado foram cuidadosamente pesados e o poder de inchamento determinados.

Os cálculos foram realizados conforme as equações 7 e 8, abaixo:

$$\text{Poder de inchamento (g.g}^{-1}\text{)} = (P_c - P_a) \cdot P_A^{-1} \quad (7)$$

Onde:

P_c = peso do tubo com resíduo após centrifugação

P_a = peso do tubo com amostra em base seca

P_A = peso da amostra (g)

$$\text{Solubilidade (g.100g}^{-1}\text{)} = (P_e - P_t) \cdot 100 \cdot P_A^{-1} \quad (8)$$

Onde:

P_e = peso do tubo com resíduo após evaporação

P_t = peso do tubo

P_A = peso da amostra (g)

4.5.2 Capacidade de absorção em água (CAA) e óleo (CAO)

A capacidade de absorção de água e óleo foi determinada de acordo com o método descrito por Beuchat (1977). A um grama da amostra foi adicionado 10mL da água destilada ou do óleo (óleo de soja Soya, Bunge – Indústria Brasileira) em tubos de centrífuga previamente secos em estufa e pesados. 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 3400rpm. O sobrenadante foi descartado, e os tubos foram invertidos para escoar a água por 10 minutos. As paredes externas dos tubos foram secas e os tubos pesados. Para determinar a absorção de água ou óleo, a massa da água ou do óleo absorvidos foi expressa em g.100g^{-1} de amido em base seca, conforme cálculo realizado com base na equação 9, a seguir:

$$\text{CAA ou CAO (g.100g}^{-1}\text{)} = (\text{Pc} - \text{Pt}) \cdot 100 \quad (9)$$

Onde:

Pc = peso do tubo com amostra após centrifugação

Pa = peso do tubo com amostra em base seca

4.5.3 Claridade da pasta

Foi determinada por transmitância (%T), como descrito por Craig *et al.* (1989). Suspensões de amido (1g.100mL) 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).

4.5.4 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 nº 162 proposta pelo ICC (International Association for Cereal Science and Technology – ICC, 1995), utilizando o perfil Standard 1.

Para a realização da análise o aparelho iniciou com rotação de 960rpm até o tempo 00:00:10 e durante o restante do teste com rotação de 160rpm. Do tempo 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, quando foi o final da análise. Dessa forma foram avaliados os seguintes parâmetros: pico de viscosidade (corresponde à viscosidade máxima na curva viscoamilográfica), viscosidade mínima (corresponde ao menor valor da viscosidade, após ter sido atingida a temperatura constante de 95°C), quebra da viscosidade (corresponde a viscosidade máxima – a viscosidade mínima), viscosidade final (corresponde ao valor da viscosidade sob temperatura de 50°C no ciclo de resfriamento), retrogradação (corresponde a viscosidade final – a viscosidade mínima) e temperatura de pasta (°C) (corresponde a temperatura inicial de gelatinização, quando se inicia a curva da viscosidade).

A concentração de sólidos de cada amostra foi corrigida com base nos valores de porcentagem de umidade das mesmas utilizando a relação de 3,5g da amostra para 14g. 100g⁻¹ de umidade, em 25mL de água. As mudanças de viscosidades aparentes registradas nos amilogramas apresentaram unidades arbitrárias RVU, sendo os resultados expressos em tabela em cP ou mPa s.

4.6 Análise estatística

Aos dados da composição centesimal e das propriedades funcionais (poder de inchamento e solubilidade, capacidade de absorção de água e óleo, claridade da pasta e propriedades da pasta), foi aplicada a estatística descritiva com observação das médias e desvio padrão de três repetições. Para a comparação entre médias obtidas utilizou-se a análise de variância (ANOVA) e aplicou-se o teste de Tukey ao nível de 5% de significância. As análises foram realizadas utilizando o programa estatístico SPSS Statistics 19.0.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Composição centesimal do amido nativo

Os resultados obtidos para a composição centesimal do amido nativo de taro clone Macaquinho, referentes aos percentuais de amido, teor de água, resíduo mineral fixo, proteínas, lipídeos e outros componentes (por diferença), estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição centesimal de amido nativo de taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) clone Macaquinho.

Constituintes	Resultados (g.100g ⁻¹)*
Amido	74,65 ± 0,07
Umidade	11,43 ± 0,21
Resíduo mineral	0,35 ± 0,25
Proteínas (N x 6,25)	2,36 ± 0,01
Lipídeos	1,25 ± 0,12
Fibras	1,22 ± 0,23
Outros componentes (por diferença)	8,74

*Valores médios (base seca) obtidos em triplicata seguidos de desvio padrão.

Fonte: Pesquisa própria.

No presente estudo, o amido nativo do taro clone Macaquinho obteve um percentual amiláceo considerável (74,65g.100g⁻¹), sendo superior ao reportado por Heredia Zárate e Vieira (2001 e 2004), que ao pesquisar a composição nutritiva de rizomas-filho dos clones de taro Japonês, Chinês, Macaquinho, Cem/Um e Branco, obtiveram percentuais de amido de 67,82; 68,45; 67,92 e 67,86g.100g⁻¹, respectivamente, em razão de terem utilizado para as análises os rizomas-filho sem descascar. Alexandrino (2006), ao pesquisar o conteúdo de amido em fécula de mandioca, milho e batata, obteve resultados similares ao encontrado neste estudo, sendo 78,67, 77,60 e 70,81g.100g⁻¹, respectivamente. No entanto, outros pesquisadores relatam valores superiores deste constituinte em culturas semelhantes, como outras variedades de inhame, sendo 83,06, 80,98, 86,50 e 80,47g.100g⁻¹, Daiuto e Cereda (2004), Brasileiro (2006), Adebawale *et al.* (2009) e Ojinnaka; Acobundo; Iwe (2009), respectivamente. Este fato pode ser devido às dificuldades de extração do amido de taro, em razão da possível presença de mucopolissacarídeos, que podem prejudicam a seleção desse amido, durante o processo de extração e decantação. Porém a presença desses compostos pode

ser considerada um fator diferencial importante, em relação a outras culturas, visto que apresentam uma excelente propriedade como espessante (DAIUTO e CEREDA, 2004).

O valor obtido para umidade de amido ($11,43\text{g}.100\text{g}^{-1}$) do taro Macaquinho, nesta pesquisa, encontra-se de acordo com a Instrução Normativa nº 23 de 14 de dezembro de 2005 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2005), valores de umidade são aceitáveis para amidos, em percentual menor que $14\text{g}.100\text{g}^{-1}$. Este valor é aproximado ao encontrado por Araújo (2008) em amido de batata-doce ($11,25\text{g}.100\text{g}^{-1}$) e aos citados por Batista; Silva; Liberato (2010) para amidos de trigo ($11,40\text{g}.100\text{g}^{-1}$) e milho ($11,70\text{g}.100\text{g}^{-1}$). Independentemente da cultura avaliada, estes valores podem variar mesmo em uma mesma cultura, como detectado por Oliveira (2011) que ao verificar os percentuais de umidade em amido de diferentes cultivares de mandioca, constatou que estes percentuais podem variar de $4,05\text{g}.100\text{g}^{-1}$ (valor considerado muito baixo) a $16,45\text{g}.100\text{g}^{-1}$ (considerado extremamente elevado). Deve-se lembrar que o percentual de umidade em amidos é extremamente importante para controlar o processo de secagem do mesmo, além de ser um parâmetro indispensável para que todos os resultados de análise subsequentes pudessem ser expressos em base seca.

Para o amido de taro aqui avaliado o resíduo mineral detectado foi de $0,35\text{g}.100\text{g}^{-1}$. Este valor se assemelha ao relatado por Stahl *et al.* (2007) e Sá (2007) em amido de pinhão e fruta-pão ($0,32\text{g}.100\text{g}^{-1}$); Lawal (2004) e Lawal e Adebawale (2005) em amido de milho híbrido e semente de jaca ($0,33\text{g}.100\text{g}^{-1}$) e ao encontrado por Carmona-Garcia *et al.* (2009) em amido de banana ($0,30\text{g}.100\text{g}^{-1}$). Mas foi superior aos citados por Peroni (2003) para amido de taro ($0,26\text{g}.100\text{g}^{-1}$) e por Daiuto e Cereda (2004) para amido de inhame ($0,22\text{g}.100\text{g}^{-1}$). Além desses, outros autores citam valores de resíduo mineral considerados muito baixos e que variaram desde $0,02\text{g}.100\text{g}^{-1}$ em amido de milho (BATISTA; SILVA; LIBERATO, 2010) a $0,06\text{g}.100\text{g}^{-1}$ em amido de batata-doce (ARAÚJO, 2008) e valores muito altos como $1,45\text{g}.100\text{g}^{-1}$ (OJINNAKA; AKOBUNDU; IWE, 2009) e $2,47\text{g}.100\text{g}^{-1}$ (LAWAL, 2004a) em amido de inhame, considerados acima dos padrões segundo a RDC nº 263 de 22 de setembro de 2005, da ANVISA, que estabelece valores permitidos para cinzas de até $0,50\text{g}.100\text{g}^{-1}$ (BRASIL, 2005). Esses resultados confirmam que o percentual de resíduo mineral pode variar muito em conformidade com a composição mineral de cada tipo de planta.

O teor de proteínas encontrado no amido do taro Macaquinho foi de $2,36\text{g}.100\text{g}^{-1}$ e é um valor percentual considerado elevado para amidos em geral, tendo em vista que este componente é considerado como impureza. Contudo, encontram-se na literatura dados

comparáveis ao obtido neste estudo, podendo-se citar os relatados por Maieves (2010) que em pesquisa realizada com raízes de mandioca, detectou percentuais de proteínas que variaram de 2,22 a 3,66g.100g⁻¹. Por outro lado, Lawal (2004a) citou valores médios de proteínas de 0,62g.100g⁻¹ em amido de milho híbrido; Leonel, Sarmiento; Ferrari (2005) citaram 0,70g.100g⁻¹ em gengibre e Carmona-Garcia *et al.* (2009) relataram 1,0g.100g⁻¹ em banana. Contudo, é possível constatar valores bem superiores em outros estudos, como nos realizados por Heredia Zárate e Vieira (2004), com percentuais entre 3,87 e 7,46g.100g⁻¹ em clones de taro; por Mendes (2011), com 5,60g.100g⁻¹ em amido de semente de manga e por Ojinnaka; Akobundu; Iwe (2009), com 6,48g.100g⁻¹ em amido de inhame.

O percentual lipídico do amido do taro Macaquinho foi de 1,25g.100g⁻¹ e, tal qual o obtido para proteínas, também foi considerado um pouco elevado, pois também se trata de um componente interferente no amido, tendo em vista que uma das suas principais características é a formação de complexo com a amilose, o que pode comprometer algumas das propriedades do amido. No entanto, é possível encontrar na literatura valores próximos a este, como o percentual de 1,52g.100g⁻¹ em amido de milho relatado por Alexandrino (2006); de 1,20g.100g⁻¹ em amidos de trigo e milho citados por Batista; Silva; Liberato (2010), de 1,36g.100g⁻¹ em amido de aveia observado por Galdeano; Grossmann; Bello-Perez (2009) e de 1,38g.100g⁻¹ em amido de mandioca relatado por Leonel; Garcia; Reis (2004).

Com relação ao percentual de fibras do amido do taro Macaquinho, observou-se um valor de 1,22g.100g⁻¹ e que foi considerado aceitável, por se tratar de uma espécie com componente de reserva integral rica em fibras e que, dependendo da eficiência da extração do amido, pode carrear resquícios deste componente para o amido extraído. Em comparação com outros estudos, observa-se que este valor é próximo aos valores encontrados por Adebowale *et al.* (2009) para amido de inhame (1,10g.100g⁻¹), por Stahl *et al.* (2007) para amido de milho (1,44g.100g⁻¹) e por Leonel; Sarmiento; Ferrari (2005) para amido de gengibre (1,55g.100g⁻¹).

A variação dos componentes gerais do amido de taro obtidos nesta pesquisa, em relação aos valores reportados por outros estudos, é facilmente explicável pelo fato de que sua composição pode variar em função, dentre outros, da espécie, do estágio de desenvolvimento da planta, do tipo de solo, das condições de cultivo e das condições climáticas. Estudos anteriores (SRIROTH *et al.*, 1999) mostraram que estes fatores influenciaram as propriedades funcionais do amido, e que os mesmos podem também influenciar na distribuição e tamanho dos grânulos, a estrutura cristalina e as propriedades de pasta.

5.2 Amidos modificados e combinados

5.2.1 Grau de substituição (GS) dos amidos modificados e combinados

Os resultados obtidos para o grau de substituição (GS) dos amidos modificados (succinilado e intercruzado) e combinados (hidrolisado-succinilado e hidrolisado-intercruzado); o percentual de carboxila e carbonila para o amido oxidado; e a porcentagem dos grupos substituintes, como o percentual de succinil (succinilado e hidrolisado-succinilado) e o percentual de fósforo (intercruzado e hidrolisado-intercruzado) dos amidos de taro clone Macaquinho, são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Grau de substituição (GS) e percentual de grupos carboxila, carbonila, succinil e resíduo de fósforo de amidos modificados e combinados de taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) clone Macaquinho.

Amidos Modificados	GS	Grupos constituintes (g.100g ⁻¹)			Fósforo (g.100g ⁻¹)
		Carboxila	Carbonila	Succinil	
Oxi	-	0,098	0,110	-	-
Hid	-	-	-	-	-
Suc	0,003	-	-	0,200	-
Int	0,054	-	-	-	0,097
Hid/Suc	0,006	-	-	0,390	-
Hid/Int	0,054	-	-	-	0,046

Fonte: Pesquisa própria.

As variações nos resultados obtidos tem a ver com as propriedades físico-químicas de amidos modificados e combinados quimicamente que são muito influenciadas pelas propriedades eletrolíticas de grupos introduzidos na molécula de amido e o grau de substituição (GS) obtido durante o processo. Substituintes hidrofílicos, como hidroxil, succinil, grupos fosfatos, e até radicais carboxílicos e carbonílicos, usualmente influenciam várias características funcionais, porém o grau dessas mudanças depende particularmente da fonte biológica do amido nativo (BHOSALE e SINHAL, 2006).

Os amidos modificados são caracterizados mediante parâmetros, freqüentemente, dependentes do tipo de derivado que está sendo produzido. O GS, que caracteriza todos os amidos derivados, é a determinação do número médio (expresso em base molar) de grupos hidroxila de cada unidade D-glucopiranosil que foi derivatizada. O número máximo possível

para o GS do amido é 3, já que três unidades hidroxilas estão potencialmente disponíveis. Muitos amidos modificados apresentam GS menor que 0,2 (RUTEMBERG e SOLAREK, 1984).

5.2.1.1 Conteúdo de carboxila e carbonila do amido oxidado

Os percentuais de grupos carboxílicos e carbonílicos, obtidos neste trabalho para amido modificado de taro pelo processo oxidativo e dados obtidos em outras pesquisas para culturas diferentes, em caráter comparativo, visto que não foram reportados, por outros autores, resultados para estes parâmetros em taro, estão dispostos na Tabela 3.

Tabela 3 – Conteúdo de carboxila e carbonila do amido oxidado de taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) clone Macaquinho, comparados com amidos oxidados em outras pesquisas.

Amido Oxidado	Grupos (g.100g ⁻¹)		Autor(es)
	Carboxila	Carbonila	
Taro	0,098	0,11	Pesquisa própria
Mandioca	0,60	0,04	Tran; Piyachomkwan; Sriroth (2007)
Mandioquinha-salsa	0,18-0,34	-	Matsuguma (2006)
Batata	0,13	-	Silva <i>et al.</i> (2008)
Batata-doce	0,35	-	Takizawa <i>et al.</i> (2004)
Milho	0,17	-	Shirai <i>et al.</i> (2007)
Pinhão	0,08-1,43	0,097-0,54	Conto <i>et al.</i> (2011)
Semente de Jaca	0,39	0,21	Lawal e Adebawale (2005)
Amêndoa de Manga	0,09	0,05	Mendes (2011)

Pode-se verificar que os resultados expostos na Tabela 3, são muito variáveis provavelmente porque o tipo e a quantidade destes grupos funcionais formados nas moléculas de amido durante a oxidação, dependerá do tempo de reação, da temperatura e do pH empregado (SANGSEETHONG; LERTPHANICH; SRIROTH, 2009). Elevados percentuais de grupos carboxílicos e carbonílicos podem ser devidos à severidade do processo oxidativo empregado na modificação; com isso, pode-se verificar que os resultados obtidos neste estudo para amido oxidado de taro denotam que o tratamento empregado foi considerado brando, quando comparados com outras pesquisas.

Os percentuais de carboxila ($0,098\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$) e de carbonila ($0,11\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$) obtidos neste trabalho e os de outros autores citados na Tabela 3 são superiores aos valores relatados por Cereda (2003) para amidos oxidados comerciais, que devem ficar nas faixas de 0,01 a 0,04% para radicais carboxílicos e de 0,005 a 0,01% para radicais carbonílicos.

Matsuguma (2006), Silva *et al.* (2008), Takizawa *et al.* (2004) e Shirai *et al.* (2007) obtiveram percentuais de radicais carboxílicos superiores ao obtido para amido de taro, sendo, inclusive, bem mais elevados do que a faixa de variação dos amidos comerciais citados por Cereda (2003). Os resultados obtidos por estes autores foram, respectivamente, $0,18$ a $0,34\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$ (em amido de diferentes variedades de mandioquinha-salsa), $0,13\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$ (em amido de Batata), $0,35\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$ (em amido de batata-doce) e $0,17\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$ (em amido de milho). Vale salientar que nenhum desses autores relataram dados referentes aos radicais carbonila em seus amidos modificados.

Valores aproximados para estes parâmetros foram verificados em pesquisa recente realizada por Conto *et al.* (2011), que ao quantificar o percentual dos grupos carboxila e carbonila em amido de pinhão, com diferentes concentrações de agente oxidante, obtiveram resultado, para a menor concentração aplicada, muito próximo ao obtido neste estudo, sendo $0,08\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$ de carboxila e $0,097\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$ de carbonila.

Da mesma forma, Mendes (2011), pesquisando amido oxidado de amêndoa de manga, apresentou resultado coerente para percentual de carboxila ($0,09\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$); e Lawal e Adebawale (2005), pesquisando amido de semente de jaca oxidado, encontraram valor aproximado para o percentual de carbonila ($0,21\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$), em relação ao amido de taro modificado por oxidação.

Valores inferiores foram reportados por Tran; Piyachomkwan; Sriroth (2007) para percentual de radicais carbonílicos ($0,04\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$), contudo, estes mesmos autores, encontraram um percentual de radicais carboxílicos bem mais elevado ($0,60\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$) em relação ao constatado nesta pesquisa.

Pode-se verificar que os resultados expostos na Tabela 3, são muito variáveis. Sangseethong; Lertphanich; Sriroth (2009) afirmam que o tipo e a quantidade destes grupos funcionais formados nas moléculas de amido durante a oxidação, dependerá do tempo de reação, da temperatura e do pH empregado. Observa-se que elevados percentuais de grupos carboxílicos e carbonílicos, podem ser devidos a severidade do processo oxidativo empregado na modificação; com isso, pode-se verificar que os resultados obtidos neste estudo para amido oxidado de taro denotam que o tratamento empregado foi considerado brando, em comparação com pesquisas anteriores.

5.2.1.2 Grau de substituição (GS) dos amidos succinilado e hidrolisado-succinilado

Os resultados obtidos neste trabalho para amido modificado de taro Macaquinho por succinilação e hidrólise seguida de succinilação e em outras pesquisas com diferentes espécies, tendo em vista que não foram encontradas referências sobre o grau de substituição e percentual de grupos succinil dos amidos modificado e combinado em taro, encontram-se expostos na Tabela 4.

Tabela 4 – Grau de substituição (GS) e percentual de grupos succinil do amido succinilado e hidrolisado-succinilado de taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) clone Macaquinho, comparados com amidos succinilados em outras pesquisas.

Amido Succinilado	Amido Hid/Suc	GS	Succinil (g.100g ⁻¹)	Autor(es)
Taro	-	0,003	0,20	Pesquisa própria
Inhame	-	0,04	2,9	Brasileiro (2006)
Mandioca	-	0,008	0,50	Ribeiro (2011)
Mandioca	-	0,001-0,022	0,08-1,36	Jyothi <i>et al.</i> (2005)
Fruta-pão	-	0,03	2,6	Sá (2007)
Batata-doce	-	0,03	2,0	Araújo (2008)
Milho	-	0,016-0,033	1,00-2,12	Bhandari e Singhal (2002)
Sorgo	-	0,006	0,34	Olaynka; Olu-Owolabi; Adebawale (2011)
-	Taro	0,006	0,39	Pesquisa própria
-	Mandioca	0,002	0,13	Ribeiro (2011)
-	Milho	0,017	-	Song <i>et al.</i> (2010)

Os amidos podem ser classificados de acordo com o grau de substituição em: amidos com alto GS, variando de 2 a 3; amidos com GS intermediário, variando entre 0,3 e 1,0; e amidos com baixo GS, variando entre 0,01 e 0,2 (WÜRZBURG, 1989). Os amidos mais requeridos para utilização na indústria de alimentos são aqueles com baixo GS (BHANDARI e SINGHAL, 2002).

Os graus de substituição obtidos neste estudo (0,003 e 0,006) e o percentual de grupos succinil (0,20 e 0,39g.100g⁻¹), para os amidos modificado e combinado, respectivamente, permitem classificá-los como amidos com baixo GS, e, portanto, considerados excelentes para aplicação na indústria alimentícia. Os percentuais de succinil demonstram que os processos de modificação e combinação foram satisfatórios.

Resultados aproximados ao reportado neste estudo (Tabela 4) foram obtidos por Olaynka; Olu-Owolabi; Adebawale (2011) e Ribeiro (2011), que ao estudarem amido succinilado de sorgo e mandioca, obtiveram GS de 0,006 e 0,008 e grupos succinil de 0,34 e 0,50g.100g⁻¹, correspondentemente. Jyothi *et al.* (2005), ao succinilarem amido de mandioca em vários tratamentos, variando a concentração do agente succinilante, obtiveram GS que variaram de 0,001 a 0,022 e percentual de grupos succinil entre 0,08 e 1,36g.100g⁻¹; os valores obtidos para o amido succinilado de taro, também se enquadram nos resultados obtidos por estes autores, tanto para o GS, como para o % de succinil.

Valores bem mais elevados aos obtidos no presente estudo, também são reportados por Brasileiro (2006) em amido de inhame (0,04 GS e grupos succinil de 2,9g.100g⁻¹); Sá (2007) em amido de fruta-pão (0,03 GS e grupos succinil de 2,6g.100g⁻¹); Araújo (2008) em amido de batata-doce (0,03 GS e grupos succinil de 2,0g.100g⁻¹) e Bhandari e Singhal (2002) amido de milho succinilado com diferentes concentrações (0,04 GS e grupos succinil de 2,9g.100g⁻¹).

Ao comparar os resultados obtidos para o amido combinado (hidrolisado-succinilado) de taro com outros autores que também realizaram este tipo de modificação dupla, observa-se que os mesmos se assemelham ao encontrado por Song *et al.* (2010), com GS de 0,017 para amido combinado de milho; e Ribeiro (2011), que ao pesquisar amido combinado de mandioca obteve valores bem próximos para GS (0,002) e grupos grupos succinil (0,13g.100g⁻¹) ao encontrados neste estudo.

Os valores expostos na Tabela 4, para os parâmetros analisados, foram relativamente variáveis e facilmente explicável, pois segundo Bhandari e Singhal (2002) a percentagem de grupos succinil adicionados à molécula de amido é dependente do tempo, ou seja, quanto maior o tempo de duração do processo de modificação, maior o grau de substituição da molécula pelos grupos succinil, podendo gerar resultados diversos, também dependendo da espécie analisada.

5.2.1.3 Grau de substituição (GS) dos amidos intercruzado e hidrolisado-intercruzado

Os dados referentes ao grau de substituição e percentual de fósforo residual dos amidos modificado e combinado, obtidos para amido modificado de taro Macaquinho por inter cruzamento e hidrólise seguida de inter cruzamento, e os resultados obtidos por outros autores para diversas espécies, tendo em vista que não foram encontradas referências sobre estes parâmetros em taro, podem ser observados na Tabela 5.

Tabela 5 – Grau de substituição (GS) e percentual de resíduo de fósforo do amido inter cruzado e hidrolisado-inter cruzado de taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) clone Macaquinho, comparados com amidos inter cruzados em outras pesquisas.

Amido Intercruzado	Amido Hid/Int	GS	Fósforo (g.100g⁻¹)	Autor(es)
Taro	-	0,005	0,097	Pesquisa própria
Mandioca	-	0,004	0,08	Ribeiro (2011)
Batata	-	-	0,09	O'Brien e Wang (2009)
Batata-doce	-	0,004	0,27	Araújo (2008)
Trigo e Milho	-	0,003 e 0,004	0,055 e 0,073	Batista; Silva; Liberato (2010)
Arroz	-	0,0001	0,002	Hung e Morita (2005)
Banana	-	0,09	0,2	Carmona-Garcia <i>et al.</i> (2009)
-	Taro	0,004	0,054	Pesquisa própria
-	Mandioca	0,005	0,09	Ribeiro (2011)

Observa-se nos resultados obtidos neste estudo que os GS foram de 0,005, para o amido modificado por ligações cruzadas, e 0,004, para o amido combinado entre hidrólise e inter cruzamento; e que os percentuais de fósforo residual foram de 0,097 e 0,054g.100g⁻¹, para os amidos modificado e combinado, respectivamente.

Em comparação efetuada entre o amido modificado por ligações cruzadas (GS de 0,005) combinado por hidrólise e inter cruzamento (GS de 0,004) de taro, analisado neste trabalho, com outros amidos estudados em outras pesquisas, observou-se que valores inferiores de GS (0,0001) e fósforo (0,002g.100g⁻¹) foram encontrados por Hung e Morita (2005) para amido de arroz e valores mais elevados para o GS (0,09) e fósforo (0,2g.100g⁻¹) em amido inter cruzado de banana foram referenciados por Carmona-Garcia *et al.* (2009).

No entanto, verifica-se que o grau de substituição obtido para amido inter cruzado e hidrolisado-inter cruzado, quase não diferiram dos valores reportados pelos outros autores ao pesquisarem espécies diferentes, com valores que variaram entre 0,003 para amido de trigo inter cruzado (Batista; Silva; Liberato, 2010) e 0,005 para amido de mandioca hidrolisado-inter cruzado (Ribeiro, 2011). E, ao se comparar, o percentual de fósforo residual, referente ao amido modificado de taro (inter cruzado), com os dados referentes a outras espécies citadas na literatura, observa-se que os mesmos se assemelham aos encontrados por: Ribeiro (2011) para amido inter cruzado e hidrolisado-inter cruzado (0,08 e 0,09g.100g⁻¹, respectivamente) e O'Brien e Wang (2009) para amido inter cruzado de batata (0,09g.100g⁻¹). Já Araújo (2008)

encontrou um percentual de fósforo maior, ao estudar amido intercruzado de batata-doce ($0,27\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$).

O amido hidrolisado-intercruzado de taro analisado neste trabalho foi também comparado a pesquisa semelhante realizada por Ribeiro (2011) em amido de mandioca, obtido pela mesma modificação combinada e foi possível verificar que, apesar do GS dos amidos combinados não diferirem significativamente, o % de fósforo foi maior no amido de mandioca ($0,09\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$). No entanto, Batista; Silva; Liberato (2010), ao pesquisar amido intercruzado de trigo, obtiveram valor muito semelhante ($0,055\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$). Segundo estes mesmos autores, dependendo da cultura, podem existir uma maior afinidade do amido com o reagente, pela diferença no teor de amilose e pela distribuição dos grupos fosfato entre amilose e amilopectina.

As diferenças entre os resultados descritos na Tabela 5, para os parâmetros analisados, mesmo que não tenham sido muito discrepantes, são justificadas por Chung; Woo; Lim (2004), ao citarem que o efeito das modificações por intercruzamento dependem da fonte botânica do amido, do agente modificador e sua concentração, o pH, o tempo e a temperatura da reação.

5.3 Caracterização dos amidos nativo, modificados e combinados

5.3.1 Microscopia dos grânulos (estrutura granular)

As micrografias dos grânulos de amido nativo, modificados e combinados de taro, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) estão expostas na Figura 18.

Após análise das micrografias, verificou-se que, em relação ao amido nativo de taro, os amidos modificados e combinados, apresentaram características morfológicas distintas, quando observados em MEV. As maiores diferenças visíveis foram constatadas entre os grânulos de amidos hidrolisados, succinilados e intercruzados, quando comparados ao seu homólogo nativo. Gonzalez e Perez (2002) pesquisando amidos modificados também verificaram alteração na estrutura granular após modificação. Ao contrário de Singh *et al.* (2011) isolando grânulos de amido nativo e modificado de sorgo, que não indicaram mudanças nas micrografias de seus grânulos.

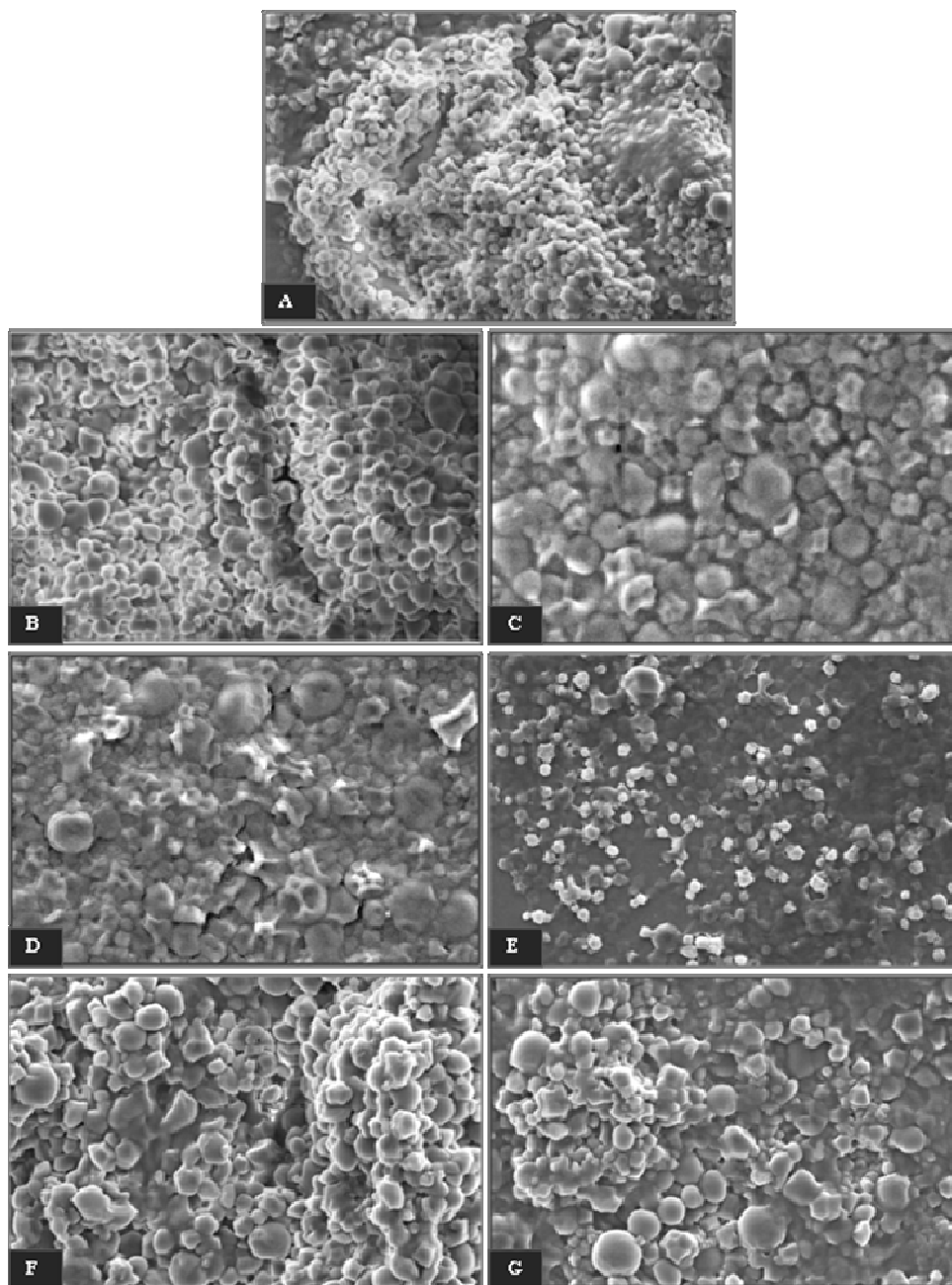


Figura 18 – Micrografias dos grânulos dos amidos nativo, modificados e combinados de taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) clone Macaquinho, observados em microscópio eletrônico de varredura (MEV) (aproximação de 5000x): (A) Nat, (B) Oxi, (C) Hid, (D) Suc, (E) Int, (F) Hid/Suc, (G) Hid/Int.

Fonte: Pesquisa própria.

Observou-se que o amido nativo apresentava grânulos com formatos circulares e poliédricos bastante aglomerados. Depois de submetidos às modificações químicas, verificou-se que os grânulos dos amidos oxidado, hidrolisado-succinilado e hidrolisado-intercruzado, não sofreram alterações muito significativas em suas morfologias e dimensões. Por outro

lado, ao analisar os amidos hidrolisado, succinilado e intercruzado, constatou-se alteração dessas características em seus respectivos grânulos após as modificações. Os amidos hidrolisados e succinilados apresentaram grânulos com dimensões maiores, enquanto que o amido intercruzado evidenciou o contrário, dificultado a observação das respectivas formas. Leonel (2007) analisando grânulos de amidos de diferentes fontes botânicas observou em amido de taioba grânulos com formas circulares e poliédricas, semelhantes ao obtido em amidos de taro pesquisados neste estudo.

O amido oxidado, apesar de visivelmente não ter sua estrutura muito diferenciada do amido nativo, apresentou grânulos um pouco mais inchados, e também bastante aglomerados. Esses resultados têm correlação com o maior poder de intumescimento que amidos com esse tipo de modificação apresentam, devido à introdução dos grupos carboxila no interior do amido, favorecendo a absorção de água na região de amorfa e aumentando o volume de grânulos. Estes efeitos também foram observados por Zhang; Chen; Zhang (2011) analisando amidos modificados e por Conto *et al.* (2011) analisando amido de pinhão modificado por oxidação.

O amido hidrolisado apresentou desorganização na estrutura morfológica de seus grânulos, que foi bastante alterada devido à ação do ácido empregado na modificação. Esses amidos também se encontram menos aglomerados, fato que favorece uma elevada solubilidade. A fusão dos grânulos de amido após modificação, observada na micrografia, pode ser atribuída a introdução de maior número de grupos hidroxila nas moléculas do amido, o que resultou no aumento de hidrogênio ligados (SINGH; KAUR; SINGH, 2004). No entanto, a fusão dos grânulos ou aparência grosseira da superfície dos mesmos, também pode ser devido à gelatinização na superfície como um resultado da ação ácida.

Verificou-se no amido succinilado que os grânulos desse amido também apresentaram um maior intumescimento, e desorganização da estrutura granular, com as maiores dimensões observadas nas micrografias. Porém não foram evidenciadas aglomeração de seus grânulos, esses se encontraram menos aglomerados em relação ao amido nativo, característica comum em amidos com maior capacidade de dissolução. Características similares foram observadas por Gonzalez e Perez (2002) estudando as superfícies granulares em arroz que tornaram-se mais ásperas, com bordas não tão definidas e que também mostraram fragmentos de material aderido sobre as suas superfícies porosas. Este mesmo efeito foi observado no amido hidrolisado aqui pesquisado.

Ao analisar o amido intercruzado observou-se que este apresentou grânulos de tamanho bem menor em relação aos demais, estando também mais distantes entre si. Isto de

vê ser consequência da presença de grupos fosfato em ligações cruzadas, que promovem maior distanciamento dos grânulos. Koo; Lee; Lee (2010) revelaram que o intercruzamento também causa pequenas mudanças na estrutura dos grânulos de amido em comparação com o amido nativo, aproximado ao aqui observado. Os grânulos de amido apresentaram morfologia poligonal com bordas menos definidas, observou-se também que os amidos de ligação cruzada apresentaram zonas escuras sobre a superfície de alguns grânulos. Estes resultados foram consistentes com os obtidos em amido de taro (nesse estudo) e em pesquisas realizadas por Carmona-Garcia *et al.* (2009) em amido intercruzado de banana. Singh; Kaur; McCarthy (2006) sugeriram que as zonas escuras parecem indicar uma ligeira fragmentação nos grânulos de amido.

Nos amidos com modificações combinadas, observa-se que os grânulos se apresentavam aglomerados, porém em maior número no amido hidrolisado-succinilado. Os grânulos dos amidos combinados com hidrólise mostraram sinais de desintegração leve de algumas superfícies granulares, mais pronunciado no amido hidrolisado-intercruzado. Apesar destes manterem aparência granular semelhante ao amido nativo, também apresentaram-se mais volumosos devido provavelmente à combinação de grupos funcionais (succinil e fosfato), embora tenham sido observados graus de desintegração de alguns grânulos. Comportamento semelhante foi observado por YIU *et al.* (2008) estudando amido hidrolisado de sagu.

As diferenças de formas dos grânulos de amidos são devidas as diferenças entre espécies e variedades de plantas, enquanto que a distribuição do tamanho (ou diâmetros) variam com o estágio de desenvolvimento da planta (FRANCO *et al.*, 2001), pelas metodologias de mensuração do tamanho ou pelos métodos de isolamento do amido (RIBEIRO, 2011). Todas as características morfológicas observadas em amido de taro, nativo, modificados e combinados, são extremamente importantes na determinação das propriedades funcionais desses amidos.

5.4 Propriedades funcionais dos amidos nativo, modificados e combinados

5.4.1 Poder de intumescimento (inchamento) e solubilidade

Os resultados obtidos para poder de intumescimento (inchamento) dos amidos de taro Macaquinho nativo, modificados e combinados, em função da temperatura, estão

expostos na Figura 19 e foi configurada com base nos dados fornecidos por tabela contida no Apêndice A.

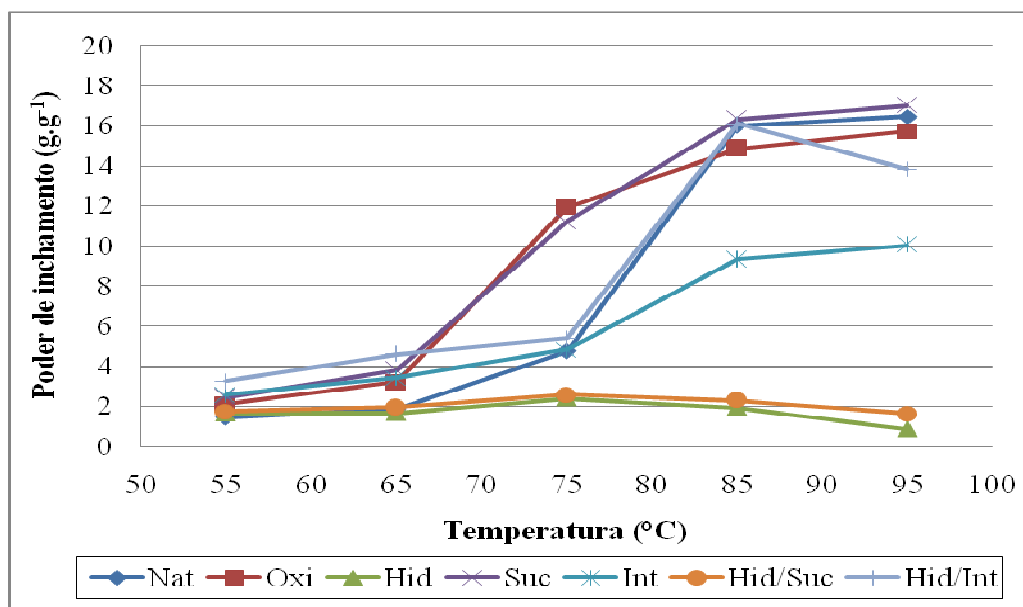


Figura 19 – Efeito da variação de temperatura no poder de intumescimento (inchamento) dos amidos nativo, modificados e combinados de taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) clone Macaquinho.

Fonte: Pesquisa própria.

Os maiores valores encontrados para poder de intumescimento (PI) foram observadas a partir de 75°C, ou seja, acima da temperatura prevista para gelatinização.

Os amidos hidrolisado e hidrolisado-succinilado apresentaram 2,41 e 2,60g g⁻¹, respectivamente, com valores máximos de PI a 75°C, temperatura de gelatinização correspondente, e logo depois, demonstraram uma queda deste parâmetro, devido provavelmente à quebra da estrutura do amido e sua solubilização. Segundo Mendes (2011) este comportamento é comum em alguns amidos que tendem a se romper após alcançar o intumescimento máximo na temperatura de gelatinização, diminuindo sua capacidade de absorver água. Já o amido hidrolisado/intercruzado teve PI de 16,09g g⁻¹ à temperatura de 85°C. Os amidos nativo, oxidado, succinilado e intercruzado de taro obtiveram PI máximo a 95°C, com 16,49, 15,74, 17,02 e 10,04g g⁻¹, respectivamente.

O amido succinilado apresentou intumescimento um pouco mais elevado que aos demais no máximo de temperatura avaliada. Lawal (2004b) e Bandhari e Singhal (2002), ao avaliarem amidos succinilados de milho e amaranto, respectivamente, observaram o mesmo comportamento. Este fato é justificado devido à introdução de grupos succinil que

proporcionam maior hidrofilicidade ao amido, permitindo maior penetração de moléculas de água no interior do grânulo, com subsequente aumento do intumescimento.

Os amidos hidrolisados com exceção do amido hidrolisado-intercruzado, apresentaram os menores valores de PI em relação aos demais devido, provavelmente, à uma maior concentração de ácido, durante a hidrólise, que pode ser responsável pela elevação da erosão na região amorfa do grânulo, causando a diminuição do PI (SINGH *et al.*, 2011). Lawal (2004b), relata que no processo de hidrólise ácida, os íons hidroxônios (H_3O^+) hidrolisam as ligações glicosídias do átomo de oxigênio glicosídico. O ácido atua inicialmente na superfície do grânulo e depois penetra no interior do amido. Acredita-se que o ácido age preferencialmente na região amorfa, porque a área cristalina do grânulo não é livremente acessível ao ácido, permitindo que essa se mantenha intacta. Dessa forma o PI do amido hidrolisado é restringido pela rigidez do emaranhado de amilopectina na região da rede cristalina do amido (CAIRNS *et al.*, 1990).

O fato do amido hidrolisado/intercruzado ter apresentado resultado de PI semelhante ao do amido succinilado, porém em temperatura inferior (85°C), pode ser explicado por Gunaratne e Corke (2007a), que o elevado PI obtido pelo amido intercruzado pode ser devido ao alto nível de grupos fosfato no amido, devido à repulsão negativa entre grupos fosfato em cadeias vizinhas à amilopectina, o que enfraquece a ligação de hidrogênio entre cadeias e leva à hidratação e consequente maior inchaço. Nesse caso, a modificação combinada pode ter auxiliado num maior PI, pois a hidrólise, ao causar o rompimento das ligações de hidrogênio entre as cadeias de amido adjacentes pelo ácido, pode ter induzido a um aumento da introdução de grupos fosfato no interior do grânulo, aumentando a capacidade de inchamento do grânulo de amido sob condição limitada de hidrólise ácida.

Takizawa *et al.* (2004) ao pesquisar amidos de diferentes fontes botânicas, obtiveram $15,30g.g^{-1}$ de PI em amido de milho nativo a 90°C; Gunaratne e Corke (2007b) encontraram $18,10g.g^{-1}$, estudando amido nativo de Inhame e Lawal e Adebawale (2005) encontraram $13,50g.g^{-1}$ estudando amido nativo de semente de jaca, sendo estes aproximados aos obtidos neste estudo. Ao verificar outros estudos realizados em amido de taro nativo, observou-se que valor superior (PI de $35,00g.g^{-1}$) foi encontrado por Gunaratne e Corke (2007b) e valor inferior ($3,71g.g^{-1}$) foi encontrado por Ojinnaka; Akobundu; Iwe (2009). Estas variações devem ter relação com a grande variedade de cultivares existentes, com as condições de cultivo, clima, entre outros, principalmente em se tratando de clones, que podem apresentar composições muito diversas.

Resultados de PI aproximados para amido oxidado foram reportados por Takizawa *et al.* (2004), estudando amido de cenoura peruana ($15,90\text{g.g}^{-1}$) e milho ($13,70\text{g.g}^{-1}$); Mendes (2011) pesquisando amido de amêndoa de semente de manga ($13,11\text{g.g}^{-1}$) à mesma temperatura; e Lawal e Adebawale (2005) em amido de semente de jaca ($12,00\text{g.g}^{-1}$), em temperaturas inferiores.

Com relação aos valores de PI para os amidos hidrolisado e hidrolisado-succinilado, encontrados neste estudo, resultados aproximados foram relatados por Ojinnaka; Akobundu; Iwe (2009), em amido hidrolisado de taro (com diferentes concentrações), que obtiveram de $3,29$ a $4,31\text{g.g}^{-1}$. Ribeiro (2011) em pesquisa recente realizada em amido modificado de mandioca por hidrólise ácida e com modificação combinada por hidrólise e succinilação (estudo semelhante a este), obteve valores de $3,02$ e $3,18\text{g.g}^{-1}$, respectivamente. A mesma autora também avaliou o PI para amido hidrolisado-intercruzado e obteve resultado muito inferior a esta pesquisa ($5,41\text{g.g}^{-1}$).

Lawal (2004a) pesquisando amido de taro nativo, oxidado e hidrolisado, obteve valores de PI bem mais elevados que o presente estudo, sendo $53,43$, $31,67$ e $29,54\text{g.g}^{-1}$, respectivamente.

Não foram encontrados dados semelhantes para amido succinilado semelhantes a nossa pesquisa, porém Araújo (2008) pesquisando amido de batata-doce encontrou valores de PI de aproximadamente $25,40\text{g.g}^{-1}$ a 90°C ; Ribeiro (2011) também encontrou valor semelhante a este ao pesquisar amido de mandioca succinilado, com PI de $28,20\text{g.g}^{-1}$ a 85°C ; sendo estes superiores ao reportados em nosso estudo. Já Mendes (2011) encontrou valor bem semelhante ao aqui reportado para PI em amido succinilado de amêndoa de semente de manga a 95°C , sendo $18,05\text{g.g}^{-1}$.

Ao observar dados referentes ao amido intercruzado obtidos em outros estudos, verificou-se que resultados semelhantes foram relatados por Waliszewski *et al.* (2003) ao pesquisar amido intercruzado de banana, obtendo um PI de $9,0\text{g.g}^{-1}$ a 80°C e por Gunaratne e Corke (2007b), pesquisando amido intercruzado de lótus, com PI de $12,70\text{g.g}^{-1}$ a 85°C . Estes mesmos autores também pesquisaram amido intercruzado de taro e verificaram um valor de PI de $19,0\text{g.g}^{-1}$ à mesma temperatura, sendo este superior ao encontrado em nosso estudo. Outros autores também encontraram resultados semelhantes ao amido de taro, como Hung e Morita (2005), pesquisando amido intercruzado de trigo em diferentes concentrações, obtiveram valores de PI que variaram de $6,8$ a $8,9\text{g.g}^{-1}$; e Ribeiro (2011) avaliando amido intercruzado de mandioca encontrou PI de $6,68\text{g.g}^{-1}$ a 75°C , aproximando-se mais de nosso estudo.

Os resultados obtidos para solubilidade em amidos de taro nativo, modificados e combinados, variando com a temperatura, estão expostos na Figura 20 e foi configurada com base nos dados fornecidos por tabela contida no Apêndice B.

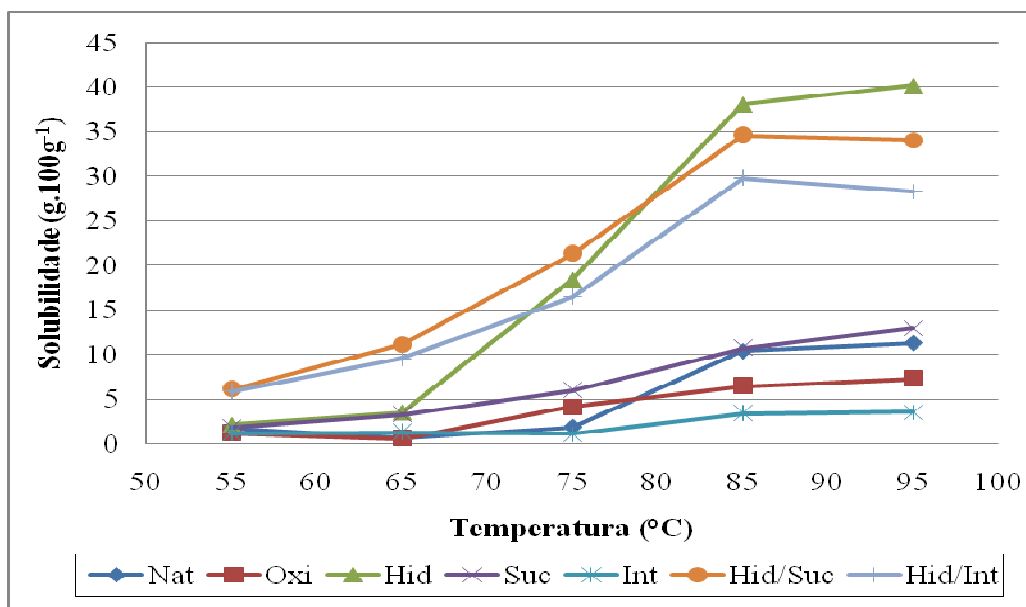


Figura 20 – Efeito da variação de temperatura na solubilidade dos amidos nativo, modificados e combinados de taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) clone Macaquinho.

Fonte: Pesquisa própria.

Da mesma forma que o PI os maiores resultados encontrados para solubilidade foram constatados a partir de 75°C, ou seja, acima da temperatura prevista para gelatinização

Ao avaliar o amido de taro em relação à solubilidade, observou-se que todos os amidos, com exceção dos amidos combinados, apresentaram comportamento semelhante, obtendo os maiores valores de solubilidade na maior temperatura pesquisada (95°C); comprovando que a solubilidade também aumenta com a elevação da temperatura. Já os amidos combinados obtiveram os maiores valores para este parâmetro a 85°C.

Os amidos modificados por tratamento ácido apresentaram perfil de solubilidade muito similar, com os maiores percentuais (40,20g.100g⁻¹, na temperatura máxima) para o amido hidrolisado, em relação aos amidos combinados (à 85°C) hidrolisado-succinilado (34,60g.100g⁻¹) e hidrolisado/intercruzado (29,83g.100g⁻¹).

Singh *et al.* (2009), ao pesquisarem amido modificado de castanha d'água indiana, observaram que o PI, após hidrólise ácida, tendeu a diminuir, ao passo que a solubilidade melhorou progressivamente com o aumento da força do ácido utilizado na modificação. Este fato também foi observado com o amido de taro analisado neste trabalho, onde as

solubilidades dos amidos modificados e combinados por hidrólise foram elevadas, em comparação com seu homólogo nativo, que obteve valor máximo de solubilidade de $11,30\text{g.}100\text{g}^{-1}$ na temperatura máxima. Estes resultados devem ter relação com a despolimerização e enfraquecimento estrutural do grânulo de amido onde, o aumento da solubilidade em amidos hidrolisados pode ser atribuído a uma fração de baixa viscosidade média linear com grupos hidroxila, que facilitam a solubilização em água morna (SINGH *et al.*, 2011).

O amido succinilado de taro obteve uma solubilidade média de $13,00\text{g.}100\text{g}^{-1}$, valor aproximado ao obtido para o amido nativo e os amidos oxidado ($7,33\text{g.}100\text{g}^{-1}$) e inter cruzado ($3,57\text{g.}100\text{g}^{-1}$) apresentaram os menores valores percentuais de solubilidade, na faixa máxima de temperatura de 95°C . Takizawa *et al.* (2004) observaram que amidos oxidados apresentavam elevada claridade de pasta, ou maior transparência, o que pode resultar em solubilidade mais diminuída. O menor percentual de solubilidade do amido inter cruzado pode ser devido às ligações cruzadas entre as cadeias de amido que devem ter reduzido a solubilidade (SITOHY *et al.*, 2000). Koo; Lee; Lee (2010) e Kaur *et al.* (2006), pesquisando amido de milho e batata, respectivamente, também confirmaram que as ligações cruzadas diminuíram a solubilidade nesses amidos.

Ao pesquisar na literatura valores de solubilidade em amidos nativo, verificou-se que Takizawa *et al.* (2004), ao analisar a 90°C os amidos de várias cultivares de milho ($8,6\text{g.}100\text{g}^{-1}$) e batata-doce ($10,0\text{g.}100\text{g}^{-1}$), obtiveram dados aproximados ao obtidos nesse estudo. Singh *et al.* (2009), estudando amido de castanha d'água, obtiveram $12,5\text{g.}100\text{g}^{-1}$; Adebawale *et al.* (2009) encontraram $12,0\text{g.}100\text{g}^{-1}$ em amido de inhame, em temperatura de 90°C e Ojinnaka; Akobundu; Iwe (2009), que também pesquisando amido de taro, obtiveram valor de $10,0\text{g.}100\text{g}^{-1}$.

Com relação ao amido oxidado, Takizawa *et al.* (2004) obtiveram resultados de solubilidade semelhantes ao deste estudo com amido oxidado de milho ceroso ($8,0\text{g.}100\text{g}^{-1}$), porém a temperatura inferior a 60°C ; já Mendes (2011), ao avaliar a solubilidade de amido oxidado em amêndoa de semente de manga, obteve valor um pouco mais elevado ($10,80\text{g.}100\text{g}^{-1}$).

Resultados de solubilidade um pouco acima dos encontrados neste estudo foram reportados por Singh *et al.* (2009), ao analisarem amidos modificados por hidrólise ácida ($48,18\text{g.}100\text{g}^{-1}$) e por Mendes (2011), em amido hidrolisado de amêndoa de semente de manga ($48,03\text{g.}100\text{g}^{-1}$). Já Singh *et al.* (2011), verificando o percentual de amido de sorgo, em

temperatura de 90°C, encontraram valor um pouco inferior (31,80g.100g⁻¹) ao aqui reportado para amido de taro hidrolisado.

Tendo em vista o baixo percentual de solubilidade constatado neste estudo com o amido succinilado de taro, poucos foram os trabalhos que apresentaram resultado semelhante. Brasileiro (2006) pesquisando amido succinilado de inhame obteve 13,17g.100g⁻¹ a temperatura de 95°C; Mendes (2011) obteve 9,97g.100g⁻¹ de solubilidade em amêndoa de semente de manga succinilado a 90°C; Ribeiro (2011), estudando amido succinilado de mandioca encontrou 11,57g.100g⁻¹ a 85°C e Araújo (2008), analisando amido succinilado de batata-doce, obteve 20,41g.100g⁻¹.

Ao analisar resultados que mais se aproximaram aos obtidos neste estudo, referentes à solubilidade de amido intercruzado, em outras culturas, verificou-se que Araújo (2008) e Ribeiro (2011) estudando amido de batata-doce e mandioca, encontraram percentuais de solubilidade de 0,71 e 0,83g.100g⁻¹, respectivamente. Waliszewski *et al.* (2003), encontraram 9,0g.100g⁻¹, a 90°C, em amido de banana. Stahl *et al.* (2007), obtiveram 27,20 e 24,31g.100g⁻¹ de solubilidade em amido intercruzado de milho e pinhão, respectivamente.

Com relação aos amidos combinados hidrolisado-succinilado e hidrolisado-intercruzado, apenas Ribeiro (2011) realizou estudo semelhante, obtendo valores de 29,87g.100g⁻¹ e 0,11g.100g⁻¹ para amido de mandioca hidrolisado-succinilado e hidrolisado/intercruzado, para a mesma modificação combinada deste trabalho.

5.4.2 Capacidade de absorção de água (CAA) e óleo (CAO)

Os resultados obtidos para capacidade de absorção de água (CAA) e óleo (CAO) dos amidos de taro nativo, modificados e combinados, estão expostos na Figura 21 e foi configurada com base nos dados fornecidos por tabela contida no Apêndice C.

Os amidos que apresentaram maior hidrofilicidade foram os amidos submetidos ao intercruzamento, com CAA de 173,32g.100g⁻¹ para o modificado intercruzado e 224,54g.100g⁻¹ para o combinado hidrolisado/intercruzado, seguidos dos amidos modificados por succinilação, com CAA de 154,22g.100g⁻¹ para o succinilado e 139,84g.100g⁻¹ para o hidrolisado/succinilado. Observa-se que a introdução de grupos funcionais mais volumosos, como os grupos succinil e fosfato, devido a sua repulsão eletrostática, facilitam a absorção de água dentro da matriz do amido (LAWAL, 2004a). No caso dos amidos intercruzados, a elevação na CAA pode ser devida à repulsão entre grupos fosfatos, carregados negativamente, introduzidos no amido (LIM e SEIB, 1993) o que reduz as forças de ligação intermoleculares,

favorecendo a absorção de água (STAHL *et al.*, 2007). Verifica-se também que a modificação combinada, neste caso, denotou um excelente resultado, visto que se obteve o maior percentual constatado para esse parâmetro analítico.

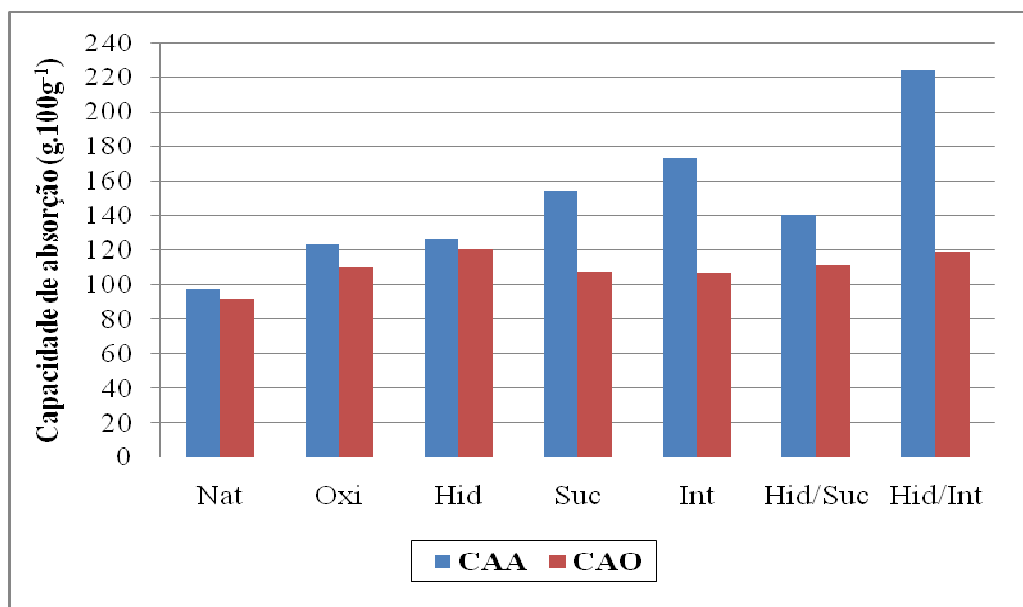


Figura 21 – Capacidade de absorção de água (CAA) e de óleo (CAO) dos amidos nativo, modificados e combinados de taro (*Colocasia esculenta* L.Schott) clone Macaquinho.

Fonte: Pesquisa própria.

Em relação aos demais amidos estudados, estes apresentaram menores percentuais, contudo superiores em relação ao amido nativo ($96,80\text{g.}100\text{g}^{-1}$), onde as CAA obtidas foram $123,17\text{g.}100\text{g}^{-1}$ para o amido oxidado e $126,43\text{g.}100\text{g}^{-1}$ para o amido hidrolisado. A melhoria nas CAA, embora menor em comparação com os demais amidos modificados e combinados, pode ser resultado da introdução de grupos funcionais, carboxila e carbonila (no caso do amido oxidado) e aumento no conteúdo de hidroxilas (no amido hidrolisado), na molécula de amido (RIBEIRO, 2006). Porém como esses grupos não são muito volumosos estes podem ter restringido o acesso à água.

A maior tendência hidrofílica dos amidos intercruzados e succinilados obtida nesse estudo pode ser devida ao fato do amido já hidrolisado ser mais uma vez modificado por succinilação ou intercruzamento. A introdução de grupos succinil e fosfato penetram mais profundamente nos grânulos, ou seja, atingem a região cristalina, que é mais resistente aos ataques, já que a região amorfa deve ter sido reduzida pelo tratamento ácido e enfraquecida a estrutura granular facilitando a entrada de água, que é mais limitada no amido hidrolisado. Resultado semelhante foi observado por Ribeiro (2011), em amido succinilado e acetilado de

mandioca, também com modificação combinada. Araújo (2008), Sá (2007), Brasileiro (2006) e Lawal (2004b) comprovaram que os amidos succinilados de batata-doce, fruta-pão, inhame e milho híbrido, respectivamente, também obtiveram resultados de CAA superiores aos seus respectivos amidos nativos.

Com relação aos resultados obtidos para CAO, nos amidos modificados e combinados verificou-se comportamento diferente em comparação com a CAA, mas percentuais superiores em relação ao amido nativo ($91,26\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$). Apesar das variações nos percentuais de absorção de óleo, os resultados não apresentaram diferenças muito significativa entre si. Observou-se que os amidos submetidos à hidrólise ácida, modificado e combinados apresentaram maior hidrofobicidade, com $120,55\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$ para o amido hidrolisado (maior percentual encontrado), e $110,87$ e $118,99\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$ para os amidos hidrolisado/succinilado e hidrolisado/intercruzado, respectivamente. Os amidos oxidado ($109,45\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$), succinilado ($106,99\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$) e intercruzado ($106,43\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$), apesar da modificação diferente, não apresentaram diferenças significativas nos percentuais de absorção de óleo.

Os amidos de taro hidrolisados apresentaram melhores propriedades hidrofóbicas, em contraste ao reportado SÁ, 2007; RIBERIO, 2006; LAWAL e ADEBOWALE, 2005; LAWAL, 2004a; GONZALEZ e PEREZ, 2002 e MUHAMMAD *et al.*, 2000, que observaram que a hidrólise diminuiu a CAA e CAO, por causa da redução da região amorfa do grânulo provocada pelo tratamento ácido, reduzindo o número de locais de ligação disponíveis para que as moléculas de água e óleo penetrem no amido.

Contudo, acredita-se que esses amidos de taro hidrolisados apresentaram melhores propriedades hidrofóbicas, devido, provavelmente, ao aumento da quantidade de grupos hidroxila introduzido nos grânulos, causando uma maior repulsão e facilitando a entrada de moléculas de óleo, num número um pouco mais elevado, visto que, apesar destes amidos terem obtido valores mais elevados, estes não foram tão diferentes dos demais. Além disso, no caso dos amidos combinados, quando o amido já hidrolisado é novamente modificado por succinilação ou intercruzamento, pode ter havido maior introdução dos grupos funcionais, atingindo a região cristalina mais resistente e enfraquecendo a estrutura do amido elevado a CAO.

Os amidos succinilado e intercruzado tiveram valores semelhantes, com bons resultados de absorção de óleo, em contraste com os resultados de CAA que tiveram suas capacidades de absorção diminuídas após os tratamentos. Araújo (2008) observou o mesmo comportamento ao pesquisar amido succinilado e intercruzado de amido de batata-doce, explicando que durante o processo de modificação as ligações de hidrogênio entre as

moléculas de amido se tornam mais numerosas e mais fortes, desta forma reduzindo as superfícies disponíveis para tais ligações com moléculas de óleo.

Em comparação com os amidos succinilado e intercruzado, o amido modificado por oxidação, teve valor um pouco mais elevado. Ribeiro (2006) estudando amido de mandioca, percebeu que a tendência hidrofóbica aumentou após o tratamento oxidativo em relação ao amido nativo. Esse comportamento também foi observado por Lawal (2004b) e Adebawale; Afolabi; Lawal (2002).

Poucos foram os trabalhos que apresentaram resultados semelhantes aos obtidos neste estudo para amido nativo de taro. Mendes (2011) encontrou CAA de $98,58\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$ em amido de amêndoa de semente de manga; Stahl *et al.* (2007) encontrou $88,04\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$ em amido de milho e Singh *et al.* (2009) encontrou $88,50\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$ em amido de inhame. Já ao avaliar os outros amidos modificados e combinados, não foram encontrados na literatura dados de CAA e CAO que se aproximem dos obtidos neste trabalho. Na maioria das pesquisas realizadas com variadas fontes amiláceas (Ribeiro, 2011; Araújo, 2008; Sá, 2007; Jyothi; Moorthy; Rajasekharan, 2006; Lawal e Adebawale, 2005, e Lawal, 2004a e 2044b), onde se avaliaram amidos modificados, relataram valores inferiores aos obtidos para o amido de taro.

Ribeiro (2011) conduziu modificação combinada com succinilação e intercruzamento em amido de mandioca hidrolisado e obteve valores de CAA e CAO correspondentes a 73,37 e $67,33\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$ no amido hidrolisado/succinilado e 70,89 e $62,59\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$ no amido hidrolisado/intercruzado, respectivamente, que foram inferiores em comparação com o presente estudo.

Com base nos resultados reportados concluiu-se que o amido de taro modificado e combinado apresentou uma excelente capacidade hidrofílica e hidrofóbica, com ênfase para a primeira, em comparação com outras pesquisas realizadas em outras espécies, para estes parâmetros.

5.4.3 Claridade da pasta

Os resultados obtidos para caridade da pasta dos amidos de taro Macaquinho nativo, modificados e combinados, estão expostos na Figura 22 e foi configurada com base nos dados fornecidos por tabela contida no Apêndice D.

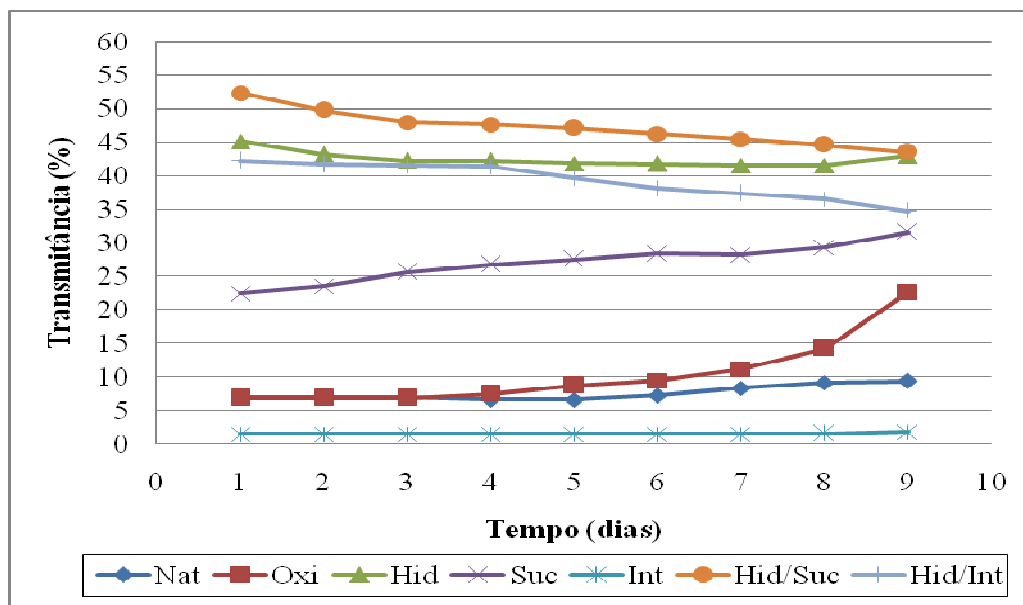


Figura 22 – Claridade da pasta (% transmitância) dos amidos nativo, modificados e combinados de taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) clone Macaquinho.

Fonte: Pesquisa própria.

Os melhores resultados foram dos amidos hidrolisados, com maior percentual de transmitância ou transparência no primeiro dia sendo dos amidos hidrolisado/succinilado (52,40), hidrolisado (45,20%) e hidrolisado/intercruzado (42,27%). Estes amidos apresentaram comportamento bastante semelhante, com valores que foram decrescendo durante o período de estocagem até o oitavo dia, aproximadamente. Isto deve ter relação com a lixiviação de regiões amorfas durante o tratamento de hidrólise ácida que melhora a formação de vínculo interativo entre as moléculas de amilopectina, o que facilita a retrogradação (LAWAL, 2004a). Segundo Singh; Kaur; McCarthy (2006), a transparência elevada na pasta de amidos hidrolisados é devida à sua relativa tendência para retrogradação, o que explica a redução da transparência do amido hidrolisado com o tempo.

O menor percentual constatado no amido de taro foi encontrado no amido intercruzado (1,50%) sem variação no percentual até o oitavo dia de armazenamento, o que indica a maior estabilidade desta pasta de amido. Estes resultados foram consistentes com os obtidos por Koo; Lee; Lee (2010), Kaur *et al.* (2006) e Lim *et al.* (1994) que, estudando outras fontes de amidos nativos e intercruzados, constataram que os amidos intercruzados apresentavam menor claridade da pasta em relação aos seus amidos nativos. A diminuição significativa é atribuída à mudança na estrutura do grânulo (MORIKAWA e NISHINARI, 2000). Além disso, tem sido sugerido que o PI relativamente reduzido dos amidos intercruzados pode ser parcialmente responsável pela diminuição da claridade da pasta.

Os amidos nativo e oxidado tiveram no primeiro dia percentual de transmitância mais baixos, sendo 7,00 e 6,90%, respectivamente. Estes valores se mantiveram estáveis apenas até aproximadamente o quarto dia e, a partir daí, os dois amidos, com o passar dos dias, mostraram sua tendência à retrogradação diminuída gradualmente, sendo mais pronunciada no amido oxidado. Sá (2007) pesquisando amido de fruta-pão observou que a claridade da pasta diminuiu com os dias de estocagem, principalmente nas primeiras 48 horas, fato também observado por Singh; McCarthy; Singh (2006). Sangssethong; Lertphanich; Sriroth (2009) estudando amido de mandioca oxidado percebeu que a presença do grupo funcional hidrofílico, como grupos carboxila, pode ser responsável pela maior transparência de pasta, em função da correlação positiva entre o conteúdo carboxílico e a transmissão da luz em amidos oxidados. Miles *et al.* (1985) sugerem que o desenvolvimento precoce de retrogradação do amido é dominado pela associação de amilose. Portanto, é possível que durante o processo oxidativo o amido tenha mais ou menos partes dos grupos carboxílicos ligados às moléculas de amilose, retardando assim a sua reassociação. Este fato também foi constatado por Song *et al.* (2010) em amido oxidado de milho.

O amido succinilado apresentou 22,57%, de claridade de pasta, no primeiro dia de estocagem, porém esta foi aumentando gradualmente com o passar do tempo, sendo superior aos demais amidos, com exceção dos hidrolisados. Isto ocorre porque, nas primeiras horas, o amido succinilado possui uma tendência maior a intumescer, facilitando a passagem de luz, já durante a estocagem ocorre retrogradação desse amido, tornando a pasta mais translúcida. Bhandari e Singhal (2002) constataram o mesmo comportamento ao pesquisarem amidos succinilados de milho e amaranto e Jyothi *et al.* (2005) em mandioca.

Neste estudo constatou-se que a claridade da pasta apresentou comportamento bastante semelhante à solubilidade, mostrando que os amidos mais solúveis apresentam mais transparência, este fato também foi constatado por Takizawa *et al.* (2004) e Singh; Kaur; Singh (2004).

5.4.4 Propriedades de pasta

Os resultados referentes às propriedades de pasta, avaliadas pelo RVA, dos amidos de taro Macaquinho nativo, modificados e combinados, expressos em pico de viscosidade, quebra de viscosidade, viscosidade final, retrogradação e temperatura de pasta, caracterizando os perfis viscoamilográficos desses amidos, estão expostos na Tabela 6 e as curvas de RVA podem ser observadas nos Apêndices E, F, G, H, I, J e K.

Tabela 6 – Propriedades de pasta por RVA dos amidos nativo, modificados e combinados de taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) clone Macaquinho.

Amidos	Viscosidade em cP ou mPa s				Temperatura de pasta (°C)
	Pico de viscosidade	Quebra da viscosidade	Viscosidade final	Retrogradação	
Nat	2141 ± 107,48 ^a	1025,5 ± 6,36 ^a	1638 ± 106,07 ^a	521 ± 2,83 ^a	78,45 ± 0,07 ^a
Oxi	3142 ± 62,23 ^b	1436 ± 14,14 ^b	4300 ± 25,46 ^b	2594 ± 50,91 ^b	77,55 ± 0,50 ^{ab}
Hid	44 ± 9,90 ^c	38,5 ± 14,85 ^c	41 ± 7,07 ^c	35,5 ± 2,12 ^c	Nr
Suc	2033,5 ± 0,71 ^a	1161 ± 45,25 ^a	1586 ± 38,18 ^a	713,5 ± 7,78 ^d	76,75 ± 1,13 ^b
Int	1019,5 ± 159,10 ^d	238 ± 132,94 ^d	1006 ± 31,11 ^d	224,5 ± 4,95 ^e	86,25 ± 0,7 ^c
Hid/Suc	77,5 ± 2,12 ^e	27 ± 1,41 ^e	79 ± 5,66 ^e	28,5 ± 9,19 ^f	Nr
Hid/Int	277,5 ± 62,93 ^f	123,5 ± 58,69 ^f	239 ± 0,00 ^f	85 ± 4,24 ^g	82,45 ± 0,14 ^d

Valores médios obtidos em triplicata seguidos de desvio padrão

Letras minúsculas diferentes dispostas verticalmente diferem significativamente ($p < 0,05$) aplicando o teste de Tukey, usando a análise de variância ANOVA.

Nr – não registrado

Fonte: Pesquisa própria.

Ao verificar as características viscoamilográficas em amidos de taro, observou-se que os maiores picos de viscosidade foram obtidos nos amidos oxidado com 3142cP (270,9RVU), seguido do amido nativo com 2141cP (184,6RVU), succinilado com 2033,5cP (175,3RVU) e inter cruzado com 1019,5cP (87,9RVU). Isto ocorre porque durante a fase inicial de aquecimento um aumento na viscosidade é registrado, provocado pelo inchamento dos grânulos.

Em amido nativo este comportamento pode ser atribuído ao inchaço sem restrições dos grânulos, devido à falta de grupos funcionais substituintes (ADEBOWALE; AFOLABI; LAWAL, 2002). Gunaratne e Corke (2007b) pesquisando amidos nativos de alguns rizomas constataram picos de viscosidade aproximados ao reportado neste estudo, sendo 159 e 165RVU em amidos de inhame e taro, respectivamente. Yanemoto; Calori-Domingues; Franco (2007), em amidos nativos de várias espécies de trigo constataram variação de 147 a 194RVU. Espinosa-Solis; Jane; Bello-Perez (2009) obtiveram 191,1RVU em amido nativo de polpa de manga.

No caso dos amidos modificados (oxidado, succinilado e inter cruzado) houve aumentos na capacidade de inchamento devido aos respectivos grupos funcionais que penetram mais no grânulo, fato comprovado em análise anterior, provocando maiores picos de viscosidade.

Segundo Thomas e Atwell (1999) polímeros com menor peso molecular incham mais rapidamente (como o grupo carbonila e carboxila) e começam a ser lixiviados dos grânulos. Assim o pico de viscosidade é obtido quando a quase totalidade dos grânulos estão inchados e não ocorreu ainda o alinhamento das moléculas dos polímeros solubilizados (caracterizado pela quebra da viscosidade). Mendes (2011) pesquisando amidos modificados de amêndoa de semente de manga obteve viscosidade máxima de 3071,5cP e amido oxidado.

No amido succinilado o aumento na viscosidade pode ter ocorrido devido à diminuição das forças associativas dentro dos grânulos de amido devido à succinilação que resultou em uma maior penetração da água durante o aquecimento e, finalmente, um aumento na viscosidade (JYOTHI *et al.*, 2005). Mendes (2011) constatou 1818,5cP e amido succinilado, também muito próximo ao obtido neste estudo.

Gunaratne e Corke (2007b), pesquisando amidos intercruzados de alguns tubérculos e raízes, observaram em amido de batata que os grupos fosfato, localizados principalmente sobre as cadeias de amilopectina, foram largamente responsáveis por seu considerável pico de viscosidade, quebra e baixa taxa de retrogradação. Nos amidos intercruzados de inhame e de batata-doce, obtiveram picos de viscosidade de 72 e 78RVU, respectivamente, aproximandam-se bastante dos obtidos neste estudo. Esses resultados sugerem que com o aumento dos níveis de fósforo não houve um incremento na gelatinização do amido, embora tenha sido facilitada, mas sim o inchaço das amilopectinas nas regiões onde os grânulos fosforilados foram encontrados. Isto pode acontecer na fase posterior à gelatinização, quando a hidratação e o inchaço do grânulo se dão na região amorfa (BATISTA; SILVA; LIBERATO, 2010; KARIN *et al.*, 2007).

Os menores picos de viscosidade foram constatados nos amidos hidrolisado/intercruzado com 277,5cP (23,9RVU), hidrolisado/succinilado com 77,5cP (6,7RVU) e, com a menor viscosidade máxima, no amido hidrolisado com 44cP (3,8RVU). Esses resultados podem dever-se à despolimerização do grânulo provocada pelo tratamento ácido, com enfraquecimento estrutural do amido e à maior solubilidade (constatada anteriormente neste estudo) em amidos hidrolisados, com grupos hidroxila que facilitam a solubilização em água morna (SINGH *et al.*, 2011). Ferrini *et al.* (2008) estudando o efeito do tratamento ácido em mandioca e milho, justificaram o comportamento idêntico de seus amidos hidrolisados, dizendo que este tratamento altera as moléculas de amilopectina localizadas principalmente nas regiões amorfas dos grânulos. Este perfil também foi observado em amidos modificados de grãos alimentício pesquisados por Silva *et al.* (2006). Os menores valores de pico de viscosidade dos amidos hidrolisados podem ser devidos ao

maior grau de recristalização de amilose após tratamento ácido. Ferrini *et al.* (2008) verificou picos de viscosidade semelhantes ao amido hidrolisado de taro, sendo 4RVU em amido hidrolisado de mandioca.

Ao analisar a tendência para retrogradação, verificou-se que o amido oxidado apresentou maior capacidade para retrogradar, com 2594cP (223,6RVU), em relação aos demais amidos estudados. O amido succinilado obteve a segunda maior tendência à retrogradação com 713,5cP (61,5RVU), seguido do amido nativo com 521cP (44,9RVA) e do intercruzado com 224,5cP (19,4RVU). Essa propriedade está relacionada à claridade de pasta, onde amidos com menor percentual de transmitância (pastas mais opacas) possuem maior propensão a retrogradar.

No caso do amido oxidado, este fato é explicado devido à elevada capacidade de cristalização de suas moléculas que os amidos oxidados apresentam e que ocorre pelo maior número de ligações de hidrogênio entre moléculas adjacentes com a amilose (MILES *et al.*, 1985), retardando assim a sua reassociação. Este fato também foi constatado por Song *et al.* (2010) em amido oxidado de milho. Matsuguma (2006) pesquisando amidos oxidados de mandioquinha salsa observaram considerável diminuição na tendência a retrogradação em seus amidos variando de 0,67 a 21,25RVU. Outros pesquisadores também constataram tendência à retrogradação em amidos nativos correspondentes ao obtido em este estudo. Singh *et al.* (2009) obtiveram 405cP em uma variedade de amido de batata e Peroni (2003), trabalhando com amido de mandioca, observou 61RVU.

Apesar do amido succinilado de taro ter denotado comportamento viscoamilográfico muito semelhante ao seu homólogo nativo, em todos os parâmetros avaliados, este apresentou uma maior tendência a retrogradar, o que pode ser devido à presença de compostos mais volumosos (grupos succinil), retendo uma quantidade mais elevada de água em seus grânulos de amido nessa etapa em relação ao amido nativo. Jyothi; Moorthy; Rajasekharan (2006), verificando as propriedades de pasta de amidos intercruzados de mandioca, observaram que a propriedades de retrogradação foi indirectamente influenciada pelo arranjo estrutural das cadeias de amido, que por sua vez, influenciaram o grau de desagregação dos grânulos durante a gelatinização. A mobilidade restrita dos ramos de ligação cruzada de amilopectina pode ter retardado o reassociação das cadeias de amido e inibido a recristalização, diminuindo a retrogradação. Leonel; Sarmento; Ferrari (2005), obtiveram retrogradação em amido nativo de gengibre de 28RVU, que se aproximou do obtido neste estudo para amido de taro.

As menores tendências à retrogradação foram observadas nos amidos hidrolisado/intercruzado, hidrolisado e hidrolisado/succinilado, com 85cP (7,3RVU), 35,5cP

(3,1RVU) e 28,5cP (2,4RVU), respectivamente. Os menores valores obtidos nos amidos hidrolisados de taro sugerem maior estabilidade à agitação mecânica e menor tendência à retrogradação quando comparados aos demais amidos pesquisados.

As menores temperaturas de pasta, apesar de não terem variado muito, foram constatadas nos amidos succinilado (76,75°C); oxidado (77,55°C) e nativo (78,45°C), seguidos dos amidos hidrolisado/intercruzado (82,45°C) e intercruzado (86,25°C), em ordem crescente. É importante ressaltar que amidos com temperaturas de pasta mais baixas apresentam maior potencial para aplicação em alimentos, principalmente os de preparo instantâneo, pois atingem as características ideais mais rapidamente.

Singh *et al.* (2011) verificaram temperatura de pasta semelhantes a este estudo, sendo 79,32°C para amido nativo e entre 75,91 e 77,41°C em amidos hidrolisados com diferentes concentrações. Observaram também que a temperatura de pasta diminuiu com o aumento da concentração de ácido. Mendes (2011) obteve temperaturas de pasta de 76,70°C em amidos nativo; de 79,40 no oxidado e de 77,60°C no succinilado, em amêndoa de semente de manga, que foram ligeiramente superiores às encontradas nesse estudo.

Ao analisar de forma geral as propriedades de pasta, observou-se que o maior perfil viscoamilográfico apresentado foi do amido oxidado, que obteve os maiores valores para todos os parâmetros avaliados (com exceção da temperatura de pasta), sendo o único a apresentar resultados superiores ao amido nativo. Vale salientar, contudo que o amido succinilado apresentou perfil muito semelhante ao amido nativo, porém com uma maior tendência à retrogradação e que corroboram com os resultados obtidos para claridade da pasta neste amido. No entanto, os amidos com os menores resultados obtidos, para essas variáveis, foram os submetidos à hidrólise ácida, com ênfase para o hidrolisado, com o menor perfil viscoamilográfico encontrado (não sendo detectada a sua temperatura de pasta). Comportamento idêntico foi observado em estudo realizado por Mendes (2011), Singh *et al.* (2011) e Ribeiro (2011), ao estudar as propriedades funcionais dos amidos nativos e modificados.

6 CONCLUSÃO

Com base nos experimentos realizados constatou-se que o extrato amiláceo nativo do clone de taro pesquisado contém considerável percentual de amido, com baixo teor de substâncias consideradas contaminantes que não influenciaram nas suas propriedades funcionais. Após as modificações e combinações conduzidas no amido nativo, os mesmos não apresentaram grau de substituição além do permitido pelos órgãos reguladores, estando em conformidade com a legislação brasileira.

A inclusão de grupos substituintes foi determinante na caracterização das propriedades funcionais do amido de taro, modificados e/ou combinados. A microscopia revelou que os amidos apresentam grânulos com formato circulares e poliédricos. Onde os amidos hidrolisados, succinilados e inter cruzados, sofreram maiores alterações visíveis em sua morfologia, devido às modificações conduzidas.

O intumescimento dos grânulos ocorreu acima de 75°C, com destaque para os amidos nativo, oxidado, succinilado e inter cruzado, que tiveram seu poder de inchamento aumentado com a elevação da temperatura. Os maiores perfis de solubilidade foram constatados nos amidos hidrolisados.

A maior capacidade de absorção de água foi observada nos amidos inter cruzados e a absorção de óleo foi mais evidenciada nos amidos hidrolisados, que também apresentaram maior claridade da pasta.

As melhores propriedades de pasta foram obtidas no amido oxidado, seguido dos amidos nativo e succinilado, com viscosidades máximas em temperaturas mais baixas. Porém o amido oxidado apresenta maior tendência a retrogradação, diferentemente dos amidos hidrolisados com pastas mais estáveis.

Ao analisar de forma geral o perfil funcional constatado nos amidos nativo, modificados e combinados de taro foram variáveis, o que propicia uma série de possibilidades para a sua utilização na indústria alimentícia. Onde:

Os amidos nativo e succinilados apresentaram excelente perfil viscoamilográfico, atingindo viscosidade máxima em temperaturas mais baixas, o que é ideal para a utilização em alimentos de preparo rápido ou instantâneo, como sopas desidratadas, macarrões, sobremesas, entre outros.

Os amidos intercruzados, por apresentarem características funcionais mais estáveis têm excelente aplicação em produtos congelados, pois apresentam menor tendência a retrogradação resistindo aos processos de congelamento e descongelamento sem danificar suas propriedades funcionais.

O amido oxidado apresenta excelentes características para sua aplicação na indústria de panificação, e produtos cárneos embutidos, entre outros, proporcionando maior retenção da umidade e equilibrando as emulsões.

Os amidos hidrolisado, hidrolisado-succinilado e hidrolisado-intercruzado, por serem mais solúveis e apresentarem pastas mais claras podem ser empregados da fabricação de balas, doces e em produtos como geléias, doces em caldas, recheios e coberturas para bolo, etc. Além de poderem ser utilizados na indústria de bebidas lácteas.

REFERÊNCIAS

AACC – **Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists**. 7 ed.; 2 v.; St, Paul, Minnesota, 1995.

ABAM – Associação Brasileira dos Produtores de Mandioca. **Culturas de Tuberosas e Amiláceas Latino Americanas – Volume 3: Tecnologia, Usos e Potencialidades de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas**. Disponível em: <<http://www.abam.com.br/livroscargil/capitulo%203/VOL3-CAP%2012.pdf>>. Acesso em: mai/2008.

ADEBOWALE, K. O.; LAWAL, O. S. Effect of annealing and heat moisture conditioning on the physicochemical characteristics of Bambarra groundnut (*Voandzeia subterranea*) starch. **Nahrung/Food**, v. 46, n. 5, p. 311-316, 2002.

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, K. O.; HENLE, T.; SCHWARZENBOLZ, U.; DOERT, T. Modification and properties of African yan bean (*Sphenostylis stenocarpa* Holchst. Ex A. Rich) Harms starch I: Heart moisture treatments and anneling. **Food Hydrocolloids**. v. 23, p. 1947-1957, 2009.

ADEBOWALE, K. O.; OLU-OWOLABI, B. I.; OLAWUMI, E. K.; LAWAL, O. S. Functional properties of native, physically and chemically modified breadfruit (*Artocarpus artilis*) starch. **Industrial Crops and Products**. v. 21, p. 343-351, 2005.

AGAMA-ACEVEDO, E.; GARCIA-SUAREZ, F. J.; GUTIERREZ-MERAZ, F.; SANCHEZ-RIVERA, M. M.; MARTIN, E. S.; BELLO-PÉREZ, L. A. Isolation and partial characterization of Mexican taro (*Colocasia esculenta* L.) starch. **Stärke/ Stärke**, v. 63, p. 139-143, 2011.

ALEXANDRINO, C. D. Utilização dos amidos de milho e de batata na elaboração de tapioca. 2006. 70f. **Dissertação** (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

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

ANUÁRIO - A GRANJA DO ANO. **Cará e inhame**. São Paulo: Centaurus, 1994.

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

ATWEL, W. A. The terminology and methodology associated with basic starch phenomenon. **Cereal Foods World**, v. 33, p. 603-311, 1988.

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.

BALAGOPALAN, C. *et al.* Properties of cassava starch. In: CASSAVA IN FOOD, FEED AND INDUSTRY, **CRC Press**, p. 116-126, 1988.

BALDWIN, P. M. Starch granule-associated proteins and polypeptides: A review. **Starch/Stärke**, v. 53, p. 475-503, 2001.

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

BATISTUTI, J. P.; VALIM, M. F. C. F. A.; CÂMARA, F. L. A. Amido de batata-doce (*Ipomoea batatas*, L.). Parte II. Características morfológicas e estudos de algumas propriedades funcionais. **Alimentação e Nutrição**, v. 5, p. 9-25, 1994.

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

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

BeMILLER, J. N.; WISTLER, R. L. **Starch: Chemistry and Technology**. 3 ed. Academic Press: USA, 2009.

BeMILLER, J. N., WHISTLER, R. L. Carbohydrates. In: FENNEMA, O. R. **Food Chemistry**. New York: Marcel Dekker, 1996. 1069p.

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

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

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

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

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

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

BLENNOW, A.; ENGELSEN, S. B., MUNCK, L. Starch molecular structure and phosphorylation investigated by a combined chromatographic and chemometric approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 41, n. 2, p. 163-174, 2000.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, P. O. – **Química do Processamento de Alimento**, 2a ed. – São Paulo, Varela, cap. 4, p. 51-79, 1992

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

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Manual de hortaliças não-convencionais** / Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Desenvolvimento Agropecuário e Cooperativismo. Brasília: Mapa/ACS, 2010. 92p.

BRASIL. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: **Métodos químicos e físicos para análises de alimentos**. 3ª ed., v. 1, São Paulo, 2008.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução – RDC nº 263, de 22 de setembro de 2005. Aprova o regulamento técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 23 de setembro de 2005.

BRASIL. Resolução CNNPA nº 12, de 1978. Aprova as Normas Técnicas Especiais, do Estado de São Paulo, revistas pela CNNPA (Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos), relativas a alimentos (e bebidas), para efeito em todo território brasileiro. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 24 de julho de 1978.

BRASIL. Decreto nº 12.486, 20 de outubro de 1978. Normas técnicas especiais relativas a alimentos e bebidas. **Diário Oficial do Estado de São Paulo**, p. 20, 21 de outubro de 1978a.

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

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

CARMO, C. A. S.; PUIATTI, M. Avaliação de clones de taro para cultivo no Estado do Espírito Santo. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 22, supl. 2, p. 430, 2004.

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.

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

CEREDA, M. P. (coord.). **Propriedades gerais do amido**. Campinas: Fundação Cargill, 2001.

CEREDA, M. P.; FRANCO, C. M. L.; DAIUTO, E. R.; DEMIATE, I. M.; CARVALHO, L. J. B.; LEONEL, M.; VILPOUX, O. F.; SARMENTO, S. B. S. Culturas de Tuberosas amiláceas latino americanas. **Propriedades gerais do amido**. Campinas: Fundação Cargill, v. 1, 2001, 221p.

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. O mercado de amido no Mundo. **ABAM – Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca**. Ano II, n. 9, jan/mar, 2005.

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. **Cultura de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas**, Volume 1: Propriedades gerais do amido - São Paulo: Fundação Cargill, Janeiro de 2002.

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, Cap. 12, p. 246-332, 2003.

CHIOTELLI, E.; LE MESTE, M. Effect of Small and Large Wheat Starch Granules on Thermomechanical Behavior of Starch. **Cereal Chemistry**, v. 79, p. 286-293, 2002.

CHUNG, H. J.; WOO, K. S.; LIM, S. T. Glass transition and enthalpy relaxation of cross linked corn starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 55, p. 9-15, 2004.

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

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

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

COOKER, D.; COCK, J. H. Cassava crops up again. **New Scientist**, 122, p. 63-68, 1989.

COOREMAN, F. L.; VANRENSBURG, H.; DELCOUR, J. A. Pasting profiles and solubility of native and cross-linked corn starch in dimethylsulfoxide –water mixtures. **Journal of Cereal Science**, v. 22, p. 251-257, 1995.

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.

CROSBIE, G. B. The relationship between starch swelling properties paste viscosity and boiled noodle quality in wheat flours. **Journal of cereal science**, v. 13, p. 145-150, 1991.

CRUZ, R.; EL DASH, A. A. M. Amido de chuchu (*Seichium edule*, Swartz). Efeito da fosfatação em sua viscosidade. **Boletim SBCTA**, v.18, n. 4, p. 371-378, 1984.

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

DAIUTO, E. R.; CEREDA, M. P. Processos de produção de fécula de mandioca: comparação Tailândia e China. In CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino- americanas**, São Paulo: Fundação Cargill, p. 178 (Série: Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino-americanas, v. 3) 2004.

DAIUTO, E. R.; CEREDA, M. P. Inhame. In: CEREDA, M. P. (Coord.) **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, v. 3, 2003.

DEMIATE, I. M.; CEREDA, M. P. Some physico-chemical characteristics of modified cassava starches presenting baking property. **Energia na Agricultura**, v. 15, n. 3, p. 36-46, 2000.

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

DOMINGOS, J. B.; LONGHINOTTI, E. M.; VANDERLEI, G. A química dos ésteres de fosfato. **Química Nova**, v. 26, n. 5, 2003.

ELIASSON, A. C.; GUDMUNDSSON, M. Starch: physico-chemical and functional aspects. In: A. C. Eliasson (Ed.), **Carbohydrates in food**. New York: Marcel Dekker Inc. p. 431-503, 1996.

EMEPA. Empresa Estadual de Pesquisa Agropecuária da Paraíba. **Tendências e Potencialidades da cultura do inhame (*Dioscorea sp.*) no nordeste do Brasil**. Disponível em: <http://www.emepa.org.br/inhame_tendencias.php> Acesso em: jul/2009.

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

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

FAOSTAT | © FAO **Statistics Division 2009** | Disponível em: <<http://faostat.fao.org>>. Acesso em: Ago/2009.

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.

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

FRANCO, C. M. L. *et al.* Propriedades gerais do amido. São Paulo: Fundação Cargill, 2001. 224 p. (**Série cultura de tuberosas amiláceas latino americanas**, v. 1).

FRANCO, C. M. L.; CIACCO, C. F. The Structure of Waxy Corn Starch: Effect of Granule Size. **Starch/Starke**, v. 50, n. 5, p. 193-198, 1998.

FRANCO, C. M. L.; CIACCO, C. F. Factors that affect the enzymatic degradation of natural starch granules – effect of the size of the granules. **Starch/Starke**, v. 44, n. 11, p. 422-426, 1992.

FRANCO, C. M. L.; DAIUTO, E. 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 Americanas**, 1).

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

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

GALDEANO, M. C.; GROSSMANN, M. S.; BELLO-PEREZ, L. A. Propriedades físico químicas do amido de aveia da variedade brasileira IAC 7. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 4, p. 905-910, 2009.

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

GIDLEY, M. J. Molecular mechanisms underlying amylose aggregation and gelation. **Macromolecules**, v. 22, p. 351-358, 1989.

GONDIM, A. R. O. Crescimento e produção de taro (*Colocasia esculenta* (L.) Schott) sob intensidade e períodos de sombreamento. 2006. 91f. (**Dissertação de Mestrado**) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2006.

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

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

GUNARATNE, A.; CORKE, H. Gelatinizing, pasting, and gelling properties of Potato and Amaranth starch mixtures. **Cereal Chemistry**, v. 84, n. 1, p. 22-29, 2007a.

GUNARATNE, A.; CORKE, H. Functional properties of hydroxypropylated, cross-linked, and hydroxypropylated cross-linked Tuber and Root starches. **Cereal Chemistry**, v. 84, n. 1, p. 30-37, 2007b.

GUERREIRO, L. M. R. Avaliação de amidos em condições de estresse adaptados ao processamento de alimentos. 2002. 180f. **Dissertação** (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciência Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2002.

GUILBOT, A.; MERCIER, C. **Starch In: The polysaccharides**, v. 3, p. 209-273, 1985.

HELMICH, M.; HEREDIA ZÁRATE, N. A. Número de fileiras no canteiro na produção e rentabilidade de quatro clones de taro (*Colocasia esculenta* L. Schott). 2010. 24f. **Dissertação** (Mestrado em Agronomia) – Universidade federal da grande Dourados, Dourados, MS, 2010.

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

HEREDIA ZÁRATE, N. A. Curvas de crescimento de inhame e da variação na composição química e na umidade do solo, considerando cinco populações e cinco épocas de preparo do solo. In: ENCONTRO NACIONAL SOBRE A CULTURA DO INHAME, 2., 1989. Dourados. **Anais....** Campo Grande: UFMS, p. 11-42, 1990.

HEREDIA ZÁRATE, N. A.; VIEIRA, M. C. Produção e uso de hortaliças amídicas para consumo humano e para alimentação de frangos de corte. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE AGRICULTURA SUSTENTÁVEL, 1. **Palestra**. Pedro Juan Caballero – Paraguai, 1998. 7 p.

HEREDIA ZÁRATE, N. A.; VIEIRA, M. C. Sustentabilidade da Cultura do Taro (*Colocasia esculenta*) no Centro-Oeste do Brasil. Emepa, **Anais**, v. 1, 2001. 11 p.

HEREDIA ZÁRATE, N. A.; VIEIRA, M. C. Produção de clones de taro em função dos tipos de mudas. **Horticultura Brasileira**, v. 21, n. 4, p. 646-648, 2003.

HEREDIA ZÁRATE, N. A.; VIEIRA, M. C. Composição Nutritiva de Rizomas em Clones de Inhame Cultivados em Dourados-Ms. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 34, n. 1, p. 61-63, 2004 .

HEREDIA ZÁRATE, N. A.; VIEIRA, M. C.; GRACIANO, J. D.; GIULIANI, A. R.; HELMICH, M.; GOMES, H. E. Produção e renda bruta de quatro clones de taro cultivados em Dourados, Estado do Mato Grosso do Sul. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 31, n. 2, p. 301-305, 2009.

HEREDIA ZÁRATE, N. A.; VIEIRA, M. C.; HELMICH, M.; CHIQUITO, E. G.; QUEVEDO, L. F.; SOARES, E. M. Produção e renda bruta da cultura do taro, em cultivo solteiro e consorciado com as culturas da salsa e do coentro. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 29, n. 1, p. 83-89, 2007.

HEREDIA ZÁRATE, N. A.; VIEIRA, M. C.; GIULIANI, A. R.; HELMICH, M.; CHIQUITO, E. G.; AMADORI, A. H. Taro ‘Chinês’ em cultivo solteiro e consorciado com cenoura ‘Brasília’ e alface ‘Quatro Estações’. **Horticultura Brasileira**, v. 24, n. 3, p. 324-328, 2006.

HEREDIA ZÁRATE, N. A.; VIEIRA, M. C.; MARTINS, F. M. Produção de massa fresca dos inhames ‘Cem/Um’ e ‘Macaquinho’, em três densidades de plantas. **Horticultura Brasileira**, v. 21, n. 1, p. 119-122, 2003.

HEREDIA ZÁRATE, N. A.; VIEIRA, M. C.; SILVA, R. M. M. F. Produção de cinco clones de inhame em cinco épocas de plantio, em Dourados – MS. **SOB Informa**, Rio de Janeiro, v. 15, n. 2, 1996/ v. 16, n. 1, p. 18-19, 1997.

HERMANSSON, A. M.; SVEGMARK, K. Development in the understanding of starch functionality. **Trends in Food Science e Technology**, v. 7, p. 345-353, 1996.

HIRSCH, J. B.; KOKINI, J. L. Understanding the mechanism of cross-linking agents (POCl_3 , STMP, and EPI) through swelling behaviour and pasting properties of crosslinked waxy maize starches. **Cereal Chemistry**, v. 79, p. 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.

HURTADO, J. *et al.* Procesamiento de la arracacha (*Arracacha xanthorrhiza*): Estudio de la factibilidad técnica y económica para la producción de almidón y harina y sus propiedades físicoquímicas. **Seminario Técnico sobre Raíces y Tubérculos autóctonos**. Ibagué, Colombia, 1997.

JANE, J. L. Starch functionality in food processing. In: FRAZIER, P. J.; DONALD, A. M. and RICHMOND, P. Editors, Starch: Structure and functionality. **The Royal Society of Chemistry**, Cambridge, p. 26-35, 1997.

JANE, J.; CHEN, J. F. Effect of amylose molecular size and amylopectin branch chain length on paste properties of starch. **Cereal Chemistry**, v. 69, n. 1, p. 60-65, 1992.

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 amylase content on the gelatinization and pasting properties of starch. **Cereal Chemistry**, v. 76, p. 629-637, 1999.

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

JOBLING, S. Improving starch for food and industrial applications. **Current Opinion in Plant Biology**, v. 7, n. 2, p. 210-218, 2004.

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.

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, 2005.

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

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

KARIM, A. A. *et al.* Effects of phosphorus contents on the gelatinization and retrogradation of potato starch. **Journal of Food Science**, v. 72, n. 2, p. 132-138, 2007.

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

KAVITHA, R.; BeMILLER, J. N. Characterization of hydroxypropylated potato starch, **Carbohydrate Polymers**, v. 37, p. 115-121, 1998.

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.

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

LAJOLO, F. M.; MENEZES, E. W. **Carbohidratos em alimentos regionales ibero-americanos**. São Paulo: Edusp, 2006.

LANGAN, R. E. In O. B. WÜRZBURG, Modified starches: properties and uses **Food industry**, Boca Raton, p. 199-212, 1986.

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

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

LAWAL, O. S. Succinyl and acetyl starch derivatives of a hybrid maize: Physicochemical characteristics and retrogradation properties monitored by differential scanning calorimetry. **Carbohydrate Research**, v. 339, p. 2673-2682, 2004b.

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.

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

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

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

LEONEL, M.; 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.; OLIVEIRA, M. A.; DUARTE FILHO, J. Espécies tuberosas tropicais como matérias-primas amiláceas. **Revista Raízes e Amidos Tropicais**, v. 1, n. 1, p. 49-68, 2005.

LEONEL, M.; SARMENTO, S. B. S.; FERRARI, T. B. Aproveitamento do gengibre (*Zingiber officinale*) de qualidade inferior como matéria-prima amilácea. **Revista Raízes e Amidos Tropicais**, v. 1, n. 6, p. 9-18, 2005.

LI, J. Y.; XIANG, B.; NI, M. Y. Removal of Cu (II) from aqueous solutions by chelating starch derivatives. **Journal Applied Polymers Science**, v. 92, p. 3881-3885, 2004.

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

LIM, S. *et al.* Effect of starch granule size on physical properties of starch-filled polyethylene film. **Biotechnology Progress**, v. 8, p. 51-57, 1992.

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

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

LIN, H.; HUANG, A. S. Chemical composition and some physical properties of of a water-soluble gum in taro. **Food Chemistry**, v. 40, p. 403-409, 1993.

LINDEN, G; LORIENT, D – **Bioquímica Agroindustrial**, ed. Acribia, 1996.

LINDEBOOM, N.; CHANG, P. R.; TYLER, R. T. Analytical, Biochemical and Physicochemical Aspects of Starches Granule Size, with Emphasis on Small Granule Starches: A Review. **Starch/Stärke**, v. 56, p. 89-99, 2004.

LINEBACK, D. R. The starch granule: organization and properties. **Bakers Digest**, p.18-21, 1984.

LIU, Q. Understanding Starches and Their Role in Foods. In: CUI, Steve W. Food Carbohydrates Chemistry, Physical Properties, and Applications. Boca Raton: **CRC Press**, Capítulo 7, p. 309-356, 2005.

LIU, H.; RAMSDEN, L.; CORKE, H. Physical properties and enzymatic digestibility of hydroxypropylated and normal maize starch. **Carbohydrate Chemistry**, v. 40, n. 3, p. 175-182, 1999.

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

LOBO, A. R.; SILVA, G. M. L. Amido Resistente e suas propriedades físico-químicas (resistent starch and its physicochemical properties), **Revista de Nutrição**, v. 16, n. 2, 2003.

MAIEVES, H. A. Caracterização físico-química de cultivares de mandioca, obtidos por melhoramento genético no Estado de Santa Catarina. 2010, 113f. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2010.

MANSANO, G. P. P. Aspectos sensoriais e físico-químicos de “iogurtes” de soja com espessantes/estabilizantes à base de fécula de inhame (*dioscorea alata*), amido modificado e gelatina. 2007. 93f. **Dissertação** (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, SP, 2007.

MATSUGUMA, L. S. Caracterização do amido de mandioquinha salsa (*Arracacia xanthorrhiza*) nativo e modificado por oxidação. 2006.112f. **Dissertação** (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR, 2006.

MENDES, M. L. M. Caracterização para fins industriais dos amidos nativo e modificados extraídos de amêndoas de sementes de manga, variedade “Tommy Atkins”. 2011. 131f. **Tese** (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

MERCOSUL / GMC/Res Nº 106/94 – **Amidos Modificados**. Disponível em: <Res_Nº106-94>, 1994.

MILES, M. J.; MORRIS, V. J.; ORFORD, P. D.; RING, S. G. The role of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. **Carbohydrate Research**, v. 135, p. 271-281, 1985.

MIYOSHI, E. Effects of heat-moisture treatment and lipids on gelatinization and retrogradation of maize and potato starches. **Cereal Chemistry**, v. 79, n. 1, p. 72-77, 2002.

MOON, M. H.; GIDDINGS, C. J. Rapid separation and measurement of particle size distribution of starch granules by sedimentation/steric field flow fractionation. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 5, p. 1166-1171, 1993.

MOORTHY, S. N. Large scale industrie: in BALAGOPALAN, C. Integrated technologies for value addition and post harvest management in: tropical tuber crops. Thiruvananthapuram: **Central tuber crops reseach institute**, Cap. 6, p. 106-137, 2000.

MOORTHY, S. N.; NAIR, S. G. Studies on *Dioscorea rotundata* starch. **Starch/Stärke**, v. 41, n. 3, p. 81-83, 1989.

MONTEIRO, D. A.; PERESSIN, W. A. Inhame. In: CEREDA, M. P. (Coord.) **Agricultura: tuberosas amiláceas Latino Americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, v. 2, 2002.

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

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.

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.

MORRISON, W. R.; MILLIGAN, T. P.; AZUDIN, M. N. A relationship between the amylose and lipid contents of starches from diploid cereals. **Journal of Cereal Science**, v. 2, p. 257, 1984.

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

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.

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

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

NABESHIMA, E.; 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.

NACHTERGAELE, W.; VAN NUFFEL, J. Starch as stilt material in carbonless copy paper – New developments. **Starch/Starke**, v. 41, p. 386-392, 1989.

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.

NIP, W. K. Taro. In: Processing vegetables-science and technology. In: SMITH, D. S., CASH, J. N., NIP, W. K., HUI, Y. H. Lancaster: **Techonomic pub.**, p. 355-387, 1997.

NODA, T.; TSUDA, S.; MORI, M.; TAKIGAWA, S.; ENDO, C.-M.; HANASHIMOTO, N.; YAMAUCHI, H. Properties of starches from potato varieties grown in Hokkaido. **Journal of Applied Glycoscience**, v. 51, p. 241-246, 2004.

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

O'BRIEN, S.; WANG, Y. J. Effects of shear and pH on starch phosphates prepared by reactive extrusion as a sustained release agent. **Carbohydrates polymers**, v. 77, p. 464-471, 2009.

OJINNAKA, M. C.; AKOBUNDU, E. N. T.; IWE, M. O. Cocoyam starch modifications effects on functional, sensory and cookies qualities. **Pakistan Journal of Nutrition**, v. 8, n. 5, p. 558-567, 2009.

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.

OLIVEIRA, D. C. de. Caracterização e potencial tecnológico de amidos de diferentes cultivares de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz). 2011. 142f. **(Dissertação de Mestrado)** - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2011.

OLIVEIRA, F. L.; GUERRA, J. G. M.; ALMEIDA, D. L.; RIBEIRO, R. L. D.; SILVA, E. D.; SILVA, V. V.; ESPINDOLA, J. A. A. Desempenho de taro em função de doses de cama de aviário, sob sistema orgânico de produção. **Horticultura Brasileira**, v. 26, n. 2, p. 149-153, 2008.

OLIVEIRA, F. L.; RIBEIRO, R. L. D.; SILVA, V. V.; GUERRA, J. G. M.; ALMEIDA, D. L. Desempenho do inhame (taro) em plantio direto e no consórcio com crotalária, sob manejo orgânico. **Horticultura Brasileira**, v. 22, n. 3, p. 638-641, 2004.

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

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

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

PEDRALLI, G. *Diocoreaceae e Araceae*: Aspectos taxonômicos, etnobotânicos e espécies nativas com potencial para melhoramento genético. In: II SIMPÓSIO NACIONAL SOBRE AS CULTURAS DO INHAME E DO TARO. **Anais...**, João Pessoa-Paraíba. v. 2, p. 37-53, 2002.

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 Alimentos) – Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2006.

PERERA, C.; HOOVER, R.; MARTIN, A. M. The effect of hydroxypropylation on the structure and physicochemical properties of native, defatted and heat-moisture treated potato starches. **Food Research International**, v. 30, n. 3-4, p. 235-247, 1997.

PEREIRA, L. H. G. Obtenção e Estudo das Propriedades Físico-Químicas de Amidos de Mandioca (*Manihot Esculenta*) Oxidados e Acido-Modificados. 2008, 108f. **Dissertação** (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2008.

PEREIRA, F. H. F.; PUIATTI, M.; MIRANDA, G. V.; SILVA, D. J. H.; FINGER, F. L. Divergência genética entre acessos de taro. **Horticultura Brasileira**, v. 22, n.1, p. 55-60, 2004.

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, 2003.

PETERSON, D. G.; FULCHER, R. G. Variation in Minnesota HRS Wheats: Starch Granule Size Distribution. **Food Research International**, v. 34, p. 357-363, 2001.

RAMOS FILHO, M. M.; RAMOS, M. I. L.; HIANE, P. A. Avaliação química do inhame (*colocasia esculenta* l. schott) cultivado em solo alagadiço na região pantaneira de mato grosso do sul. **Boletim CEPPA**, Curitiba, v. 15, n. 2, p. 175-186, 1997.

RANGANNA, S. **Analysis and Quality Control for Fruit and Vegetable Products**, 1991, 1112 p.

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

RAEKER, M. O. *et al.* Granule size distribution and chemical composition of starches from 12 soft wheat cultivars. **Cereal Chemistry**, v. 75, n. 5, p. 721-728, 1998.

REYES, F. G. R. Characterization of starch from ginger root (*Zingiber officinale*). **Starch/Stärke**, v. 34, n. 2, p. 40-44, 1982.

RIBEIRO, A. P. L. Estudo dos amidos de mandioca nativo, modificados e modificados combinados por via química para utilização na indústria alimentícia. 2011. 110f. **Tese** (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de Alimentos**. São Paulo: Edgard Blücher, 2004, 184 p.

RICKARD, J. E.; ASAOKA, M.; BLANSHARD, J. M. V. The physicochemical properties of cassava starch. **Tropical Science**, v. 31, p. 189-207, 1991.

ROBERTS, S. A.; CAMERON, R. E. The effects of concentration and sodium hydroxide on the rheological properties of potato starch gelatinisation. **Carbohydrate Polymers**, v. 50, p. 133-143, 2002.

ROCHA, T. de S. Estudo da hidrólise enzimática do amido de mandioquinha-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*): efeito do tamanho dos grânulos. 2007. 108f. **Dissertação** (Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas) - São José do Rio Preto: [s.n], 2007.

ROSENTHAL, F. R. T.; PELEGRINO, S. L.; CORREA, A. M. N. Studies on the starches of *Dioscorea*. **Starch**, Weinheim, v. 24, p. 55-58, 1972.

RUTENBERG, M. W.; SOLAREK, D. Starch derivatives: Production and uses. In Whistler, R. L.; BeMiller, J. N.; Paschall, E. F. (Eds.), **Starch: Chemistry and Technology**. London: Academic Press. p. 312-388, 1984.

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

SANDHU, K. S.; SINGH, N.; KAUR, N. Characteristics of the different corn types and their grain fractions: physicochemical, thermal, morphological, and rheological properties of starches. **Journal of Food Engineering**, v. 64, p. 119-127, 2004.

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

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, 2002.

SANTOS, E. S. dos; CEREDA, M. P.; PEDRALLI, G.; PUIATTI, M. Denominações populares das species *Dioscorea* e *Colocasia* no Brasil. **Tecnologia & Ciência Agropecuária**, v. 1, n. 1, p. 37-41, 2007.

SASAKI, T.; MATSUKI, J. Effect of wheat starch structure on swelling power. **Cereal chemistry**, v. 75, 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.

SHI, X.; BeMILLER, J. N. Effect of sulfate and citrate salts on derivatization of amylase and amylopectin during hydroxypropylation of corn starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 43, p. 333-336, 2000.

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

SILVA, J. R. B. Mandioca e outras raízes tropicais: uma base alimentar da humanidade no século XXI. In: Congresso Latino Americano de Raízes Tropicais, I Congresso Brasileiro de Mandioca, 9. **Palestras - painéis - mesas redondas**. São Pedro: CERAT, p.12-15, 1996.

SILVA, E. E.; DE-POLLI, H.; GUERRA, J. G. M.; AZEVEDO, P. H. S.; TEIXEIRA, M. G.; ESPINDOLA, J. A. A.; ALMEIDA, M. M. T. B. Consórcio de inhame (taro) ecrotalária em sistema orgânico de produção. Seropédica: Embrapa Agrobiologia, 2006. (**Comunicado Técnico 88**).

SILVA, R. M.; FERREIRA, G. F.; SHIRAI, M. A.; HAAS, A.; SCHERER, M. L.; FRANCO, C. M. L.; DEMIATE, I. M. Características físico-químicas de amidos modificados com permanganato de potássio/ácido láctico e hipoclorito de sódio/ácido láctico. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 1, p. 66-77, 2008.

SILVA, G. O.; TAKIZAWA, F. F.; PEDROSO, R. A.; FRANCO, C. M. L.; LEONEL, M.; SARMENTO, S. B. S.; DEMIATE, I. M. Características físico-químicas de amidos modificados de grau alimentício comercializados no Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 1, p. 189-197, 2006.

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

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

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, J.; MCCARTHY, O. J.; SINGH, H. Physicochemical and morphological characteristics of New Zealand *Taewa* (Maori potato) starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 64, p. 569-581, 2006.

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.

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

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.

SIVAK, M. N.; PREISS, J. Industrial Applications of starch. In: Starch. **Basic Science to biotechnology, Advances in Food Nutrition Research**. v. 41, p. 163-170, 1998.

SIVIERO, M. L.; FERREIRA, V. L. P.; VITTI, P.; SILVEIRA, E. T. F. Processamento e uso de farinha de inhame (*Colocasia esculenta* L. Schott) em produtos de panificação. **Boletim do ITAL**, v. 21, n. 3, p. 355-80, 1984.

SLATTERY, C. J.; KAVAKLI, I. H.; OKITA, T. W. Engineering starch for increased quantity and quality. **Trends in Plant Science**, v. 5, n. 7, p. 291-297, 2000.

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

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

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

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.

STAHL, J. A. Efeito da modificação por fosfatação sobre as características do amido de pinhão (*Araucaria angustifolia*, Bert, O. Ktze). **Dissertação** (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos) Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), 2003. 128p.

STAHL, J. A.; LOBATO, L. P.; BOCHI, V. C.; KUBOTA, E. H.; GUTHOSKI, L. C.; EMANUELLI, T. Physicochemical properties of Pinhão (*Araucaria angustifolia*, Bert, O. Ktze) starch phosphates. **LWT**. v. 40, p. 1206-1214, 2007.

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**. Fundação Cargill, São Paulo, v. 3, Cap. 15, p. 377-395, 2003.

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

SWINKELS, J. J. M. Composition and properties of commercial native starches. **Starch/Stärke**, v. 37, n. 1, p. 1-5, 1985.

TAFFARELLO, L. A. B. Produção, purificação parcial, caracterização e aplicações de alfa amilase termoestável produzida por bactérias. 2004. **Dissertação** (Mestrado em Ciência de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

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

TAKEDA, Y.; HIZUKURI, S. Structures of branched molecules os amylose of various origins, and molar fraction of branched and unbranched molecules. **Carbohydrate Research**, v. 165, n. 1, p. 139-145, 1987.

TAKIZAWA, F. F.; SILVA, G. O., KONKEL, F. E.; DEMIATE, I. M. Characterization of tropical starches modified with potassium permanganate and lactic acid. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 47, p. 921-931, 2004.

TANG, H.; WATANABE, K.; MITSUNAGA, T. Structure and Functionality of Large, Medium and Small Granule Starches in Normal and Waxy Barley Endosperms. **Carbohydrate Polymers**, v. 49, p. 217-224, 2002.

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

TESCH, S., GERHARDS, C. H.; SCHUBERT, H. Stabilization of emulsions by OSA starches. **Journal Food Engenharie**, v. 54, p. 167-174, 2002.

TESTER, R. F. Starch: The polysaccharide fractions. In: FRAZIER, P. J; RICHMOND, P.; DONALD, A. M. **Starch**: Structure and Functionality. Royal Society of Chemistry, p.163-171, 1997.

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

TESTER, F.; MORRISON, W. R. **Cereal Chemistry**, v. 67, p. 551, 1990.

THOMAS, D. J.; ATWELL, W. **Starches**: Practical Guides for the Food Industry. Minnesota: Eagan Press, 2ª Ed, 1999. 94p.

THOMAS, D. J.; ATWELL, W. A. **Starches**: Practical Guides for the Food Industry. Minnesota: Eagan Press, 1997. 94p.

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

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

TUSCHHOFF, J. V. - Hydroxypropylated starches. In: O.B. WÜRZBURG, - **Modified starches: Properties and uses**, **CRC Press**, Boca Raton, 1986.

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

VIEIRA, F. Efeito do tratamento com calor e baixa umidade sobre características físicas e funcionais dos amidos de mandioca-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*), de batata-doce (*Ipomoea batatas*) e de gengibre (*Zingiber officinale*). 2004, 123 f. **Dissertação** (Mestrado em Ciência de Alimentos)-Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2004.

VIEIRA, M. C.; HEREDIA ZÁRATE, N. A.; GRACIANO, J. D.; RIBEIRO, R. Uso de matéria seca de cará e de mandioca-salsa substituindo parte do milho na ração para frangos de corte. **Horticultura Brasileira**, Brasília, DF, v. 17, n. 1, p. 34-38, 1999.

VILPOUX, O. F. **A Fécula nos mercados internos e externos**. Disponível em: <vilpoux@ucdb.br>. Acesso em: ago., 2006.

VILPOUX, O. F. Processos de produção de fécula de mandioca: comparação Brasil, Tailândia e China. In CEREDA, M. P. e VILPOUX, O. F. **Tecnologia, Usos e Potencialidades de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas**. Fundação Cargill, São Paulo, v. 3, Cap. 7, p. 143-175, 2003.

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

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

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.; BeMILLER, J. N. Starch. In: WHISTLER, R. L.; BeMILLER, J. N. **Carbohydrate Chemistry for Food Scientists**. AACC. St Paul: Eagan Press, p. 117-151, 1997.

WING, R. E.; DOANE, W. H.; RUSSELL, C. R. Insoluble starch xanthate: use in heavy metal removal. **Journal Application Polymers Science**, v. 19, p. 847-854, 1975.

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

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. 263-71, 1997.

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

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

XU, A.; SEIB, P. A. Determination of the level and position of substitution in hydroxypropylated starch by high-resolution ¹H-NMR spectroscopy of alpha-limit dextrans, **Journal of Cereal Science**, v. 25, p. 17-26, 1997.

YIU, P. H.; LOH, S. L.; RAJAN, A.; WONG, S. C.; BONG, C. F. J. Physicochemical properties of Sago starch modified by acid treatment in alcohol. **American Journal of Applied Sciences**, v. 5, n. 4, p. 307-3117, 1993.

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.

YOOK, C.; PEK, U. H.; PARK, K. H. Gelatinization and retrogradation characteristics of hydroxypropylated cross-linked rices. **Journal of Food Science**, v. 58, p. 405-407, 1993.

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

ZAMUDIO-FLORES, P. B.; BAUTISTA-BAÑOS, S.; SALGADO-DELGADO, R.; BELLO-PEREZ, L. A. Effect of oxidation level on the dual modification of banana starch: The mechanical and barrier properties of its films. **Journal Application Polymers Science**, v. 112, p. 822-829, 2009.

ZANIN, G. M. *et al.* Brazilian bioethanol program. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 84, p. 1147-1161, 2000.

ZHANG, M.; CHEN, H.; ZHANG, Y. Physicochemical, thermal, and pasting properties of Chinese chestnut (*Castanea mollissima* Bl.) starches as affected by different drying methods. **Starch/Stärke**, v. 63, p. 260-267, 2011.

ZHENG, G. H.; SOSULSKI, F. W. Determination of water separation from cooked starch and flour plastest after refrigeration and freeze-thaw. **Journal of Food Science**, v. 63, n. 1, p. 134-139, 1998.

ZIEGLER, G. R.; THOMPSON, D. B.; CASASNOVAS, J. Dynamic measurement of starch granule swelling during gelatinization. **Cereal chemistry**, v. 70, p. 247-251, 1993.

APÊNDICES

Apêndice A – Poder de intumescimento (inchamento) (g.g^{-1}) dos amidos nativo, modificados e combinados de taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) clone Macaquinho.

Amostras	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)*				
	55	65	75	85	95
Nat	$7 \pm 0,00^{\text{aA}}$	$,85 \pm 0,01^{\text{aA}}$	$73 \pm 0,10^{\text{aB}}$	$,02 \pm 0,59^{\text{aC}}$	$49 \pm 0,92^{\text{acC}}$
Oxi	$2 \pm 0,01^{\text{bA}}$	$,22 \pm 0,00^{\text{bB}}$	$,94 \pm 0,02^{\text{bC}}$	$,86 \pm 0,10^{\text{bD}}$	$,74 \pm 0,19^{\text{aE}}$
Hid	$4 \pm 0,12^{\text{acA}}$	$56 \pm 0,15^{\text{acAB}}$	$41 \pm 0,08^{\text{cC}}$	$94 \pm 0,10^{\text{cAB}}$	$90 \pm 0,19^{\text{bD}}$
Suc	$6 \pm 0,00^{\text{dA}}$	$,81 \pm 0,10^{\text{dB}}$	$,23 \pm 0,11^{\text{dC}}$	$,32 \pm 0,30^{\text{adD}}$	$02 \pm 0,24^{\text{acE}}$
Int	$8 \pm 0,00^{\text{dA}}$	$42 \pm 0,12^{\text{ceB}}$	$84 \pm 0,08^{\text{aC}}$	$,33 \pm 0,08^{\text{eD}}$	$,04 \pm 0,13^{\text{dE}}$
Hid/Suc	$5 \pm 0,00^{\text{cA}}$	$55 \pm 0,02^{\text{aABC}}$	$50 \pm 0,30^{\text{ceD}}$	$30 \pm 0,07^{\text{cBD}}$	$4 \pm 0,07^{\text{beAC}}$
Hid/Int	$7 \pm 0,12^{\text{eA}}$	$,61 \pm 0,00^{\text{fB}}$	$41 \pm 0,14^{\text{fC}}$	$,09 \pm 0,41^{\text{adD}}$	$,85 \pm 0,12^{\text{fE}}$

*Resultados das análises com média de três repetições ($\pm$ desvio padrão)

Letras minúsculas diferentes dispostas verticalmente e letras maiúsculas diferentes dispostas horizontalmente, diferem significativamente ($p < 0,05$) aplicado o teste de Tukey, usando a análise de variância ANOVA

Fonte: Pesquisa própria.

Apêndice B – Solubilidade (g.100g^{-1}) dos amidos nativo, modificados e combinados de taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) clone Macaquinho.

Amostras	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)*				
	55	65	75	85	95
Nat	$70 \pm 0,10^{\text{aA}}$	$57 \pm 0,06^{\text{aA}}$	$90 \pm 0,00^{\text{aA}}$	$,40 \pm 0,95^{\text{aB}}$	$,30 \pm 0,56^{\text{aB}}$
Oxi	$20 \pm 0,10^{\text{bA}}$	$60 \pm 0,10^{\text{aB}}$	$20 \pm 0,00^{\text{bC}}$	$50 \pm 0,20^{\text{bD}}$	$,33 \pm 0,15^{\text{bE}}$
Hid	$17 \pm 0,06^{\text{cA}}$	$53 \pm 0,06^{\text{bB}}$	$,37 \pm 0,06^{\text{cC}}$	$,07 \pm 0,70^{\text{cD}}$	$,20 \pm 0,70^{\text{cE}}$
Suc	$80 \pm 0,00^{\text{aA}}$	$30 \pm 0,10^{\text{bB}}$	$00 \pm 0,62^{\text{dC}}$	$,73 \pm 0,32^{\text{aD}}$	$,00 \pm 0,30^{\text{dE}}$
Int	$20 \pm 0,10^{\text{bA}}$	$30 \pm 0,10^{\text{cA}}$	$10 \pm 0,10^{\text{aA}}$	$43 \pm 0,40^{\text{dB}}$	$,57 \pm 0,32^{\text{eB}}$
Hid/Suc	$10 \pm 0,10^{\text{dA}}$	$,10 \pm 0,10^{\text{dB}}$	$,27 \pm 0,45^{\text{eC}}$	$,60 \pm 0,26^{\text{eD}}$	$,13 \pm 0,50^{\text{fD}}$
Hid/Int	$90 \pm 0,10^{\text{dA}}$	$60 \pm 0,10^{\text{eB}}$	$,53 \pm 0,93^{\text{fC}}$	$,83 \pm 0,42^{\text{fD}}$	$,30 \pm 0,35^{\text{gE}}$

*Resultados das análises com média de três repetições ($\pm$ desvio padrão)

Letras minúsculas diferentes dispostas verticalmente e letras maiúsculas diferentes dispostas horizontalmente, diferem significativamente ($p < 0,05$) aplicado o teste de Tukey, usando a análise de variância ANOVA

Fonte: Pesquisa própria.

Apêndice C – Capacidade de absorção de água (CAA) e de óleo (CAO) dos amidos nativo, modificados e combinados de taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) clone Macaquinho.

Amostras	Valores (g.100g ⁻¹)*	
	CAA	CAO
Nat	96,80 ± 0,52 ^a	91,26 ± 0,38 ^a
Oxi	123,17 ± 0,64 ^b	109,45 ± 0,90 ^b
Hid	126,43 ± 1,43 ^c	120,55 ± 0,35 ^c
Suc	154,22 ± 1,40 ^d	106,99 ± 0,75 ^d
Int	173,32 ± 0,70 ^e	106,43 ± 1,00 ^d
Hid/Suc	139,84 ± 0,86 ^f	110,87 ± 1,20 ^b
Hid/Int	224,54 ± 0,84 ^g	118,99 ± 0,81 ^c

*Resultados das análises com média de três repetições (± desvio padrão)

Letras minúsculas diferentes dispostas verticalmente, diferem significativamente (p<0,05) aplicado o teste de Tukey, usando a análise de variância ANOVA

Fonte: Pesquisa própria.

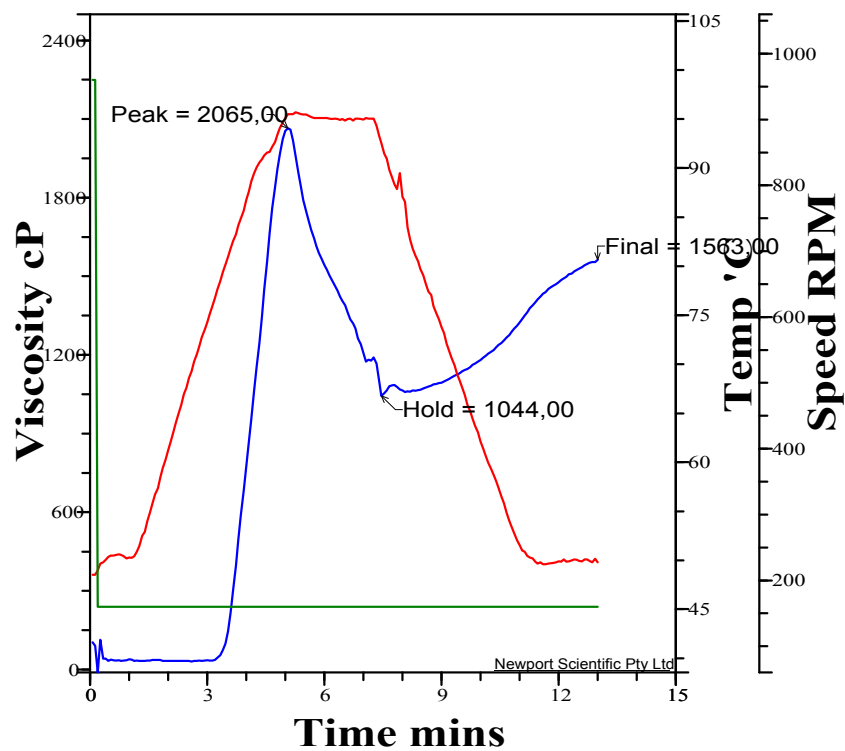
Apêndice D – Claridade da pasta (% transmitância) dos amidos nativo, modificados e combinados de taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) clone Macaquinho.

ostras	Transmitância (%)*								
	1º dia	2º dia	3º dia	4º dia	5º dia	6º dia	7º dia	8º dia	9º dia
Nat	7,00 ± 0,06 ^{aA}	30 ± 0,06 ^{aA}	30 ± 0,10 ^{aA}	73 ± 0,47 ^{aA}	73 ± 0,40 ^{aA}	30 ± 0,62 ^{aA}	3,40 ± 0,36 ^{aB}	20 ± 0,17 ^{aB}	37 ± 0,40 ^{aB}
Oxi	6,90 ± 0,10 ^{aA}	30 ± 0,10 ^{aA}	37 ± 0,21 ^{aA}	0 ± 0,70 ^{aAB}	83 ± 0,65 ^{aBC}	47 ± 0,67 ^{aC}	1,23 ± 0,59 ^{bD}	30 ± 0,30 ^{bE}	63 ± 0,30 ^{bF}
Hid	45,20 ± 0,46 ^{bA}	20 ± 0,78 ^{bAC}	27 ± 0,45 ^{bAC}	33 ± 0,40 ^{bC}	87 ± 0,93 ^{bC}	80 ± 1,04 ^{bC}	1,60 ± 0,78 ^{cC}	57 ± 1,21 ^{cC}	33 ± 2,21 ^{cAC}
Suc	22,57 ± 0,40 ^{cA}	60 ± 0,40 ^{cA}	67 ± 0,76 ^{cB}	33 ± 0,78 ^{cBC}	60 ± 0,89 ^{cCD}	37 ± 1,17 ^{cCDE}	27 ± 0,15 ^{dCDE}	43 ± 0,32 ^{dDE}	57 ± 0,23 ^{dF}
Int	1,50 ± 0,00 ^{dA}	50 ± 0,00 ^{dA}	50 ± 0,00 ^{dA}	50 ± 0,00 ^{dA}	50 ± 0,00 ^{dA}	50 ± 0,00 ^{dA}	1,50 ± 0,00 ^{eA}	50 ± 0,00 ^{eB}	33 ± 0,06 ^{eC}
Hid/Suc	52,40 ± 0,90 ^{eA}	33 ± 1,42 ^{eAB}	33 ± 1,08 ^{eBC}	3 ± 1,06 ^{eBCD}	10 ± 1,06 ^{eBCDE}	27 ± 1,36 ^{eCDEF}	47 ± 1,27 ^{fCDEFG}	7 ± 0,66 ^{fDEFG}	47 ± 1,27 ^{cFG}
Hid/Int	42,27 ± 1,10 ^{fA}	77 ± 0,84 ^{bA}	57 ± 0,84 ^{bA}	43 ± 0,72 ^{bA}	70 ± 0,85 ^{fAB}	13 ± 1,10 ^{fBC}	37 ± 0,76 ^{gBCD}	3 ± 1,42 ^{gCDE}	83 ± 0,55 ^{fDE}

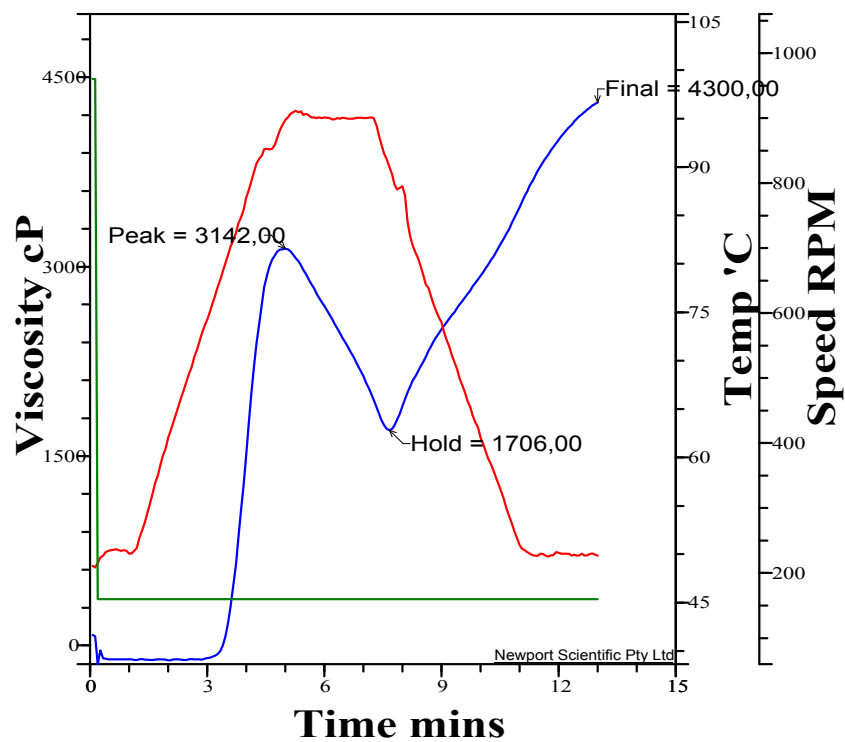
*Resultados das análises com média de três repetições (± desvio padrão)

Letras minúsculas diferentes dispostas verticalmente e letras maiúsculas diferentes dispostas horizontalmente, diferem significativamente (p<0,05) aplicado o teste de Tukey, usando a análise de variância ANOVA

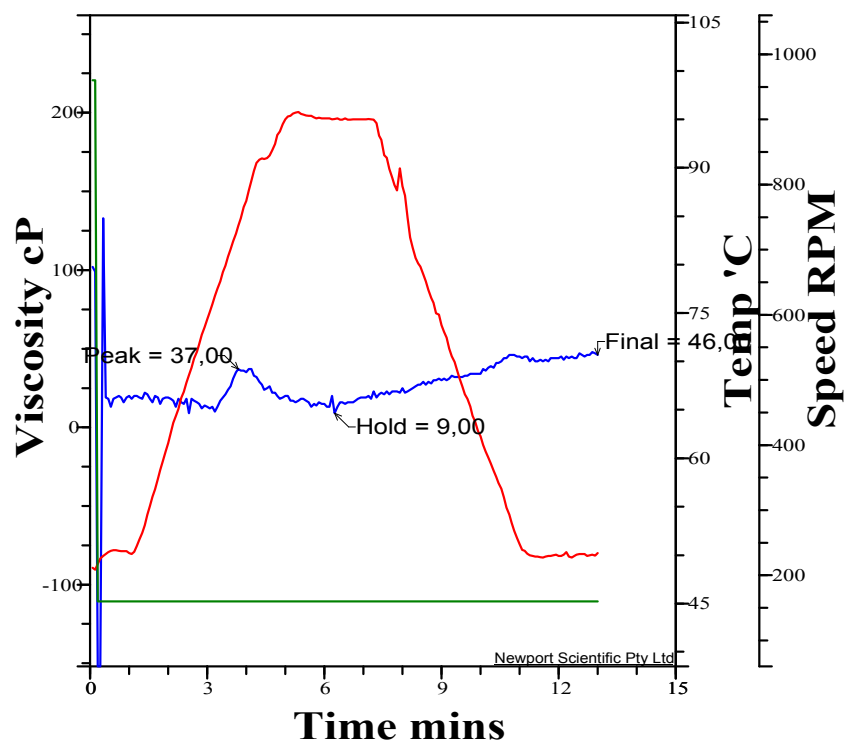
Fonte: Pesquisa própria.



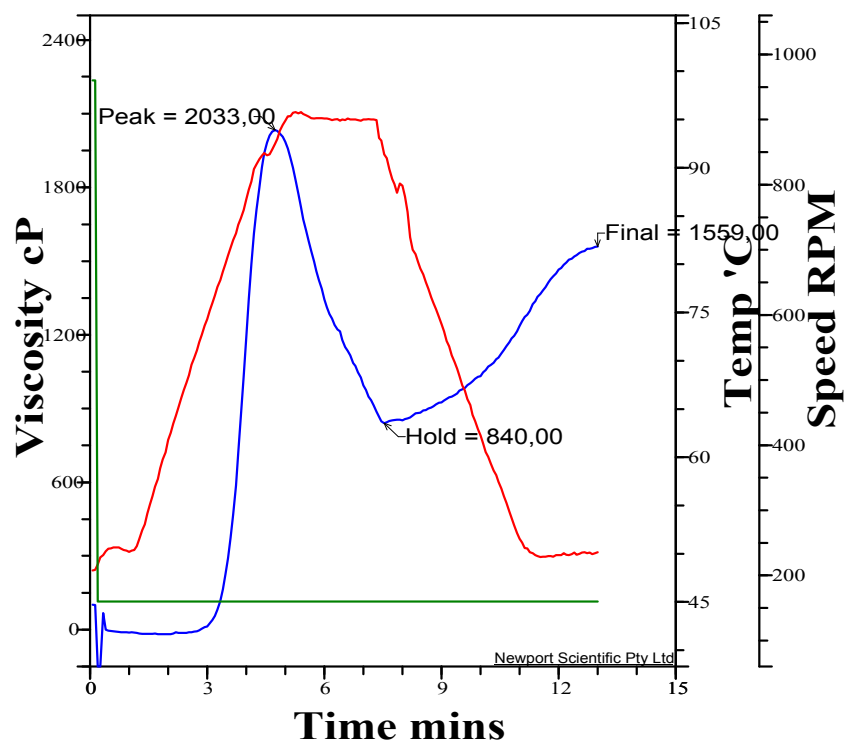
Apêndice E – Curva de RVA do amido nativo de taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) clone Macaquinho.



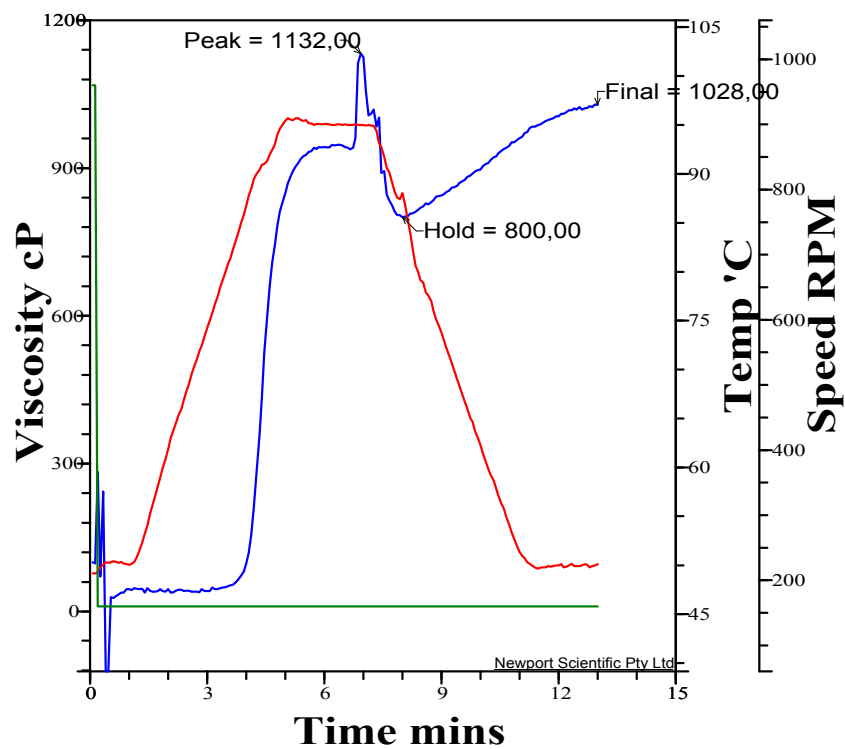
Apêndice F – Curva de RVA do amido oxidado de taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) clone Macaquinho.



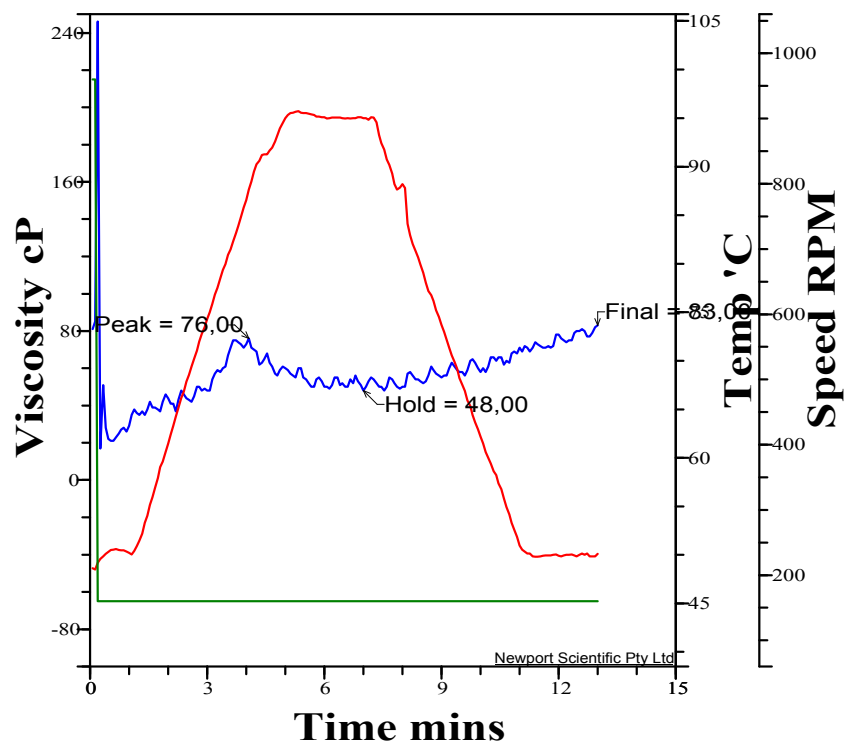
Apêndice G – Curva de RVA do amido hidrolisado de taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) clone Macaquinho.



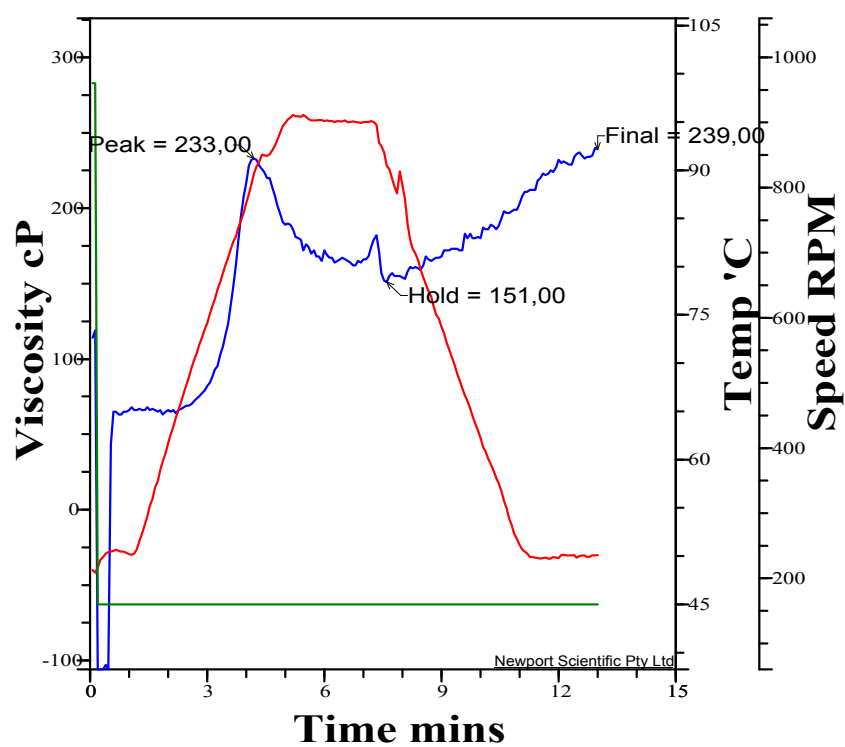
Apêndice H – Curva de RVA do amido succinilado de taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) clone Macaquinho.



Apêndice I – Curva de RVA do amido inter cruzado de taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) clone Macaquinho.



Apêndice J – Curva de RVA do amido hidrolisado/succinilado de taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) clone Macaquinho.



Apêndice K – Curva de RVA do amido hidrolisado/intercruzado de taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) clone Macaquinho.