

Larissa da Silva Pepe

Impacto do tratamento térmico com baixa umidade sobre as
características físico-químicas e reológicas de amidos de mandioca,
araruta e mandioquinha-salsa

São José do Rio Preto - SP
2011

Larissa da Silva Pepe

Impacto do tratamento térmico com baixa umidade sobre as
características físico-químicas e reológicas de amidos de mandioca,
araruta e mandioquinha-salsa

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, Área de Concentração – Ciência e Tecnologia de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus São José do Rio Preto.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Célia Maria Landi Franco

Co-Orientador: Prof^a. Dr^a. Vânia Regina Nicoletti Telis

São José do Rio Preto - SP
2011

Larissa da Silva Pepe

Impacto do tratamento térmico com baixa umidade sobre as
características físico-químicas e reológicas de amidos de mandioca,
araruta e mandioquinha-salsa

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de Mestre em
Engenharia e Ciência de Alimentos, Área de
Concentração – Ciência e Tecnologia de
Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e
Ciências Exatas da Universidade Estadual
Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus São
José do Rio Preto.

Banca Examinadora

Prof^a. Dr^a. Célia Maria Landi Franco
UNESP – São José do Rio Preto
Orientador

Prof^a. Dr^a. Maria Aparecida Vieira Teixeira
UFMG – Belo Horizonte

Prof. Dr. José Antônio Gomes Vieira
UNESP – São José do Rio Preto

São José do Rio Preto
26 / Agosto / 2011

Dedicatória

Aos que são a essência da minha vida: meus pais, Wellington e Maria Auxiliadora e meu irmão Nicolas. Por todo, amor, incentivo e discernimento, muito obrigada.

Agradecimentos

A Quem guia meus passos e permite realizar todas as coisas, Divino Pai Eterno.

À Prof^a. Dr^a. Célia Maria Landi Franco, pela oportunidade e dedicação na orientação desse trabalho.

À Prof^a. Dra. Vânia Regina Nicoletti Telis, pela disponibilidade de ser co-orientadora, por permitir o uso da estrutura de seu laboratório e equipamentos, pela ajuda e ensinamento nas discussões sobre reologia. À sua aluna Kívia Albano pelo acompanhamento.

Às amigas do Laboratório de Cereais, Raízes e Tubérculos, Raquel, Flaviana, Marina, Jaqueline, Thaís, Denise, Rafaela, Florence, pela cooperação, pelo Dom da boa convivência, pelos incentivos e conselhos, pelos “socorros” prestados nos momentos de indecisões, muito obrigada simplesmente pela amizade sincera.

Aos técnicos do Departamento de Engenharia de Alimentos, Alana, Tânia, Ginaldo, Luiz e Newton.

A CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

A família JUFA (Jovens Unidos de Fátima) do Santuário Nossa Senhora de Fátima, pela amizade na mesma Fé, pela intercessão, por me mostrarem um caminho diferente. Em especial aos meus amigos Eduardo Ignácio, Beatriz, Evandro, Clayson e Ana Paula, anjos que Deus me enviou, mostrando que é possível buscar a santidade sem deixar de ser jovem. Minha eterna Gratidão.

“Que Maria sempre enfeite sua alma com as flores e o perfume de novas virtudes e coloque a mão materna sobre sua cabeça. Fique sempre e cada vez mais perto de nossa Mãe celeste, pois Ela é o mar que deve ser atravessado para se atingir às praias do esplendor eterno no reino do amanhecer.”
(Padre Pio de Pietrecina)

RESUMO

Estabilidade de amidos frente a altas temperaturas e cisalhamento pode ser melhorada com o tratamento térmico com baixa umidade (TTBU). O objetivo deste trabalho foi investigar o efeito do TTBU sobre as características físico-químicas e reológicas dos amidos de mandioca, araruta e mandioquinha-salsa. Os amidos foram isolados e analisados quanto à composição química, teor de amilose e comprimento de cadeias ramificadas de amilopectina. Amostras de amido foram condicionadas a 28 % de umidade e submetidas a 100 °C por 2, 4, 8 e 16 h. Os amidos nativos e modificados foram analisados quanto à morfologia dos grânulos, difração de raio-X, propriedades de pasta e térmicas, índices de absorção de água (ISA) e solubilidade (ISA) em água a 30 °C e poder de inchamento (PI) e solubilidade (S) a 95 °C. A transparência e sinérese dos géis de amidos nativos e modificados por 4 h, submetidos ou não a acidez e esterilização foram determinadas, e ensaios reológicos estacionários e oscilatórios dos géis foram realizados. O amido de mandioquinha-salsa apresentou o menor teor de amilose e maior proporção de defeitos em sua estrutura cristalina quando comparado com os outros amidos. O TTBU não afetou a morfologia dos grânulos, mas modificou o padrão cristalino dos amidos de mandioca e araruta de C_A para A, e do amido de mandioquinha-salsa de B para A. Houve redução efetiva na viscosidade de quebra e aumento no *set back* das pastas de amido. As temperaturas de gelatinização aumentaram e os picos endotérmicos mostraram-se mais largos, enquanto as entalpias, o PI e a S dos amidos reduziram com o TTBU. Esses resultados sugeriram que o tratamento provocou uma reorganização das cadeias de amido aumentando as interações moleculares. A estrutura cristalina livre de defeitos e as forças associativas mais fortes presentes no amido de araruta contribuíram para que este fosse menos afetado pelo tratamento. Os géis de amidos de araruta e mandioquinha-salsa modificados hidrotérmicamente e esterilizados, apresentaram menor variação da viscosidade aparente frente à deformação mecânica mesmo após serem submetidos a esse estresse, indicando que o TTBU diminuiu sua pseudoplasticidade. Os géis de amidos modificados, submetidos ou não as condições de acidez e esterilização, apresentaram G' e G'' superiores aos géis de amidos nativos sendo G' sempre superior ao G'' e pouco dependente da frequência. Estes resultados sugeriram que o TTBU favoreceu o fortalecimento dos géis e lhes conferiu maior resistência aos estresses de acidez e

esterilização. Os amidos de araruta e de mandioquinha-salsa submetidos ao TTBU foram mais suscetíveis aos efeitos deletérios da esterilização do que da acidificação.

Palavras-chave: tratamento térmico com baixa umidade, gelatinização, reologia e estabilidade.

ABSTRACT

Stability of starch in the face of high temperatures and shear can be improved by heat-moisture treatment (HMT). The objective of this study was to investigate the effect of HMT on physicochemical characteristics and rheological properties of starches from cassava, arrowroot and peruvian carrot. Starches were isolated and analyzed for chemical composition, amylose content and length of branched chains of amylopectin. Starches were conditioned at 28 % moisture and kept at 100 °C for 2, 4, 8 and 16 h. The native starches and modified samples were analyzed for the morphology of the granules, diffraction of X-ray, pasting and thermal properties, index of water absorption (IWA) and solubility (IWS) in water at 30 °C and swelling power (SP) and solubility (S) at 95 °C. Transparency and syneresis of gels of native and modified starches for 4 h submitted or not to sterilization and acidity were determined, and stationary and oscillatory rheological tests were carried out of the gels. The Peruvian carrot starch had the lowest amylose content and higher proportion of defects in their crystal structure when compared with other starches. The HMT did not affect the morphology of granules, but changed the crystalline pattern of cassava and arrowroot starch from C_A to A, and Peruvian carrot starch from B to A. There was a reduction effective in the breakdown viscosity and set back, and increase in the pasting of starches. The increased gelatinization temperatures and endothermic peaks were shown to be wider, while the enthalpies, SP and S starches with reduced with HMT. These results suggested that treatment caused a reorganization of the starch chains increases the molecular interactions. The crystal structure free of defects and stronger associative forces present in the arrowroot starch contributed to this were less affected by treatment. The gels of arrowroot and peruvian carrot modified starch and sterilized, had a lower variation of apparent viscosity font of the mechanical deformation even after being submitted to this stress, indicating that the HMT decreased their pseudoplastic. The modified starches gels, submitted or not to the conditions of acidity and sterility, showed G' and G'' higher than native starch gels with G' always higher than G'' and little frequency-dependent. These results suggested that HMT favored the strengthening of the gels and gave them greater resistance to acid stress and sterilization. Arrowroot and peruvian carrot starches submitted to HMT were more susceptible to the deleterious effects of sterilization than acidification.

Keywords: Heat-moisture treatment, gelatinization, rheology and stability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura parcial das cadeias de amido.....	4
Figura 2: Modelo molecular do complexo amilose-lipídeo, mostrando a inclusão da região alifática no interior da única hélice da amilose.	5
Figura 3: Amilopectina e o grânulo de amido.	6
Figura 4: Tipo A e B de empacotamento cristalino das duplas hélices de amilose e quantidade de água.	7
Figura 5: Fluxograma do processo de extração dos amidos.....	18
Figura 6: Distribuição do comprimento de cadeias ramificadas das amilopectinas dos amidos nativos desramificados por isoamilase.....	32
Figura 7: Micrografias dos grânulos dos amidos nativos e submetidos ao TTBU por 4 h observados em microscópio eletrônico de varredura.	33
Figura 8: Difractogramas de raios-X dos amidos nativos e submetidos ao TTBU por 4, 8 e 16 h e suas respectivas cristalinidades relativas.	35
Figura 9: Perfil viscoamilográfico dos amidos nativos e submetidos ao TTBU por 2, 4, 8 e 16 h.	38
Figura 10: Perfis endotérmicos observados por DSC dos amidos nativos submetidos ao TTBU por 2, 4, 8 e 16 h.....	42
Figura 12: Módulo de armazenamento (G') e de dissipação (G'') na faixa de frequência de 4 a 1000 Rad/s de géis de amidos nativos e tratados por 4 h.	55
Figura 13: Módulo de armazenamento (G') e de dissipação (G'') na faixa de frequência de 4 a 1000 Rad/s de géis de amidos nativos e tratados por 4 h submetidos ao estresse de acidez..	56
Figura 14: Módulo de armazenamento (G') e de dissipação (G'') na faixa de frequência de 4 a 1000 Rad/s de géis de amido nativos e tratados por 4 h submetidos ao estresse de esterilização.	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química dos amidos nativos.....	29
Tabela 2: Afinidade por iodo e teor de amilose aparente dos amidos nativos.	30
Tabela 3: Distribuição do comprimento de cadeias ramificadas das amilopectinas dos amidos nativos.	31
Tabela 4: Propriedades de pasta dos amidos nativos e submetidos ao TTBU por 2, 4, 8 e 16 h.	37
Tabela 5: Propriedades térmicas de gelatinização dos amidos nativos e submetidos ao TTBU por 2, 4, 8 e 16 h.....	41
Tabela 6: Propriedades térmicas dos amidos nativos e submetidos ao TTBU por 2, 4, 8 e 16 h retrogradados.	43
Tabela 7: Índice de absorção em água e solubilidade em água dos amidos nativos e submetidos ao TTBU por 2, 4, 8 e 16 h.....	44
Tabela 8: Poder de inchamento e solubilidade dos amidos nativos e submetidos ao TTBU por 2, 4, 8 e 16 h.	46
Tabela 9: Propriedades de pasta dos amidos nativos e submetidos ao TTBU por 4 h em solução acidificada.	47
Tabela 10: Transparência dos géis dos amidos nativos e tratados hidrotermicamente por 4 h, submetidos ou não ao estresse de acidez ou esterilização.	48
Tabela 11: Sinérese de pastas dos amidos nativos e tratados hidrotermicamente por 4 h, submetidos ou não ao estresse de acidez ou esterilização.	49
Tabela 12: Parâmetros estimados da equação da Lei da Potência para os géis de amidos nativos e tratados hidrotermicamente por 4 h, submetidos ou não ao estresse de acidez ou esterilização.	51

SUMÁRIO

RESUMO	I
LISTA DE TABELAS.....	V
SUMÁRIO.....	VI
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVO	3
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 ESTRUTURA GRANULAR DO AMIDO.....	4
3.2 PROPRIEDADES DO AMIDO.....	8
3.2.1 <i>Gelatinização e retrogradação do amido</i>	8
3.2.2 <i>Propriedades de pasta</i>	9
3.2.3 <i>Propriedades térmicas</i>	10
3.2.4 <i>Poder de inchamento e solubilidade</i>	11
3.3 REOLOGIA	11
3.4 FONTES DE AMIDOS TROPICAIS	12
3.4.1 <i>Amido de mandioca</i>	12
3.4.2 <i>Amido de araruta</i>	13
3.4.3 <i>Amido de mandioquinha-Salsa</i>	14
3.5 TRATAMENTO TÉRMICO COM BAIXA UMIDADE (TTBU).....	14
4 MATERIAL E MÉTODOS	17
4.1 MATERIAL	17
4.2 MÉTODOS.....	17
4.2.1 <i>Isolamento dos amidos</i>	17
4.2.2 <i>Tratamento térmico com baixa umidade (TTBU)</i>	19
4.2.3 <i>Caracterização dos amidos</i>	19
4.2.3.1 <i>Composição química dos amidos nativos</i>	20
4.2.3.2 <i>Afinidade por iodo e teor de amilose aparente dos amidos nativos</i>	20
4.2.3.3 <i>Distribuição dos comprimentos de cadeias ramificadas da amilopectina dos amidos nativos</i>	20
4.2.3.3.1 <i>Desramificação dos amidos</i>	21
4.2.3.3.2 <i>Cromatografia de troca aniônica de alta eficiência com detecção de pulso amperométrico (HPAEC-PAD)</i>	21
4.2.3.4 <i>Morfologia dos grânulos dos amidos nativos e tratados hidrotermicamente por 4 h</i>	22
4.2.3.5 <i>Difração de raios-X e cristalinidade relativa dos amidos nativos e tratados hidrotermicamente por 4, 8 e 16 h</i>	22
4.2.3.6 <i>Propriedades de pasta</i>	22
4.2.3.7 <i>Propriedades térmicas</i>	23
4.2.3.8 <i>Índice de absorção em água (IAA) e de solubilidade em água (ISA)</i>	24
4.2.3.9 <i>Poder de inchamento (PI) e solubilidade (S)</i>	24

4.3 PREPARAÇÃO DE GÉIS E CONDIÇÕES DE ESTRESSE DE ACIDEZ E ESTERILIZAÇÃO	25
4.3.1 <i>Transparência</i>	26
4.3.2 <i>Sinérese</i>	26
4.4 ENSAIOS REOLÓGICOS	26
4.4.1 <i>Ensaio estacionários</i>	26
4.4.2 <i>Ensaio oscilatórios</i>	27
4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA	28
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
5.1 ISOLAMENTO DOS AMIDOS.....	29
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS AMIDOS.....	29
5.2.1 <i>Composição química dos amidos nativos</i>	29
5.2.2 <i>Afinidade por iodo e teor de amilose aparente dos amidos nativos</i>	30
5.2.3 <i>Distribuição dos comprimentos de cadeias ramificadas da amilopectina dos amidos nativos</i>	31
5.2.4 <i>Morfologia dos grânulos dos amidos nativos e tratados hidrotermicamente por 4 h</i>	33
5.2.5 <i>Difração de raio-X e cristalinidade relativa dos amidos nativos e tratados hidrotermicamente</i>	34
5.2.6 <i>Propriedades de pasta</i>	37
5.2.7 <i>Propriedades térmicas</i>	40
5.2.8 <i>Índice de absorção em água (IAA) e solubilidade em água (ISA)</i>	44
5.2.9 <i>Poder de inchamento (PI) e solubilidade (S)</i>	45
5.3 EFEITO DAS CONDIÇÕES DE ESTRESSE (ACIDEZ E ESTERILIZAÇÃO) SOBRE AS PROPRIEDADES DE PASTA, TRANSPARÊNCIA, SINÉRESE E CARACTERÍSTICAS REOLÓGICAS DOS GÉIS DE AMIDO	46
5.3.1 <i>Propriedades de pasta</i>	46
5.3.2 <i>Transparência de géis</i>	47
5.3.3 <i>Sinérese</i>	49
5.3.4 <i>Ensaio reológicos</i>	50
5.3.4.1 <i>Ensaio estacionários</i>	50
5.3.4.2 <i>Ensaio oscilatórios</i>	54
6 CONCLUSÃO	59
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61

1 INTRODUÇÃO

Na indústria alimentícia, o amido quando usado como ingrediente agrega valor calórico, melhora as propriedades funcionais em sistemas alimentícios e desempenha funções importantes no controle das características de um grande número de alimentos processados. Dependendo de suas características físico-químicas o amido pode, entre outras funções, facilitar o processamento, fornecer textura, servir como espessante, e fornecer sólidos em suspensão aos alimentos.

As propriedades de amidos nativos nem sempre satisfazem as necessidades das indústrias, que buscam amidos com propriedades específicas principalmente para resistir a tratamentos estressantes que deterioram a estrutura do gel de amido: ação do calor intenso (hidrólise do gel de amido e diminuição da viscosidade), baixas temperaturas (que ocasionam sinérese nos produtos), condições de acidez alta (desnaturação da estrutura do gel de amido) e fortes tensões mecânicas (corte, homogeneização, etc.).

A produção de amidos modificados é uma alternativa utilizada para superar uma ou mais limitações dos amidos nativos e assim aumentar a utilidade deste polímero nas aplicações industriais. A estrutura química do amido pode ser alterada por métodos químicos, físicos, enzimáticos ou pela combinação de um ou mais métodos, com a formação de produtos com propriedades físico-químicas diferentes daquelas do amido nativo.

Existe uma grande vantagem no uso de modificações físicas sobre as químicas, além de não serem limitados pela legislação quanto às quantidades utilizadas por serem considerados como ingredientes.

O tratamento térmico com baixa umidade (TTBU) modifica as características funcionais e estruturais do amido, o que lhe proporciona maior estabilidade a algumas dessas condições de estresse durante o processamento industrial.

Amidos de mandioca, araruta e mandioquinha-salsa apresentam características físico-químicas interessantes para sua aplicação em alimentos (alta viscosidade a quente, baixa temperatura de gelatinização, transparência de pasta e boa digestibilidade), porém também apresentam fragilidade das pastas frente a altas temperaturas, cisalhamento e variações de pH. Nesse sentido, este trabalho visou analisar o efeito do TTBU sobre as propriedades físico-química e reológicas de amidos isolados da

mandioca (*Manihot esculenta*), araruta (*Maranta arundinacea*) e mandioquinha-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*) e seu comportamento frente a condições de estresse de acidez e esterilização.

2 OBJETIVO

Investigar a influência do tratamento térmico com baixa umidade (TTBU) sobre as características físico-químicas e reológicas dos amidos extraídos das raízes tuberosas de mandioca (*Manihot esculenta*), araruta (*Maranta arundinacea*) e mandioquinha-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*), e o comportamento de seus géis quando submetidos a condições de estresse de acidez ou esterilização.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✖ Caracterizar os amidos nativos de mandioca (*Manihot esculenta*), araruta (*Maranta arundinacea*) e mandioquinha-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*);
- ✖ Investigar o efeito do TTBU em diferentes tempos (2, 4, 8 e 16 h) sobre as propriedades físico-químicas dos três diferentes amidos;
- ✖ Avaliar a influencia do TTBU sobre transparência, sinérese e características reológicas dos géis de amidos submetidos ou não a condições de estresse de acidez ou esterilização.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ESTRUTURA GRANULAR DO AMIDO

Principal fonte de carboidratos na dieta humana o amido fornece de 70 a 80 % das calorias necessárias ao ser humano. Depositado sob a forma de grânulos nos órgãos de reserva das plantas superiores, como é o caso dos grãos em cereais (milho, arroz, trigo) e de tubérculos e raízes tuberosas (batata, mandioca, mandioquinha-salsa, araruta), pode ser extraído e utilizado para diversos fins (LEONEL; CEREDA, 2002).

O amido é um polissacarídeo constituído apenas de resíduos de α -D-glicose. Esse homopolímero é formado por dois componentes, amilose e amilopectina (Figura 1). A amilose é um polímero essencialmente linear, formado por unidades de α -(1-4)-D-glicose, com grau de polimerização (GP) na faixa de 500 a 6000 unidades de glicose, apresentando poucas ligações α -(1-6) nos pontos de ramificação. A amilopectina, molécula altamente ramificada é formada por cadeias lineares de α -(1-4)-D-glicose, com 5 a 6 % de ligações α -(1-6) nos pontos de ramificação (JACOBS; DELCOUR, 1998; TESTER, 1997).

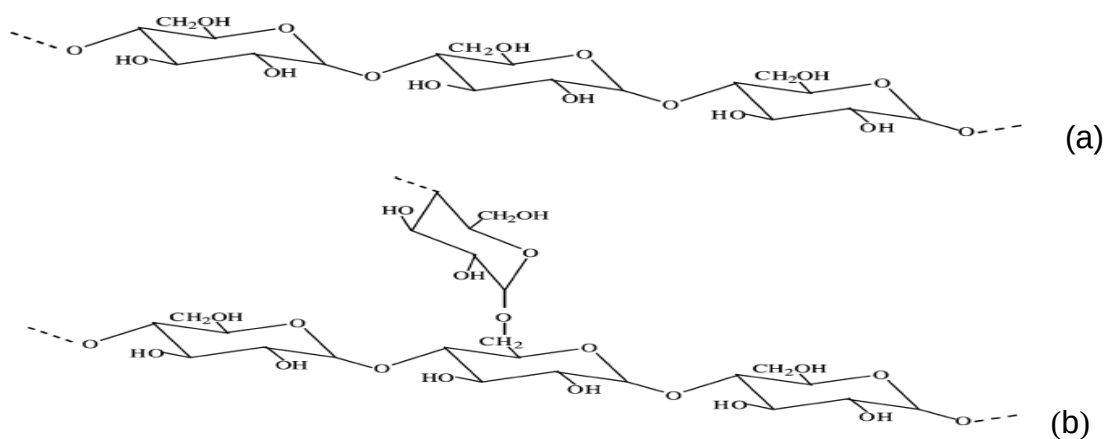


Figura 1: Estrutura parcial das cadeias de amido. (a) amilose, (b) amilopectina. Fonte: Muralikrishna e Nirmala (2005).

Acredita-se que nos grânulos de amido existam algumas moléculas de amilose estritamente lineares e outras com algumas ramificações. As ramificações seriam separadas por grandes distâncias, permitindo às moléculas agirem como se fossem essencialmente lineares, não alterando significativamente o comportamento das cadeias de amilose em solução em relação às cadeias lineares (BULÉON et al. 1998).

A molécula de amilose se apresenta na forma helicoidal, cujo interior da hélice é lipofílico contendo predominantemente átomos de hidrogênio, enquanto as hidroxilas permanecem na parte externa da mesma. Esses átomos de hidrogênio podem ser substituídos por moléculas de ácidos graxos formando um complexo amilose-lipídeo (Figura 2). A presença desses complexos nos grânulos de amido afeta suas propriedades tecnológicas, protege os ácidos graxos insaturados da oxidação, assim como torna a amilose menos suscetível à hidrólise por α -amilase (IMBERTY; CHANZY; PÉREZ, 1988; TESTER, 1997).

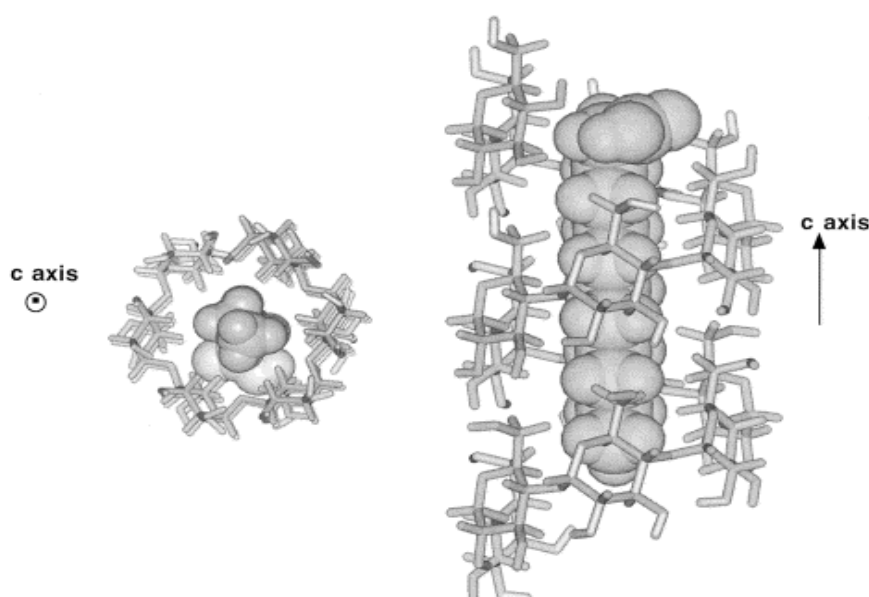


Figura 2: Modelo molecular do complexo amilose-lipídeo, mostrando a inclusão da região alifática no interior da única hélice da amilose. Fonte: Buléon et al. (1998).

O teor de amilose presente nos grânulos de amido pode ser determinado pela aplicação de métodos colorimétricos com adição de iodo, I_2 . As hélices de amilose se ligam às moléculas de iodo formando o complexo amilose – iodo, o que resulta numa cor azul intensa produzida devido ao receptor-doador de interação entre a água e os elétrons dos iodetos (IMBERTY; CHANZY; PÉREZ, 1988).

A amilose é considerada amorfa nos grânulos de amidos normais, no entanto em amidos com alto teor de amilose, esse polímero apresenta o potencial de se empacotar em duplas hélices, formando uma estrutura cristalina (TESTER, 1997).

As moléculas de amilopectina consistem de uma cadeia principal C, que carrega a única extremidade redutora desse polissacarídeo, e numerosas ramificações

denominadas cadeias A e B (Figura 3 A). As cadeias mais periféricas, que não carregam nenhuma ramificação, são chamadas de cadeias A. As cadeias B são ramificadas, apresentando uma ou mais cadeias A ou B ligadas a elas (TESTER, 1997).

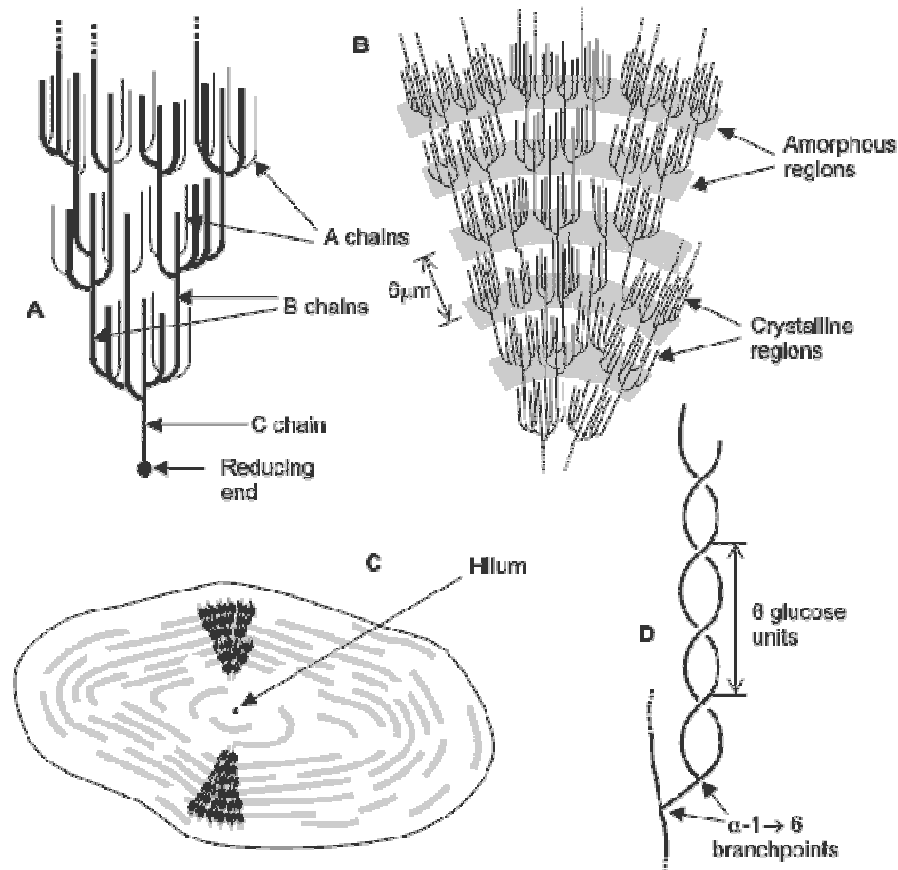


Figura 3: Amilopectina e o grânulo de amido. (A) amilopectina com a cadeia principal C, extremidade redutora e cadeias ramificadas A e B; (B) organização estrutural das regiões cristalinas e amorfas da amilopectina formando camadas concêntricas; (C) orientação das moléculas de amilopectina em camadas sucessivas ao redor do hilo, formação dos anéis de crescimento; (D) estrutura de dupla hélice que dá origem ao grau de cristalinidade. Fonte: Coultate (2009).

A amilopectina se orienta radialmente no grânulo de amido e à medida que a planta sintetiza as moléculas de amilose e amilopectina, estas se depositam em camadas sucessivas ao redor de um ponto central, chamado hilo, formando um grânulo compacto (Figura 3 B). Os anéis de crescimento podem ser observados nos amidos utilizando microscopia, e compreendem camadas amorfas, relativamente largas e concêntricas, intercaladas com camadas mais ou menos densas, contendo lamelas alternadas de material cristalino e amorfo (TESTER, 1997).

A organização estrutural dos anéis de crescimento afeta o comportamento

do amido nativo ou modificado, por corresponderem a regiões alternadas de alto e baixo índice de refração, densidade, cristalinidade e resistência a ácidos e a enzimas (FRANCO et al., 2001).

De acordo com a cristalinidade, os grânulos de amidos são classificados como tipos A e B, sendo resultado dos diferentes tipos de empacotamento que ocorrem nas zonas cristalinas da amilopectina (Figura 4). Esses dois polimorfismos diferem entre si pelo empacotamento das duplas hélices e pelo teor de água no interior da estrutura. Quando os grânulos de amido apresentam uma mistura dos tipos A e B eles são classificados como tipo C, podendo ser classificados em tipo C_A ou C_B conforme sua semelhança com os tipos A ou B. O tipo da formação cristalina dos grânulos de amido é influenciado principalmente pelo comprimento das cadeias da amilopectina, pela sua composição química e origem botânica do amido (TESTER; KARKALAS; QI, 2004; HOOVER, 2001; GALLANT; BOUCHET; BALDWIN, 1997).

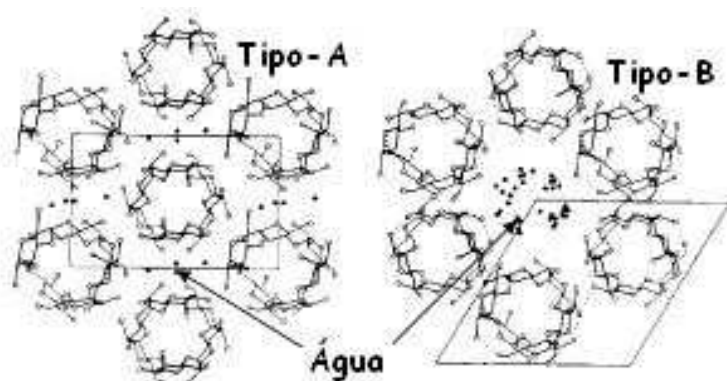


Figura 4: Tipo A e B de empacotamento cristalino das duplas hélices de amilose e quantidade de água. Fonte: Tester, Karkalas e Qi (2004).

O amido com cristalinidade do tipo A possui em torno de três a seis unidades de D-glicose na célula unitária, com um empacotamento mais fechado. A estrutura do tipo B possuiu duas unidades de D-glicose na célula unitária e adota uma organização mais aberta entre as macromoléculas, com uma coluna de água presente entre o arranjo das duplas hélices. O tipo C adota uma cristalinidade intermediária entre os tipos A e B, podendo ser encontrado em alguns tubérculos tropicais e legumes como a ervilha (GALLANT; BOUCHET; BALDWIN, 1997).

Há também a cristalinidade do tipo V, que pode ser observada após a gelatinização do grânulo de amido, quando as hélices simples de amilose co-cristalizam

com compostos como iodo, dimetilsulfóxido (DMSO), alcoóis ou ácidos graxos. Apesar de tais compostos serem necessários para a formação da estrutura tipo V, eles não estão sistematicamente incluídos na hélice de amilose. Diferentemente dos tipos A e B, o tipo V pode existir na forma anidra (V_a) e hidratada (V_h). No tipo V_h , a forma mais comum, é obtida pela complexação de amilose com lipídios, a parte alifática do lipídio está incluída no interior da hélice de amilose, enquanto que o grupo polar permanece fora da hélice por ser muito volumoso (BULÉON et al., 1998).

3.2 PROPRIEDADES DO AMIDO

3.2.1 Gelatinização e retrogradação do amido

Quando uma suspensão de amido em água é aquecida a temperaturas superiores à sua temperatura de gelatinização um processo irreversível ocorre. Esse processo, denominado de gelatinização, ocorre em três etapas: inicialmente o grânulo sofre hidratação a temperatura ambiente, com absorção de água na faixa de 10 a 20 % de seu peso; sob aquecimento, o grânulo absorve uma quantidade maior de água e incha rapidamente, sua aparência muda e as moléculas mais solúveis de amilose tendem a sair do grânulo; e finalmente o grânulo se rompe devido à total dispersão das suas macromoléculas e componentes (JACOBS; DELCOUR, 1998; RAO et al., 1997).

A gelatinização ocorre em torno de uma faixa de temperatura, pois os grânulos não perdem sua polarização simultaneamente. A temperatura em que se iniciam essas alterações é chamada de temperatura inicial, e a temperatura onde se encontram a maioria dos grânulos gelatinizados é a final, sendo que essa faixa de temperatura varia conforme a fonte botânica, tamanho dos grânulos, quantidade de água no meio, do pH da solução e da presença de sais (FRANCO et al., 2001; JANE, 1993).

Após a gelatinização, com o resfriamento e armazenamento do gel, ocorre o processo de retrogradação, tendência das moléculas de amilose e amilopectina se reorganizarem e formarem uma nova estrutura cristalina, que foi perdida durante a gelatinização (LAWAL, 2005; KEETELS; OOSTERGETEL; VLIET, 1996; BOTHAM et al., 1995).

O processo de retrogradação ocorre mais rapidamente nas moléculas de amilose devido à sua estrutura linear, no entanto, é dependente da quantidade das cadeias

de amilopectina, que devido às ramificações, torna o processo mais lento. Após dias ou semanas de armazenamento, a associação de cadeias do grânulo resulta na formação de uma estrutura reticulada (KEETELS; OOSTERGETEL; VLIET, 1996; BOTHAM et al., 1995).

Na prática, a primeira indicação da retrogradação consiste no aumento da firmeza do gel (BOTHAM et al., 1995), dependente além da concentração e da massa molar da amilose, da temperatura de armazenamento e da presença de outros agentes químicos na dispersão.

Como consequência do processo de interação entre as cadeias do grânulo de amido, ocorre à expulsão da água absorvida durante a gelatinização, fenômeno denominado sinérese, o qual pode ser considerado um problema sob o ponto de vista tecnológico, pois causa deterioração na qualidade do produto (LAWAL, 2005; KEETELS; OOSTERGETEL; VLIET, 1996; BOTHAM et al., 1995).

3.2.2 Propriedades de pasta

Grânulos de amidos nativos contêm altos teores de amilopectina que compõe a região cristalina. Quando o amido é aquecido em suspensões aquosas, a água penetra na região amorfa, formada principalmente por amilose, causando um inchamento, e a região cristalina é desestabilizada pelas forças causadas por este inchamento, resultando na fusão dos cristais e perda simultânea de birrefringência (DONOVAN; LORENZ; KULP, 1983).

O comportamento de pastas dos amidos em sistemas aquosos depende das características físicas e químicas dos grânulos de amido: tamanho médio e distribuição de tamanho dos grânulos, teor de amilose, razão entre amilose e amilopectina, distribuição de tamanho das cadeias ramificadas da amilopectina e teor de lipídeos e fósforo. A amilopectina favorece o inchamento dos grânulos de amido devido a sua estrutura ramificada, enquanto a amilose o reduz em função de sua estrutura linear (YOO et al., 2009; SINGH et al., 2003; JANE et al., 1999).

A viscosidade da pasta do amido é determinada pelo grau de inchamento dos grânulos e pela resistência desses grânulos à dissolução pelo calor ou fragmentação pela agitação mecânica. Há amidos com alto poder de inchamento como os de batata, de mandioca e os cerosos (amidos compostos apenas por amilopectina). Os grânulos desses

amidos incham muito quando cozidos em água e as forças que mantêm sua estrutura se tornam frágeis frente à agitação mecânica, o que é revelado pela instabilidade ao cozimento. Amidos ricos em amilose, por outro lado, apresentam grânulos com inchamento limitado. Devido à rigidez interna das moléculas lineares fortemente associadas, os grânulos desses amidos não incham o suficiente para formar pastas viscosas quando cozidas em água sob condições normais (SCHOCH; MAYWALD, 1968 apud FRANCO et al., 2001).

Pastas obtidas de amidos de batata ou de mandioca geralmente permanecem mais claras (menos opacas) e, embora ao resfriarem apresentem um grau de viscosidade não chegam a formar géis opacos, ao contrário das pastas obtidas de amidos de milho, trigo ou arroz, que contêm teores relativamente elevados de amilose e se tornam opacas e formam géis durante o resfriamento (WURZBURG, 1986 apud SILVA et al., 2006).

3.2.3 Propriedades térmicas

As propriedades térmicas são determinadas por calorímetro diferencial de varredura (DSC) que estuda as transições de fase dos amidos, detectando o fluxo de calor associado com as transições de ordem e desordem, dando a medida quantitativa da gelatinização (DONOVAN; LORENZ; KULP, 1983).

A estrutura do grânulo de amido pode ser relacionada com as mudanças estruturais que ocorrem durante a gelatinização. O início do inchamento do grânulo promove mudanças estruturais que podem ser relacionadas com o início da formação do pico da endoterma no DSC. Nessa fase a região amorfa incha devido à absorção de água e os cristais começam a fundir. Num ponto mais avançado do inchamento, ocorre a solubilização e lixiviação da amilose, o que contribui parcialmente para o aumento da viscosidade da dispersão de amido (GALLANT; BOUCHET; BALDWIN, 1997).

As temperaturas de gelatinização são influenciadas por vários fatores, tais como, distribuição do comprimento de cadeias ramificadas da amilopectina, tipo de polimorfismo cristalino, teores de amilose e fósforo, e condições de extração e processamento do amido (SINGH et al., 2003; JANE et al., 1999).

As variações de entalpia apresentam pequenas diferenças entre os amidos, que podem ser atribuídas a diferenças no grau de cristalinidade e ao teor de amilose. Amidos com baixo teor de amilose possuem menos regiões amorfas e mais regiões

cristalinas, portanto, maior energia é necessária para a fusão dos cristais (SINGH et al., 2003).

As entalpias de amidos retrogradados são usualmente 60 a 80 % menores do que entalpias de gelatinização e as temperaturas de transição na retrogradação são 10 a 26 °C menores do que aquelas para gelatinização dos grânulos de amido (YUAN; THOMPSON; BOYER, 1993). Essa redução é consequência de um alinhamento impróprio das cadeias de amilopectina, causando a formação de estruturas cristalinas menos organizadas e menos estáveis após a retrogradação (SRICHUWONG et al., 2005).

3.2.4 Poder de inchamento e solubilidade

A estrutura cristalina do grânulo de amido é rompida quando ocorre à quebra de suas pontes de hidrogênio sob aquecimento em excesso de água. Os grupos hidroxilas das cadeias de amilose e amilopectina ficam expostos e ligam-se às moléculas de água por pontes de hidrogênio, permitindo que o grânulo inche e se solubilize. Este inchamento provoca interações entre as cadeias de amido dentro das regiões amorfa e cristalina, sendo influenciado pela razão entre amilose e amilopectina, massa molar, grau de ramificação das cadeias, por sua conformação e presença de outros compostos (HOOVER, 2001).

3.3 REOLOGIA

Estudos com amido nativo têm mostrado que diferentes fatores, tais como rigidez do grânulo, poder de inchamento, distribuição do tamanho dos grânulos, grau de lixiviação de amilose e condições de processamento do amido têm influência sobre as propriedades reológicas de suspensões de amido e géis (EERLINGEN et al., 1997).

Reologia é a ciência que estuda a deformação e o escoamento de materiais, ou seja, o modo como os materiais respondem à aplicação de uma tensão ou deformação. Nas indústrias de alimentos os dados reológicos são importantes para: determinar a funcionalidade de ingredientes no desenvolvimento de produtos, controle de qualidade, vida de prateleira, avaliação de textura e cálculos de engenharia para dimensionamento de equipamentos. A determinação experimental dos parâmetros reológicos de um determinado fluido ou semi-sólido pode ser feita em equipamentos denominados reômetros, nos quais os ensaios podem acontecer sob cisalhamento estacionário ou oscilatório (STEFFE, 1996).

Ensaios estacionários permitem verificar qual é o tipo de comportamento do material estudado, no caso de géis de amido geralmente apresentam comportamento pseudoplástico, onde a viscosidade aparente diminui conforme o aumento da tensão aplicada. Durante a gelatinização os grânulos de amido sofrem mudanças que afetam suas propriedades reológicas e são dependentes de sua origem botânica, sendo interessante avaliar as propriedades de pasta dos amidos por medidas de viscosidade (JACOBS; DELCOUR, 1998).

Para estudar o comportamento viscoelástico de alimentos, ensaios reológicos sob cisalhamento oscilatório, também chamados de ensaios dinâmicos, são os mais aplicados. Nesses ensaios as amostras são submetidas a uma pequena amplitude de deformação harmônica. Fixando-se a deformação (*strain*) ou a tensão dentro da faixa de viscoelasticidade linear, três tipos de ensaios reológicos dinâmicos podem ser conduzidos: varredura da frequência, determinando-se G' (módulo de armazenamento) e G'' (módulo de dissipação) em função da frequência a uma temperatura fixa, o que foi realizado neste trabalho; varredura de temperatura, no qual G' e G'' são determinados em função da temperatura a uma dada frequência; varredura de tempo, onde a variação de G' e G'' em função do tempo é avaliada a uma temperatura e frequência constantes (RAO, 1999).

As propriedades reológicas de suspensões são determinadas principalmente pela fração de volume ocupada pelas partículas presentes na suspensão e, em menor medida pela fração solúvel. Assim, suspensões e géis de amidos com maior poder de inchamento são mais viscosos e mostram maior G' para uma determinada concentração, ao passo que em maiores concentrações, o sistema é completamente preenchido com partículas de amido inchadas e as propriedades reológicas são determinadas principalmente pela rigidez de partícula dos grânulos inchados (EERLINGEN et al., 1997).

3.4 FONTES DE AMIDOS TROPICAIS

3.4.1 Amido de mandioca

O cultivo da mandioca (*Manihot esculenta*) está associado ao Brasil desde o seu descobrimento e suas raízes tuberosas têm destacada importância na alimentação humana e animal, além de gerar emprego e renda. Sua principal produção está destinada ao consumo *in natura*, à produção de amido, glicose líquida, dextrina e xarope de frutose.

O amido de mandioca é de fácil extração, possui sabor agradável e alta claridade de pasta. Pode ser empregado como ingrediente/ insumo em diversos ramos industriais tais como alimentício, de embalagens, colas, mineração, têxtil, farmacêutica, madeireira e de papel (JYOTHI; SAJEEV; SREEKUMAR, 2010; CARDOSO; SOUZA, 2002).

Os grânulos de amido de mandioca são geralmente arredondados e com extremidades truncadas. Sob a luz polarizada uma cruz bem definida é observada. O diâmetro de seus grânulos varia de 4 a 43 µm e este amido apresenta padrão de raio-X tipo A (MOORTHY, 2002). O teor de amilose pode variar de 17,2 a 29,8 % (VERMEYLEN et al., 2004; NAKAZAWA; WANG, 2003). A temperatura de gelatinização deste amido é próxima dos 60 °C e o mesmo apresenta pasta com sabor suave e clara transparência, além de baixa taxa de retrogradação (FRANCO et al., 2001).

3.4.2 Amido de araruta

A araruta (*Maranta arundinaceae*) é uma planta herbácea, com caule articulado de até 1,20 m de altura, que produz rizomas fusiformes com casca escamosa. A colheita dos rizomas pode ser feita dos 9 aos 12 meses após o plantio, quando as folhas se acham murchas, com coloração parda que posteriormente se torna amarelo-palha e esbranquiçada (MONTEIRO; PERESSIN, 2002).

Esta planta poderia ser uma fonte em potencial de alimentação, pois apresenta alto rendimento dos rizomas entre outras características agrônômicas. Utilizada desde a antiguidade na América do Sul para consumo *in natura* ou para isolamento do amido, é originária de pequenas plantações em países de clima tropical e também nos Estados Unidos, Canadá, Grã-Bretanha e Europa (PÉREZ; LARES, 2005; ERDMAN, 1986).

Devido à grande digestibilidade de seu amido, este rizoma é valorizado como alimento especialmente para lactentes e convalescentes. O amido também pode ser usado em vários produtos de panificação, géis e pastas especiais, estabilizantes de sorvetes, entre outros (JYOTHI; SAJEEV; SREEKUMAR, 2010). Também pode ser usado como ingrediente para preparações de alimentos livres de glúten para pessoas celíacas.

O amido de araruta apresenta forma arredondada e oval, e seus grânulos variam de 5 a 50 µm, com padrão de raio-X tipo A. Temperatura de pasta está acima de 70

°C e o teor de amilose pode variar de 16 a 27 % (MOORTHY, 2002). É um amido que possui baixo teor de amilose, alta massa molecular e baixa tendência a retrogradação, características requeridas para muitos usos em alimentos processados, principalmente em alimentos refrigerados (PERONI; ROCHA, FRANCO, 2006).

3.4.3 Amido de mandioquinha-Salsa

Originária dos Andes, a mandioquinha-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*) é cultivada no Brasil na região Centro-Sul, principalmente em áreas de elevada altitude e clima ameno (SANTOS et al., 2000). É crescente a demanda de mandioquinha-salsa como matéria prima para indústrias alimentícias na forma de sopas, cremes, pré-cozidos, alimentos infantis (papinhas), fritas fatiadas (*chips*) e *purês*. Com o desenvolvimento de produtos minimamente processados e a industrialização do produto, abre-se uma nova oportunidade para sua exportação (MADEIRA; SOUZA, 2002).

Essa raiz tuberosa é considerada um alimento essencialmente energético, rica em carboidratos, dos quais 80 % correspondem a amido e 6 % a açúcares totais. Possui vitaminas do complexo B (tiamina, riboflavina, niacina e piridoxina), vitamina A e minerais (cálcio, magnésio, fósforo e ferro). Seu amido apresenta baixa temperatura de gelatinização, alta viscosidade de pico, baixa tendência à retrogradação e sinérese, o que contribui para sua alta digestibilidade. Devido a esses fatores é especialmente recomendada na alimentação de crianças e pessoas idosas, porém suas pastas de amido para aplicação industrial são suscetíveis ao atrito mecânico e altas temperaturas (ROCHA; DEMIATE; FRANCO, 2008; PEREIRA, 1997).

Os grânulos desse amido são arredondados e irregulares, com diâmetro variando de 7 a 23 µm (SANTACRUZ et al., 2002). Apresentam padrão de raio-X tipo B e teor de amilose aparente variando de 17 a 22 % dependendo da variedade (ROCHA; DEMIATE; FRANCO, 2008). Estudos recentes mostram que este amido apresenta um teor de amilose absoluto baixo, ~ 9 %, com propriedades físico-químicas semelhantes as de amidos cerosos e uma estrutura cristalina peculiar (ROCHA et al., 2011).

3.5 TRATAMENTO TÉRMICO COM BAIXA UMIDADE (TTBU)

Nem sempre os amidos nativos apresentam as propriedades físico-químicas e funcionais adequadas para algumas aplicações específicas, e então necessitam ser

modificados.

Essas modificações podem ser por processos químicos, físicos ou enzimáticos. A visão mais naturalista desenvolvida pelos consumidores tem levado a restrições no uso alimentar de amidos quimicamente modificados, enquanto os amidos modificados por processo físico não são limitados pela legislação quanto às quantidades utilizadas, sendo considerados como ingredientes (CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003).

Dos tratamentos físicos, há dois tratamentos hidrotérmicos que modificam as propriedades físico-químicas do amido sem destruir a estrutura do grânulo, o *annealing* e o tratamento térmico com baixa umidade (TTBU). Ambos envolvem amostras de amido a um nível de umidade e temperatura específica, durante um determinado período de tempo (JACOBS; DELCOUR, 1998).

O *annealing* é realizado em excesso de água ou em teor de água intermediário, em torno de 40 % m/m, durante certo período de tempo, a temperatura superior à de transição vítrea, mas inferior à de gelatinização do amido, permitindo reorganização molecular com a formação de uma estrutura mais organizada (JACOBS; DELCOUR, 1998).

O TTBU é definido como uma alteração física em que os grânulos de amido condicionados a níveis de umidade abaixo de 35 % m/m são submetidos à temperaturas variando de 84 a 120 °C, durante determinado período de tempo (GUNARATNE; HOVER, 2002; JACOBS; DELCOUR, 1998).

Amidos tratados hidrotermicamente geralmente apresentam modificações significativas no padrão de raio-X e sofrem um rearranjo das cadeias de amilose e amilopectina, afetando sua cristalinidade, poder de inchamento, lixiviação da amilose, propriedades de pasta e de gelatinização. Conseqüentemente, esses amidos podem vir a ter características desejáveis como baixa viscosidade, estabilidade de pasta, alta resistência ao calor, a ácidos e à deformação mecânica, podendo ser uma alternativa à modificação química (JYOTHI; SAJEEV; SREEKUMAR, 2010; CHUNG; LIU; HOOVER, 2009; LAWAL, 2005; GUNARATNE; HOOVER, 2002). As alterações nas características físico-químicas dos amidos são dependentes da condição do tratamento, pois a umidade e o tempo de tratamento interferem no grau das alterações causadas nos grânulos de amido (KAWABATA et al., 1994).

Franco, Ciacco e Tavares (1995), submeteram amidos de milho e de

mandioca a quatro níveis de umidade a 100 °C por 16 h. Esses autores observaram que com menor umidade (18 %) ocorreu aumento no grau da cristalinidade dos amidos, o que diminuiu a sua susceptibilidade enzimática devido ao rearranjo mais integrado das moléculas de amido. Já, com maior umidade (27 %) essas interações se romperam o que tornou os grânulos mais acessíveis a hidrólise enzimática resultando em amidos com maior digestibilidade.

Amidos de batata e mandioca submetidos ao TTBU a 30 % de umidade, a 100 °C por 10 h apresentaram alterações como diminuição no poder de inchamento, aumento na temperatura de pasta e diminuição da entalpia, sugerindo que as regiões cristalinas e amorfas do grânulo se reorganizaram, permitindo aos grânulos de amido maior estabilidade e digestibilidade ([GUNARATNE; HOOVER, 2002](#)). Amidos de batata doce, cenoura e gengibre tratados hidrotermicamente a 27 % de umidade, 100 °C por 16 h, também apresentaram alterações nas estruturas cristalinas, deixando-os mais acessíveis a reações enzimáticas (α -amilase e glicoamilase) aumentando a sua digestibilidade ([VIEIRA; SARMENTO, 2008](#)).

[Watcharatewinkul et al. \(2009\)](#) submeteram amostras de amido de cana (variedade Vietnam) ao TTBU a cinco níveis de umidades, 100 °C por 16 h. Esses autores observaram que este tratamento a diferentes níveis de umidade causou alterações nas propriedades de pasta e térmicas, na morfologia do gel e na lixiviação da amilose do grânulo de amido, resultando em um amido com menor viscosidade e retrogradação, e maior estabilidade de pasta, sendo que quanto maior o teor de umidade mais acentuada foi a extensão dessas alterações.

[Chung, Liu e Hoover \(2009\)](#) submeteram amidos de ervilha e lentilha ao *anealing* e ao TTBU, e observaram que para os amidos submetidos ao TTBU foi necessário maiores temperaturas para gelatinização, apresentando-se mais estáveis a altas temperaturas do que os amidos submetidos ao *anealing*.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

Raízes tuberosas frescas de mandioca (*Manihot esculenta*) da variedade Fécula Branca, produzidas na região de Ribeirão Preto/SP, de araruta (*Maranta arundinacea*) da variedade comum na região de Belo Horizonte/MG e de mandioquinha-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*) da variedade Amarela de Senador Amaral, produzidas na cidade de Tapiraí/SP, foram utilizadas neste trabalho. As três diferentes raízes tuberosas foram adquiridas de uma única safra em quantidade suficiente para obter a quantidade de amido necessária à realização de todo o trabalho.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Isolamento dos amidos

Os amidos de mandioca, araruta e mandioquinha-salsa foram isolados a partir de moagem úmida de acordo com [Peroni, Rocha e Franco \(2006\)](#), com modificações.

As raízes tuberosas foram lavadas em água corrente, descascadas, cortadas em cubos e trituradas com água destilada (1:2 v/v) em liquidificador industrial durante 3 min, 1 min, e 15 s, respectivamente para mandioca, araruta e mandioquinha-salsa. A temperatura da água destilada utilizada para extração foi de aproximadamente 10 °C.

A mistura foi filtrada em peneiras com malha de 0,177 mm e de 0,074 mm. O bagaço retido nas peneiras foi reprocessado com água destilada (1:1 v/v) por 1 min, 30 s e 10 s, respectivamente para mandioca, araruta e mandioquinha-salsa, e filtrado novamente nas mesmas peneiras. O bagaço foi descartado e a suspensão resultante foi mantida por 12 h em câmara refrigerada a 4 °C para decantação do amido.

O amido foi recuperado por sifonação e seco em estufa com circulação de ar a 38 °C por 8 h. A Figura 5 apresenta o fluxograma de extração dos amidos.

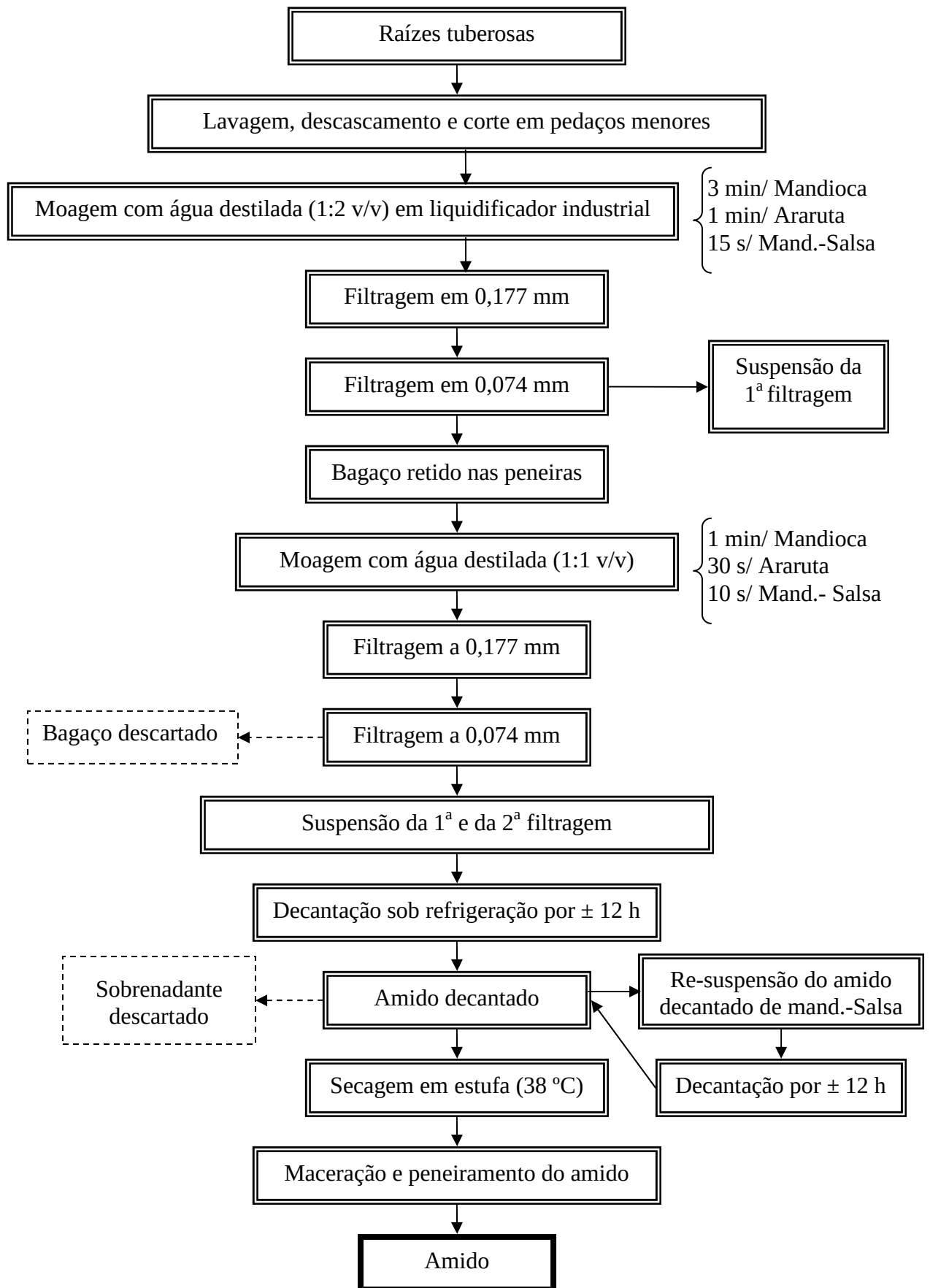


Figura 5: Fluxograma do processo de extração dos amidos.

4.2.2 Tratamento térmico com baixa umidade (TTBU)

Os amidos foram tratados hidrotermicamente de acordo com [Chung, Liu e Hoover \(2009\)](#), com modificações. A quantidade de água usada para o condicionamento das amostras a 28 % de umidade foi calculada de acordo com a *Equação 1*. A água destilada foi adicionada aos amidos com conta-gotas e misturada em batedeira em baixa velocidade. Os amidos foram armazenados em sacos plásticos mantidos sob refrigeração a 4 °C por 24 h para equilíbrio da umidade.

$$Ma = \left[\left(\frac{100 - U_i}{100 - U_f} \right) - 1 \right] * M \quad (1)$$

Onde:

Ma (g) = quantidade de água a ser adicionada

U_i (%) = umidade inicial da amostra

U_f (%) = umidade final desejada da amostra

M (g) = massa de amostra

As amostras de amido com 28 % de umidade foram colocadas em placas de Petri, as quais foram vedadas e incubadas em estufa a 100 °C por 2, 4, 8 e 16 h. Após este período, os amidos foram retirados das placas, espalhados em forma de alumínio para secagem em estufa com circulação forçada de ar a 40 °C até atingirem umidade próxima a 12 %. Após secagem, os amidos foram macerados e peneirados em peneira com diâmetro de 0,297 mm.

As amostras de amidos nativos e tratados termicamente foram analisadas quanto à cristalinidade, propriedades de pasta, propriedades térmicas, índice de absorção e solubilidade em água a 30 °C e poder de inchamento e solubilidade em água a 95 °C. As análises morfológicas, de transparência e sinérese dos géis e os ensaios reológicos foram realizados com os amidos nativos e aqueles tratados por 4 h, por ter sido este tempo em que as modificações apresentadas nas propriedades térmicas e de pasta já se mostraram consolidadas.

4.2.3 Caracterização dos amidos

4.2.3.1 Composição química dos amidos nativos

A composição química dos amidos nativos (umidade, proteínas, lipídeos e cinzas) foi determinada de acordo com os [Approved Methods of Cereal Chemists \(AACC, 2000\)](#). O teor de fósforo foi determinado de acordo com o método espectrofotométrico de [Smith e Caruso \(1964\)](#). O teor de carboidratos foi determinado por diferença. Todas as determinações foram realizadas em triplicata.

4.2.3.2 Afinidade por iodo e teor de amilose aparente dos amidos nativos

Os amidos nativos foram previamente desengordurados conforme descrito por [Franco et al. \(2002\)](#), com modificações. Amostras de 0,5 g de amido foram dispersas em 25 mL de DMSO 90 %, mantidas em banho de água fervente sob agitação por 1 h e posteriormente agitadas por mais 16 h a temperatura ambiente. Aproximadamente 75 mL de etanol absoluto foram adicionados à suspensão para precipitação do amido, que foi recuperado por centrifugação a 4000 *g* por 10 min. Os amidos desengordurados foram novamente dispersos em etanol absoluto, recuperados por filtração a vácuo e seco em estufa com circulação forçada de ar a 38 °C por 24 h.

A afinidade por iodo dos amidos nativos e desengordurados foi determinada, em triplicata, usando um titulador potenciométrico automático (716 SM Titrino, Metrohm, Herisau, Suíça) de acordo com o método de [Schoch \(1964\)](#) e o teor de amilose aparente foi calculado segundo a *Equação 2* de acordo com [Kasemsuwan et al. \(1995\)](#).

$$AMap = 100 * AIa / 20\% \quad (2)$$

Onde:

AMap = teor de amilose aparente

AIa = afinidade por iodo do amido

20 % = afinidade por iodo da amilose pura ([TAKEDA; HIZUKURI, 1987](#))

4.2.3.3 Distribuição dos comprimentos de cadeias ramificadas da amilopectina dos amidos nativos

4.2.3.3.1 Desramificação dos amidos

Os amidos nativos foram desramificados utilizando isoamilase (EC 3.2.1.68) obtida de *Pseudomonas* sp., da marca *Megazyme International Ireland Ltd.* (Wicklow, Irlanda), seguindo o procedimento de [Wong e Jane \(1995\)](#), com modificações. Amostras de 0,5 g de amido foram dispersas em 25 mL de DMSO 90 % e agitadas em banho de água fervente por 1 h e depois por mais 16 h a temperatura ambiente. Uma alíquota de 0,5 mL da dispersão dos amidos foi misturada a 2 mL de etanol absoluto e o amido precipitado foi recuperado por centrifugação a 12000 *g* por 10 min. O amido desengordurado foi suspenso em 1,8 mL de água ultra pura (18 MΩ.cm) e mantido em banho de água fervente por 30 min com agitação. Após resfriamento, 0,2 mL de tampão acetato 0,1 M pH 3,5, 6 µL de solução de azida de sódio 10 % (m/v) e 3 µL de isoamilase (Megazyme, 3U), foram adicionados e a mistura foi incubada a 40 °C por 16 h sob agitação de 100 rpm. Após este período, o pH foi ajustado para 6,5 a 7,0 com NaOH 1 M e a mistura colocada em banho de água fervente por 15 min para inativação da enzima. Imediatamente antes da injeção no cromatógrafo as amostras foram filtradas em membranas de teflon de 0,22 µm.

4.2.3.3.2 Cromatografia de troca aniônica de alta eficiência com detecção de pulso amperométrico (HPAEC-PAD)

A distribuição do comprimento de cadeia das amilopectinas foi analisada usando um sistema HPAEC-PAD (ICS 3000, *Dionex Corporation*, EUA) equipado com amostrador automático AS40.

Alíquotas de 20 µL dos amidos nativos desramificados preparados de acordo com o método descrito no item 4.2.3.3.1, foram automaticamente injetadas no sistema HPAEC-PAD constituído por uma coluna de troca aniônica CarboPac PA-100 (250x4 mm) em combinação com uma guarda-coluna CarboPac PA-100. De acordo com [Campanha \(2010\)](#), a forma de onda empregada foi *standard quadruple* com os seguintes potenciais de pulso e durações: $E_1 = 0,10 \text{ V}$ ($t_1 = 0,40 \text{ s}$); $E_2 = -2,00 \text{ V}$ ($t_2 = 0,02 \text{ s}$); $E_3 = 0,60 \text{ V}$ ($t_3 = 0,01 \text{ s}$); $E_4 = -0,10 \text{ V}$ ($t_4 = 0,06 \text{ s}$); a fase móvel utilizada para a separação foi constituída pelo eluente A (150 mM NaOH) e eluente B (500 mM acetato de sódio e 150 mM NaOH) com fluxo de 0,8 mL/min e temperatura de 40 °C. Os eluentes foram preparados com água deionizada ultra pura (18 MΩ.cm) e degaseificados com N₂. O

gradiente ótimo encontrado foi: 0 a 15 min, gradiente linear de 28 a 40 % de eluente B; e 15 a 95 min, gradiente linear terminando com 72 % de eluente B. Uma mistura de maltodextrinas (com GP de 1 a 7), contendo diferentes concentrações (31, 42, 23, 42, 39, 33 e 48 µg/mL de G1, G2, G3, G4, G5, G6 e G7, respectivamente), foi usada para identificação da série homóloga de comprimento de cadeias. Os dados foram coletados e analisados utilizando-se o *software Chromeleon*, versão 6.8 (*Dionex Corporation*, EUA).

4.2.3.4 Morfologia dos grânulos dos amidos nativos e tratados hidrotermicamente por 4 h

Amostras dos amidos nativos e tratados hidrotermicamente por 4 h, previamente desidratados com etanol, foram colocadas sobre fita adesiva de carbono dupla face aderida a um disco metálico, submetidas à aplicação de uma camada de 20 nm de ouro e observadas em microscópio eletrônico de varredura (DSM 960-ZEISS, Oberkochen, Alemanha) operando a uma aceleração de voltagem de 20 Kv. Imagens com aumento de 1000x foram obtidas.

4.2.3.5 Difração de raios-X e cristalinidade relativa dos amidos nativos e tratados hidrotermicamente por 4, 8 e 16 h

As umidades dos amidos nativos e tratados hidrotermicamente por 4, 8 e 16 h foram equilibradas em dessecador contendo solução de BaCl₂ saturada (25 °C, a_w = 0,9) durante 10 dias. Os padrões de difração de raios-X foram determinados utilizando-se uma unidade RINT2000 *Wide Angle Goniometer*, com radiação de Cu, linha K, L = 1,542 Å. A velocidade de varredura foi de 1° por min e as condições de uso foram de 50 Kv e 100 mA. A cristalinidade relativa foi quantitativamente estimada baseada na relação entre a área dos picos e a área total dos difractogramas seguindo método de [Nara e Komiya \(1983\)](#) utilizando o *software* Origin versão 7.5 (Microcal Inc., EUA).

4.2.3.6 Propriedades de pasta

As propriedades de pasta dos amidos nativos e tratados hidrotermicamente por 2, 4, 8 e 16 h foram determinadas usando-se um rápido viscoanalisador RVA-4 (*Newport Scientific*, Austrália) seguindo metodologia descrita por [Franco et al. \(2002\)](#),

com modificações. Suspensões de amido a 10 % m/m em água destilada num total de 27,5 g foram colocadas em recipientes de alumínio próprios do equipamento, as quais foram acopladas ao RVA. Para avaliar o efeito do estresse de acidificação sobre as propriedades de pastas dos amidos nativos e tratados por 4 h, a água utilizada na análise foi substituída por uma solução de ácido ascórbico com pH de 3,5.

A análise iniciou-se a 50 °C durante 1 min; após este tempo a suspensão foi aquecida a uma taxa de 6 °C/min até atingir 95 °C e permaneceu nesta temperatura por 5 min; então foi resfriada até 50 °C também a 6 °C/min e permaneceu até o final da análise nesta temperatura, sendo necessários 23 min para se completar a análise. Durante todo o experimento as suspensões foram agitadas a 160 rpm. As análises foram realizadas em duplicata e o programa *Termoclines for Windows* foi utilizado para o processamento dos dados. Os parâmetros das propriedades de pasta avaliados foram: temperatura de pasta, viscosidades de pico, de quebra, final e a tendência a retrogradação.

4.2.3.7 Propriedades térmicas

Temperaturas de gelatinização, mudanças de entalpia e razões de retrogradação dos amidos nativos e modificados foram determinadas utilizando-se um calorímetro diferencial de varredura, DSC (*Pyris 1, Perkin Elmer*, EUA) de acordo com [Franco et al. \(2002\)](#), com modificações.

Amostras de amido de 3 mg (base seca) foram pesadas em pequenos recipientes de alumínio próprios do equipamento (cadinhos), misturadas com água deionizada (9 µL) e seladas em prensa universal (*Perkin Elmer*, EUA). Os cadinhos selados foram mantidos a temperatura ambiente por 24 h para equilíbrio da umidade e aquecidas a uma razão de 5 °C/min de 25 a 100 °C. Um cadinho vazio foi usado como referência. Após a corrida das amostras em DSC, os mesmos foram mantidos sob refrigeração a 4 °C por 14 dias, e analisados novamente nas mesmas condições para determinação das propriedades térmicas dos amidos retrogradados. As análises foram realizadas em triplicata. As temperaturas de gelatinização (inicial, de pico e final) e a variação de entalpia (ΔH) dos amidos nativos e tratados hidrotermicamente por diferentes tempos foram determinadas utilizando-se o *software Pyris 1 (Perkin Elmer, EUA)*. A taxa de retrogradação foi calculada conforme *Equação 3*.

$$\%R = \left(\frac{\Delta H_{ret}}{\Delta H_{gel}} \right) * 100 \quad (3)$$

Onde:

$\%R$ = taxa de retrogradação

ΔH_{ret} (J/ g) = variação de entalpia de retrogradação determinada após 14 dias

ΔH_{gel} (J/ g) = variação de entalpia de gelatinização

4.2.3.8 Índice de absorção em água (IAA) e de solubilidade em água (ISA)

A capacidade de absorção e de solubilidade em água dos amidos nativos e tratados hidrotermicamente por diferentes tempos foram determinadas de acordo com o método de [Linko et. al. \(1980\)](#), com modificações.

Em tubos de centrifuga previamente pesados, foram colocados 2,5 g de amido (base seca) e 30 mL de água destilada. Os tubos foram colocados em banho de água a 30 °C durante 30 min sob leve agitação. A seguir, as amostras foram centrifugadas a 3000 g por 15 min. Uma alíquota de 10 mL do sobrenadante, em duplicata, foi seca em estufa de circulação de ar a 105 °C até massa constante. O amido precipitado foi recuperado e pesado. As análises foram realizadas em triplicata.

Os IAA e ISA foram determinados a partir das *Equações 4 e 5*, respectivamente:

$$IAA(g / g) = \frac{mp}{ma} \quad (4)$$

$$ISA(\%) = \left(\frac{ms}{ma} \right) * 300 \quad (5)$$

Onde:

mp (g) = massa do amido precipitado

ms (g) = massa do sobrenadante seco

ma (g) = massa da amostra em base seca

4.2.3.9 Poder de inchamento (PI) e solubilidade (S)

O poder de inchamento e solubilidade dos amidos nativos e tratados

hidrotermicamente por diferentes tempos foram determinados a 95 °C de acordo com o método de [Schoch \(1964\)](#), com modificações.

Amostras de 0,2 g (base úmida) dos amidos foram suspensas em um volume total de 20 mL de água considerando a água presente na amostra. Essas suspensões, em tubos de centrífuga, foram aquecidas em banho de água a uma temperatura constante de 95 °C sob leve agitação por 30 min. O gel formado foi centrifugado a 3000 *g* por 15 min. Uma alíquota de 5 mL do sobrenadante, em duplicata, foi seca em estufa com circulação de ar a 105 °C até massa constante. O gel precipitado foi pesado. As análises foram realizadas em triplicata.

O PI e a solubilidade foram calculados de acordo com as *Equações 6 e 7*, respectivamente:

$$PI = \frac{(mgel * 100)}{ma * (100 - \%Solúveis)} \quad (6)$$

$$\%Solúveis = \left(\frac{ms}{ma} \right) * 400 \quad (7)$$

Onde:

ms (g) = massa do sobrenadante seco

mgel (g) = massa do gel

ma (g) = massa da amostra em base seca

4.3 PREPARAÇÃO DE GÉIS E CONDIÇÕES DE ESTRESSE DE ACIDEZ E ESTERILIZAÇÃO

Os géis dos amidos nativos e tratados hidrotermicamente por 4 h foram preparados a partir de suspensões com 5 % m/v de amido. As suspensões foram aquecidas em banho de água fervente a 100 °C por 30 min, sendo agitadas constantemente nos primeiros 5 min e posteriormente a cada 5 min. Os géis foram resfriados em temperatura ambiente.

Para o estresse de acidez o pH das suspensões foi reduzido para 3,5 com solução 1M de ácido ascórbico, antes do aquecimento ([GUERREIRO; MENEGUELLI, 2009](#)).

Para o estresse de esterilização os géis após resfriamento foram

autoclavados a 121 °C por 1 h.

Os géis de amidos nativos e tratados hidrotermicamente por 4 h, submetidos ou não às condições de estresse de acidez ou esterilização, após resfriamento a temperatura ambiente, foram armazenados por 0, 10, 20 e 30 dias a 4 °C e analisados quanto à transparência e sinérese.

4.3.1 Transparência

A transparência dos géis foi determinada pela medida do percentual de transmitância (T %) a 650 nm, em duplicata, de acordo com [Craig et al. \(1989\)](#).

4.3.2 Sinérese

A sinérese foi determinada a partir da centrifugação dos géis a 2000 *g* por 10 min, em duplicata, como descrito por [Hood e Seifried \(1974\)](#). O líquido liberado foi pesado e expresso em porcentagem do peso total da amostra (g/100).

4.4 ENSAIOS REOLÓGICOS

Os ensaios reológicos foram conduzidos usando um reômetro modelo AR 2000EX (TA Instruments, New Castle, USA), com geometria de placas paralelas serrilhadas de 40 mm de diâmetro, com espaçamento (*gap*) fixo de 800 µm, em duplicata.

Amostras de 2,0 mL de géis de amido (0 dia de armazenamento) preparados como descritos no item 4.3. foram utilizadas, sendo inseridas no reômetro com auxílio de uma pipeta automática.

Para os ensaios reológicos, os géis de amido de mandioca foram preparados a partir de suspensões com 3 % m/v de amido, devido às características do próprio gel e as limitações do reômetro utilizado. Os resultados foram analisados pelo *software Rheology Advantage*.

4.4.1 Ensaios estacionários

Os ensaios reológicos estacionários foram realizados com a determinação de curvas de escoamento compostas por duas rampas contínuas e consecutivas de

varredura de taxa de deformação entre 1 e 1000 s⁻¹, seguindo com uma rampa ascendente e uma rampa descendente, a 25 °C. O ajuste matemático foi realizado com os dados da rampa descendente, utilizando o modelo de Ostwald-de-Waele (Lei da Potência) (*Equação 8*).

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad (8)$$

Onde:

τ (Pa) = tensão de cisalhamento

K (Pa.sⁿ) = índice de consistência

$\dot{\gamma}$ (s⁻¹) = taxa de deformação

n = índice de comportamento

Sendo a viscosidade aparente entendida como a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, obtiveram-se as curvas de viscosidades aparentes dos géis estudados de acordo com a *Equação 9*.

$$\begin{aligned} \mu_{ap} &= \tau / \dot{\gamma} \\ \mu_{ap} &= K \dot{\gamma}^n / \dot{\gamma} \\ \mu_{ap} &= K \dot{\gamma}^{(n-1)} \end{aligned} \quad (9)$$

Onde:

μ_{ap} (Pa.s) = viscosidade aparente

4.4.2 Ensaios oscilatórios

Os ensaios reológicos oscilatórios foram realizados determinando-se, inicialmente, o intervalo de resposta linear para cada gel de amido nativo, o que foi feito através de uma varredura de deformação em frequência constante e igual a 1 Hz. A partir desses ensaios definiu-se que a máxima deformação que poderia ser usada para garantir o comportamento de viscoelasticidade linear era de deformação (γ) igual a 0,2. Então, as varreduras de frequência foram realizadas no intervalo de 6,28 a 628,3 Rad/s (1 Hz a 100 Hz), com γ igual a 0,2, obtendo-se os valores de G' e G'' .

4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados das análises, compostas por duplicatas ou triplicatas, foram analisados por meio de análise de variância (ANOVA) e as médias dos resultados foram comparadas pelo Teste Tukey ($p \leq 0,05$), utilizando-se o programa *Statistica* 7.0 (STAT SOFT, 2007).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ISOLAMENTO DOS AMIDOS

Os amidos obtidos apresentaram-se como pós brancos sem qualquer impureza aparente.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS AMIDOS

5.2.1 Composição química dos amidos nativos

A composição química dos amidos é dependente da fonte botânica e também do processo de extração do amido. A pureza dos amidos relaciona-se com baixos teores dos seus constituintes menores, em que baixos teores de lipídeos e cinzas e ausência de proteína aderida ao grânulo são desejáveis.

Todas as amostras dos amidos apresentaram pequenas porcentagens destes constituintes ($< 1\%$), indicando eficiência do processo de extração dos amidos em laboratório. A composição química dos amidos nativos das três diferentes fontes botânicas está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química¹ dos amidos nativos^a.

Teor (%)	Amidos		
	Mandioca	Araruta	Mandioquinha-salsa
Carboidratos totais*	99,37	99,45	99,77
Lipídeos	0,06 (0,02) ^a	0,08 (0,01) ^a	0,07 (0,01) ^a
Proteínas	0,21 (0,04) ^a	0,21 (0,02) ^a	0,04 (0,01) ^b
Cinzas	0,36 (0,02) ^a	0,27 (0,02) ^b	0,13 (0,01) ^c
Fósforo	0,015 (0,001) ^b	0,024 (0,004) ^a	0,019 (0,002) ^{ab}

¹ Média de três determinações, com o respectivo desvio-padrão apresentado entre parênteses.

^a Valores seguidos pela mesma letra na mesma linha não diferem significativamente pelo Teste de Tykey ($p \leq 0,05$).

* Determinado por diferença.

Dentre os constituintes menores, as frações de lipídeos e fósforo são as mais importantes, pois influenciam as propriedades funcionais dos amidos.

O teor de lipídios dos três amidos estudados esteve bem abaixo de 1 %, e não variou entre os três amidos, estando próximos aos relatados na literatura (CAVALLINI; FRANCO, 2010; ROCHA; CARNEIRO; FRANCO, 2010; FERRARI,

LEONEL; SARMENTO, 2005).

O fósforo pode ser encontrado nos amidos em três formas principais: monoéster-fosfato, lisofosfolipídeos e fosfatos inorgânicos. Em tubérculos e raízes tuberosas, o fósforo é encontrado principalmente na forma de monoéster-fosfato ligado covalentemente ao amido, aumentando a claridade de pasta e a viscosidade do amido (SINGH et al., 2003; HOOVER, 2001; KASEMSUWAN; JANE, 1996).

O teor de fósforo foi maior para o amido de araruta seguido pelos amidos de mandioquinha-salsa e mandioca, respectivamente. Os valores encontrados para os amidos de araruta e mandioca foram maiores dos que os encontrados na literatura (PERONI; ROCHA; FRANCO, 2006; KASEMSUWAN; JANE, 1996) e o teor encontrado no amido de mandioquinha-salsa apresentou valor intermediário àqueles relatados por Rocha, Demiate e Franco (2008). Essas variações podem estar relacionadas às diferentes variedades das plantas como também com a composição do solo e condições de cultivo.

5.2.2 Afinidade por iodo e teor de amilose aparente dos amidos nativos

A afinidade por iodo e o teor de amilose aparente dos amidos nativos estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Afinidade por iodo¹ e teor de amilose aparente¹ dos amidos nativos^a.

Amidos	Afinidade por Iodo do amido (%)	Teor de Amilose ^b Aparente (%)
Mandioca	4,13 (0,02) ^a	20,63
Araruta	4,62 (0,01) ^a	23,12
Mand.-salsa	3,68 (0,03) ^b	18,42

¹ Média de três determinações, com o respectivo desvio-padrão apresentado entre parênteses.

^a Valores seguidos pela mesma letra na mesma coluna não diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

^b Afinidade por iodo da amilose pura foi considerada 20 % (TAKEDA; HIZUKURI, 1987).

O amido de araruta mostrou o maior teor de amilose aparente, enquanto o amido de mandioquinha-salsa mostrou o menor. Estudos com diferentes amidos de raízes tuberosas observaram valores semelhantes aos encontrados neste trabalho (ROCHA; CARNEIRO; FRANCO, 2010; ROCHA; DEMIATE; FRANCO, 2008; PERONI; ROCHA; FRANCO, 2006).

Como o TTBU não provoca degradação das moléculas de amido com a quebra das ligações covalentes, e nem sua lixiviação, mudanças no teor de amilose aparente dos amidos tratados hidrotermicamente não era esperado, e por isso essas determinações não foram realizadas. Lawal (2005) sugeriu que em amidos de cereais, o

teor de amilose aparente de amidos submetidos ao TTBU poderia diminuir em função do tratamento facilitar a interação das moléculas de lipídeos com as hélices de amilose, favorecendo a formação do complexo amilose-lipídeo. Como os amidos estudados neste trabalho apresentaram valores insignificantes de lipídeos (< 0,08 %), o teor de amilose não se alterou.

5.2.3 Distribuição dos comprimentos de cadeias ramificadas da amilopectina dos amidos nativos

As distribuições normalizadas do comprimento de cadeias laterais resultantes da desramificação dos amidos nativos estão apresentadas na Figura 6 e os resultados resumidos na Tabela 3.

Tabela 3: Distribuição do comprimento de cadeias ramificadas das amilopectinas dos amidos nativos.

Amidos	Comprimento de cadeia (%)				GP*	Maior GP* detectado
	GP* 6 - 12	GP* 13 - 24	GP* 25 - 36	GP* ≥ 37		
Mandioca	30,2	45,6	13,8	10,4	19,8	77
Araruta	25,8	50,5	14,1	9,6	20,0	79
Mand.-salsa	31,0	44,3	13,1	11,6	20,0	79

*GP: Grau de polimerização

O amido de araruta apresentou menores proporções de cadeias curtas (25,8 %) e longas (9,6 %), enquanto o amido de mandioquinha-salsa mostrou a maior porcentagem de cadeias ramificadas longas.

Os amidos estudados apresentaram distribuição bimodal e dois picos foram observados. O primeiro pico para os amidos de mandioca e mandioquinha-salsa ocorreu no GP 11 e para o amido de araruta no GP 9. O segundo pico ocorreu no GP 42 para o amido de mandioca e mandioquinha-salsa e no GP 38 para o amido de araruta.

As distribuições de comprimento de cadeias ramificadas das amilopectinas dos amidos de mandioca e mandioquinha-salsa mostraram um ombro entre o GP 17 e 21, que foi mais intenso para o amido de mandioquinha-salsa. Esses ombros indicam uma estrutura cristalina defeituosa desses amidos. Isso ocorre porque para esses amidos podem estar presentes nas regiões cristalinas cadeias com GP < 10 que são incapazes de formar duplas hélice resultando em falhas na estrutura do grânulo como sugerido por [Jane et al. \(1999\)](#) e confirmado por [Rocha et al. \(2011\)](#) para esses dois amidos. O amido de araruta não apresentou qualquer ombro em sua distribuição, indicando que possui uma estrutura

cristalina mais perfeita.

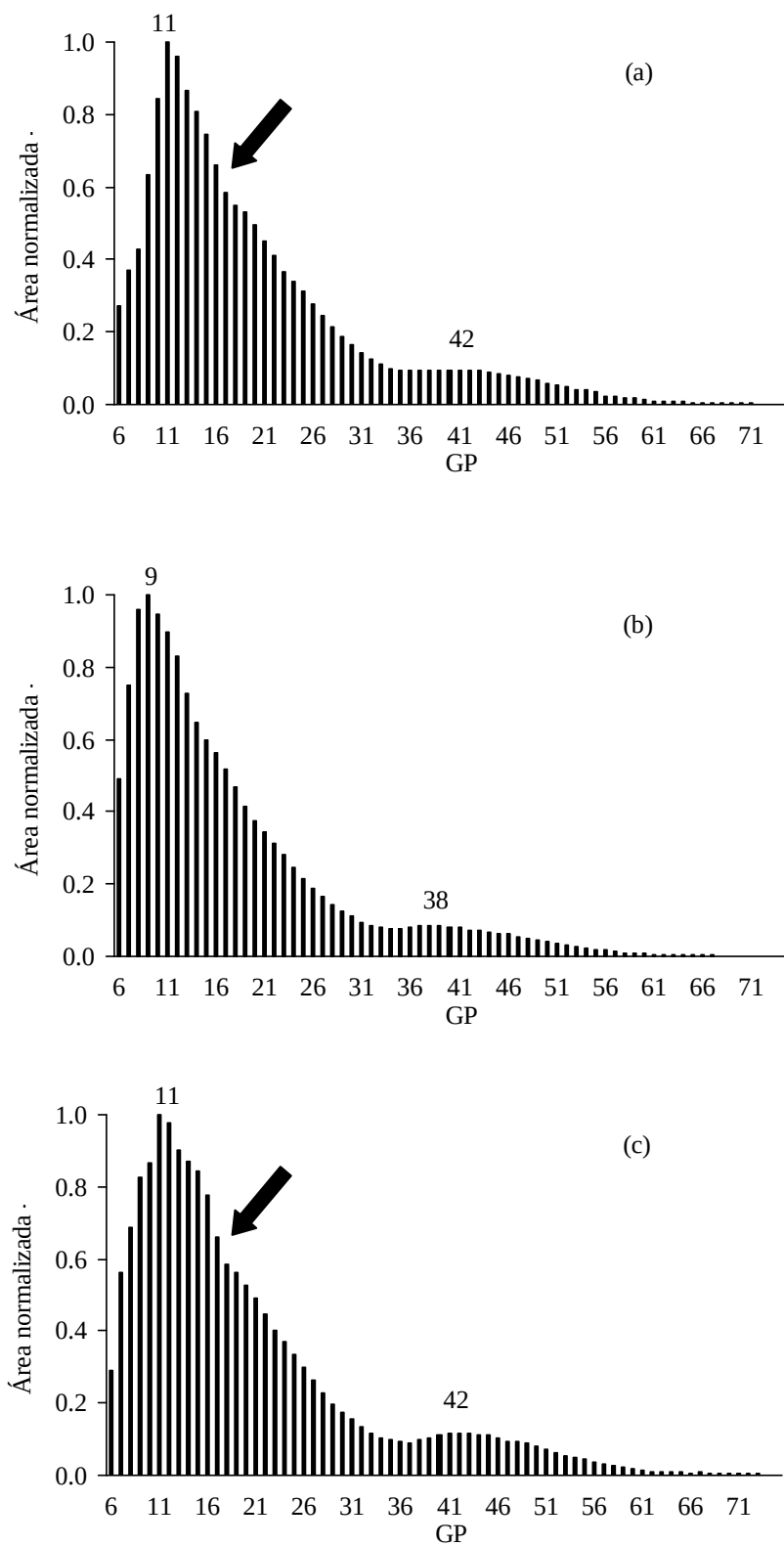


Figura 6: Distribuição do comprimento de cadeias ramificadas das amilopectinas dos amidos nativos desramificados por isoamilase. Amido de: (a) mandioca, (b) araruta, (c) mandioquinha-salsa.

5.2.4 Morfologia dos grânulos dos amidos nativos e tratados hidrotermicamente por 4 h

As micrografias dos grânulos dos amidos de diferentes fontes botânicas, nativos e tratados hidrotermicamente por 4 h estão apresentadas na Figura 7.

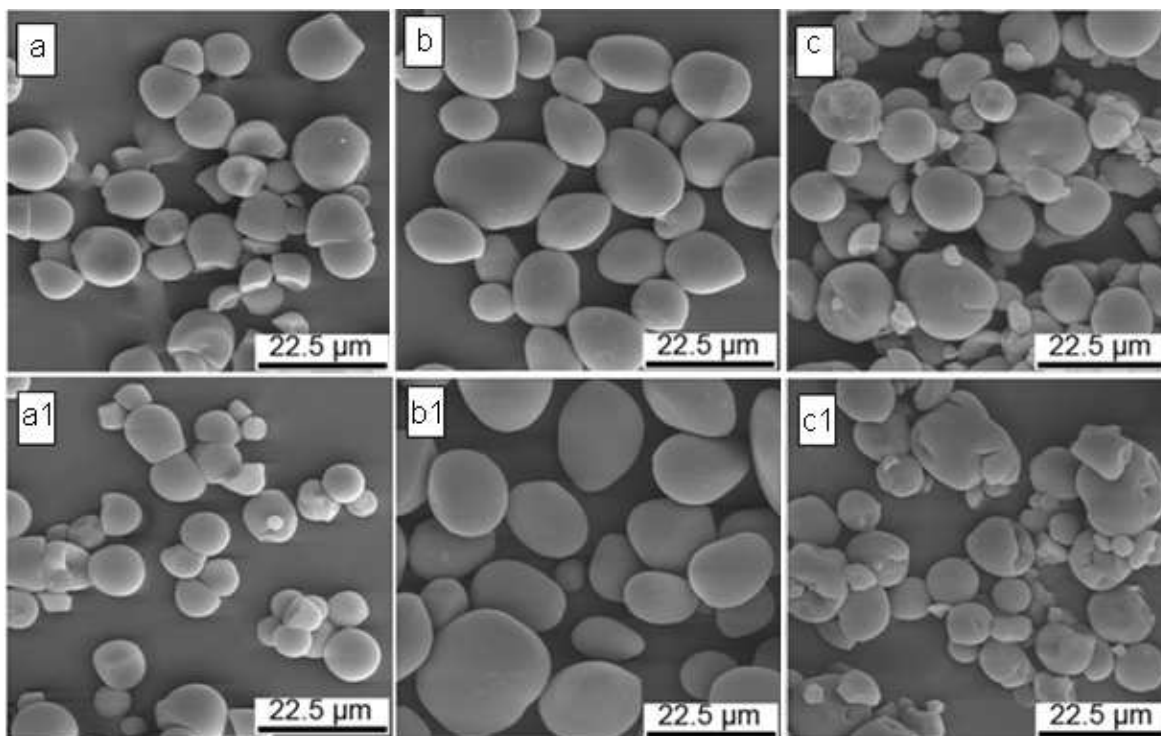


Figura 7: Micrografias dos grânulos dos amidos nativos e submetidos ao TTBU por 4 h observados em microscópio eletrônico de varredura. Amido: Nativo: (a) mandioca, (b) Araruta, (c) mandioquinha-salsa; TTBU 4 h: (a1) mandioca, (b1) araruta, (c1) mandioquinha-salsa.

Os grânulos de amido de mandioca apresentaram formatos circulares com alguns grânulos apresentando extremidades côncavo-convexas e superfície predominantemente lisa. O amido nativo de araruta apresentou grânulos maiores quando comparado com os outros dois amidos estudados, de formatos circulares e ovalados com superfície lisa. [Peroni, Rocha e Franco \(2006\)](#) também observaram imagens de amidos nativos de mandioca e araruta semelhantes aos relatados neste trabalho.

O amido de mandioquinha-salsa nativo apresentou grânulos com tamanhos grandes e pequenos. Os de maior diâmetro apresentaram formatos circulares, com superfícies lisas. Alguns grânulos apresentaram orifícios ou fendas na sua superfície. Os grânulos de menor diâmetro apresentaram formatos mais poliédricos ou poligonais com superfícies lisas. [Rocha, Demiate e Franco \(2008\)](#) e [Viera e Sarmiento \(2008\)](#) também observaram imagens semelhantes.

Não foi possível observar nos três diferentes amidos qualquer diferença na morfologia dos grânulos após o TTBU. [Watcharatewinkul et al. \(2009\)](#), [Vieira e Sarmento \(2008\)](#) e [Franco, Ciacco e Tavares \(1995\)](#) também não observaram diferenças na morfologia de grânulos de amidos de cana, mandioquinha-salsa e milho, respectivamente, após o TTBU.

5.2.5 Difração de raio-X e cristalinidade relativa dos amidos nativos e tratados hidrotermicamente

Os difractogramas de raios-X dos amidos nativos e tratados hidrotermicamente por 4, 8 e 16 h e suas respectivas cristalinidades relativas estão apresentados na Figura 8.

O padrão cristalino tipo A é caracterizado por apresentar um pico dubleto em 17° e 18° e um pico singlete em 23° em 2θ , enquanto que o padrão cristalino tipo B é caracterizado por picos singletos em 5,6° e 17° e um dubleto em 22° e 24° em 2θ . O padrão de difração tipo C apresenta uma mistura dos padrões A e B ([BÚLEON et al., 1998](#)).

Observa-se que os difractogramas dos amidos nativos de mandioca e araruta apresentaram um pico bem suave por volta de 5,6° em 2θ , característico do padrão cristalino tipo B, e picos em 17° e 18°, e em 23° em 2θ característicos do tipo A, o que indica que estes amidos apresentavam um padrão cristalino do tipo C_A. [Jyothi, Sajeev e Sreekumar \(2010\)](#) também observaram o mesmo padrão cristalino para esses amidos.

O difractograma do amido nativo de mandioquinha-salsa apresentou picos singletos em 5,6° e em 17° e um dubleto em 22° e 24° em 2θ , o que caracteriza um padrão cristalino tipicamente do tipo B. Esse padrão tipo B também foi observado por [Rocha et al. \(2011\)](#), [Rocha, Carneiro e Franco \(2010\)](#) e por [Santacruz et al. \(2002\)](#).

A cristalinidade relativa, quantitativamente estimada baseada na relação entre a área dos picos e a área total dos difractogramas de acordo com [Nara e Komiya \(1983\)](#), mostrou que a cristalinidade relativa do amido de araruta (36,8 %) foi maior que as encontradas para os amidos de mandioca (35,5 %) e mandioquinha-salsa (32,5 %), respectivamente.

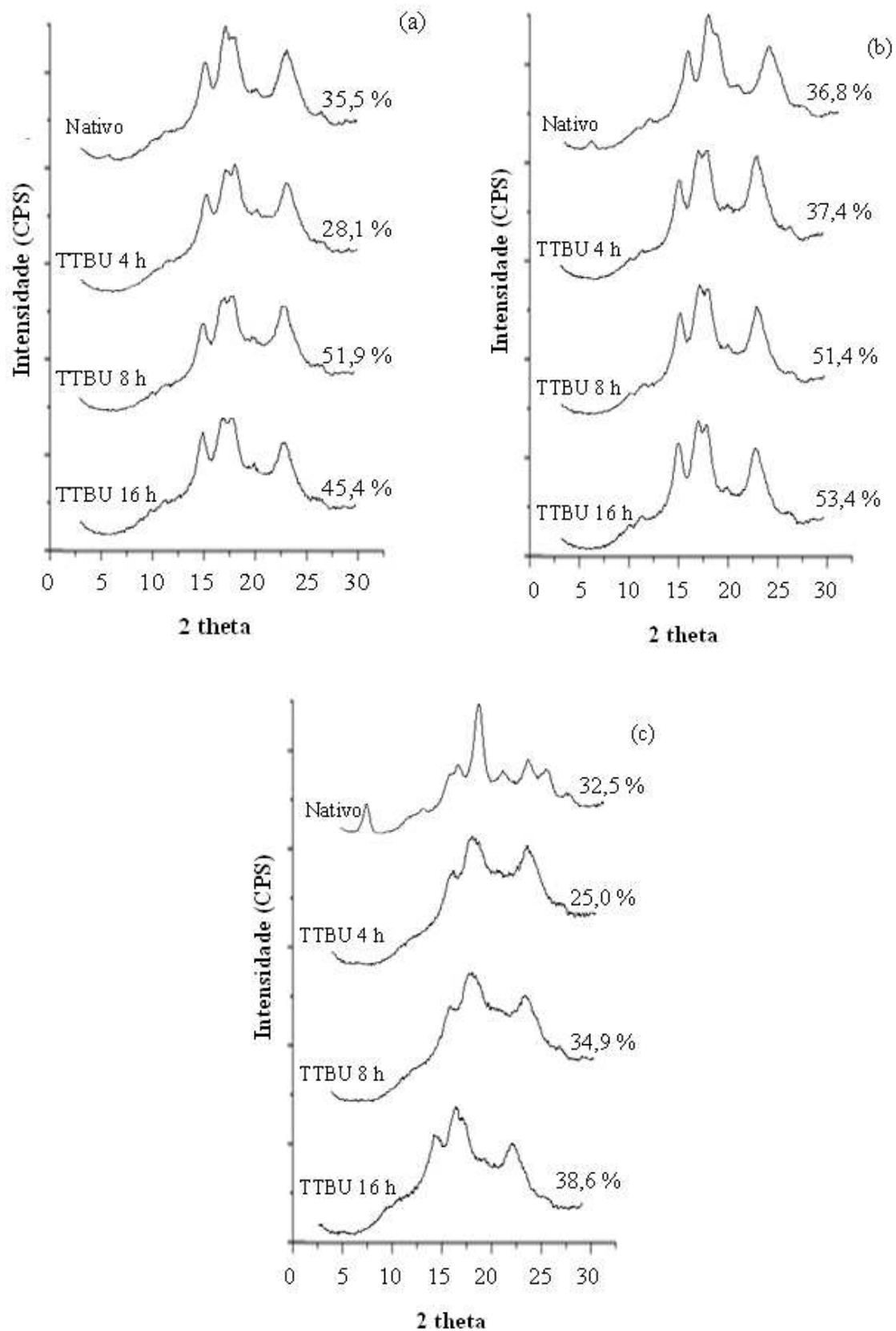


Figura 8: Difratogramas de raios-X dos amidos nativos e submetidos ao TTBU por 4, 8 e 16 h e suas respectivas cristalinidades relativas (%). Amido de: (a) mandioca, (b) araruta, (c) mandioquinha-salsa.

O TTBU modificou o padrão cristalino dos diferentes amidos. Os amidos de mandioca e araruta que originalmente apresentaram padrão cristalino tipo C_A, após o TTBU, mostraram um padrão cristalino tipo A, enquanto que o amido de mandioquinha-salsa que mostrou padrão cristalino tipicamente B passou a apresentar características mais semelhantes ao padrão tipo A. Os picos suaves em torno de 5,6° em 2θ característicos do padrão tipo B visualizados nos difractogramas dos amidos de mandioca e araruta desapareceram, e no difractograma do amido de mandioquinha-salsa o pico singleto em 5,6° desapareceu, o pico em 17° em 2θ transformou-se em um pico dubleto em 17° e 18° em 2θ, e o pico dubleto em 22° e 24° em 2θ passou a ser um pico singleto em 23° em 2θ, sugerindo a transformação do polimorfismo B para o A.

Jyothi, Sajeev e Sreekumar (2010), sugerem que amidos com padrão cristalino do tipo B são mais sensíveis ao tratamento hidrotérmico, podendo ocorrer mudanças no padrão de cristalinidade do amido. Esses autores observaram também que o TTBU causou uma ligeira diminuição nos picos de cristalinidade do amido de mandioca, enquanto que provocou aumento no amido de araruta. Com padrões cristalinos mais semelhantes ao do tipo A, os autores não consideraram que as mudanças observadas foram suficientes para caracterizar mudanças no padrão de raio-X.

Amidos com cristalinidade do tipo A possui em torno de três a seis unidades de D-glicose na célula unitária, com um empacotamento mais compacto. A estrutura do tipo B possui duas unidades de D-glicose na célula unitária e adota uma organização mais aberta entre as macromoléculas, com uma coluna de água presente entre o arranjo das duplas hélices de amilopectina (GALLANT; BOUCHET; BALDWIN, 1997). Assim, principalmente em amidos com padrão cristalino tipo B, o TTBU provoca uma evaporação dessas moléculas de água presente entre o arranjo dessas duplas hélices, e essa desidratação faz com que as cadeias de amilose e amilopectina se movimentem em direção ao canal central, que era ocupado pelas moléculas de água, o que modifica a estrutura cristalina dos grânulos de amido e promove uma reorganização das cadeias de amilose e amilopectina (GUNARATNE; HOOVER, 2002).

Os amidos de mandioca e mandioquinha-salsa mostraram, após 4 h de tratamento, picos menos resolvidos e queda da cristalinidade relativa. Após este tempo, a cristalinidade relativa desses amidos aumentou a medida que o tempo de tratamento aumentou. Ao contrário, o amido de araruta apresentou um aumento progressivo na cristalinidade relativa com o aumento do tempo de tratamento. A queda na cristalinidade

dos amidos de mandioca e mandioquinha-salsa nas primeiras 4 h de tratamento pode estar relacionada aos defeitos apresentados na estrutura cristalina desses amidos, representados pelos ombros observados na Figura 6. A medida que o tempo aumentou, as estruturas dos amidos foram se tornando menos defeituosas, com o rearranjo das cadeias de amido aumentando sua cristalinidade.

5.2.6 Propriedades de pasta

Os valores das temperaturas, viscosidades de pasta e os perfis viscoamilográficos dos amidos nativos e tratados hidrotermicamente por 2, 4, 8 e 16 h, obtidos através do RVA estão apresentados na Tabela 4 e Figura 9, respectivamente.

Tabela 4: Propriedades de pasta¹ dos amidos nativos e submetidos ao TTBU por 2, 4, 8 e 16 h^a.

	Amidos	T. Pasta (°C)	Viscosidades (RVU)			
			Pico	Quebra	Final	Setback*
MANDIOQUINHA-SALSA	Nativo	63,2 (0,1) ^{b G}	278 (2) ^{a A}	189 (3) ^{a A}	169 (1) ^{d F}	80 (1) ^{c C}
	TTBU 2 h	73,7 (0,3) ^{a E}	197 (4) ^{b B}	15 (4) ^{bc D}	311 (2) ^{a A}	129 (6) ^{a A}
	TTBU 4 h	74,7 (0,3) ^{a E}	180 (2) ^{c C}	9 (3) ^{c DEF}	295 (1) ^{b AB}	124 (4) ^{ab AB}
	TTBU 8 h	74,8 (0,3) ^{a E}	183 (5) ^{c C}	13 (1) ^{c DE}	290 (5) ^{b B}	119 (1) ^{ab AB}
	TTBU 16 h	74,4 (0,1) ^{a E}	176 (2) ^{c C}	25 (1) ^{b C}	264 (1) ^{c C}	113 (3) ^{b B}
MANDIOCA	Nativo	71,2 (0,1) ^{c F}	197 (2) ^{a B}	132 (2) ^{a B}	102 (1) ^{d F}	37 (1) ^{d E}
	TTBU 2 h	80,5 (0,7) ^{b D}	105 (2) ^{b D}	-0,4 (1) ^{c G}	225 (7) ^{a D}	120 (6) ^{a AB}
	TTBU 4 h	83,3 (0,3) ^{a C}	103 (1) ^{b DE}	3 (1) ^{bc FG}	212 (1) ^{ab DE}	112 (2) ^{a B}
	TTBU 8 h	83,3 (0,3) ^{a C}	105 (3) ^{b D}	6 (1) ^{b EFG}	193 (5) ^{b E}	92 (3) ^{b C}
	TTBU 16 h	82,7 (0,1) ^{a C}	93 (3) ^{c E}	7 (1) ^{b EF}	142 (2) ^{c G}	58 (6) ^{c D}
MANDIOCA	Nativo	61,6 (0,1) ^{c H}	397 (1) ^{a B}	283 (1) ^{a B}	162 (2) ^{e F}	47 (2) ^{d E}
	TTBU 2 h	93,8 (0,6) ^{ab AB}	212 (2) ^{b D}	-0,7 (1) ^{b G}	328 (4) ^{a D}	116 (3) ^{a AB}
	TTBU 4 h	94,9 (0,1) ^{a A}	181 (2) ^{c DE}	-0,4 (1) ^{b FG}	276 (4) ^{c DE}	94 (2) ^{bc B}
	TTBU 8 h	92,6 (0,6) ^{b B}	161 (2) ^{d D}	-0,5 (1) ^{b EFG}	249 (1) ^{d E}	87 (2) ^{c C}
	TTBU 16 h	94,4 (0,3) ^{a A}	202 (1) ^{b D}	-0,5 (1) ^{b EF}	302 (1) ^{b G}	100 (1) ^{b D}

¹ Média de duas determinações, com o respectivo desvio-padrão apresentado entre parênteses.

^a Valores seguidos pela mesma letra minúscula na mesma coluna para cada amido, e valores seguidos pela mesma letra maiúscula na mesma coluna entre os amidos, não diferem significativamente pelo teste de Tykey ($p \leq 0,05$).

* Setback = tendência a retrogradação.

Os amidos nativos, principalmente os de mandioquinha-salsa e mandioca,

mostraram viscosidades de pico e de quebra bem acentuadas indicando fragilidade dos grânulos a temperaturas mais elevadas e a altas taxas de cisalhamento.

Os amidos nativos apresentaram temperaturas de pastas significativamente diferentes ($p \leq 0,05$) entre si, sendo na ordem crescente o amido de mandioquinha-salsa (61,6 °C) < mandioca (63,2°) < araruta (71,2 °C). O amido de araruta além de apresentar a maior temperatura de pasta, também apresentou as menores viscosidades.

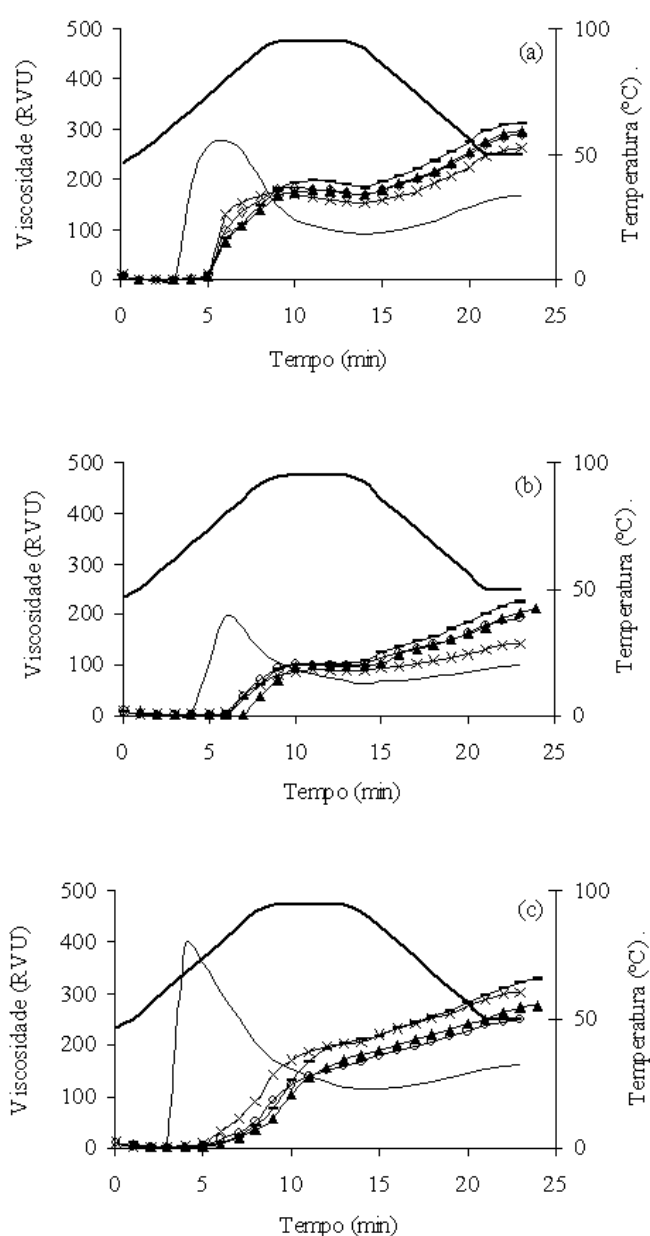


Figura 9: Perfil viscoamilográfico dos amidos nativos e submetidos ao TTBU por 2, 4, 8 e 16 h. Amidos de: (a) mandioca, (b) araruta, (c) mandioquinha-salsa; (—) nativo, (—) TTBU 2 h, (▲) TTBU 4 h, (○) TTBU 8 h, (×) TTBU 16 h.

Esses resultados sugeriram que o amido de araruta, que também apresentou maior teor de amilose (Tabela 2) e maior cristalinidade relativa (Figura 8), possui forças de ligação moleculares mais fortes que aquelas presentes nos amidos de mandioca e mandioquinha-salsa, sendo este último o que apresentou maior instabilidade frente ao aquecimento e ao atrito mecânico. Assim como também foi observado neste trabalho, estudos recentes têm demonstrado que a estrutura cristalina dos grânulos de mandioquinha-salsa apresenta imperfeições, com características estruturais peculiares como baixo teor de amilose, grânulos frágeis e quebradiços, o que o torna menos resistente à gelatinização e mais susceptível a ácidos e enzimas (ROCHA et al., 2011; CAMPANHA, 2010).

Os amidos tratados hidrotêrmicamente apresentaram aumento significativo ($p \leq 0,05$) na temperatura de pasta, na viscosidade final e na tendência a retrogradação, e redução significativa ($p \leq 0,05$) das viscosidades de pico e de quebra.

De um modo geral, os picos de viscosidades ficaram pouco definidos, houve maior demanda de tempo para se alcançar essas viscosidades e, a viscosidade de quebra reduziu a quase zero, indicando que esses amidos se tornaram muito mais estáveis ao calor e ao atrito mecânico. Essas mudanças observadas nas propriedades de pasta dos amidos tratados hidrotêrmicamente ocorreram provavelmente devido a reorganização das cadeias de amilose e amilopectina durante o TTBU (WATCHARATEWINKUL et al., 2009).

A diminuição na viscosidade de pico após o TTBU pode ser explicada pelo fato de que com o tratamento os grânulos passam a inchar menos, não sendo capazes de conferir a mesma viscosidade que os grânulos nativos. Apenas uma quantidade limitada de amilose é lixiviada para o meio aquoso durante a gelatinização e como consequência a viscosidade de pico diminui (EERLINGEN et al., 1997). Como as interações intra e intermoleculares aumentam, maiores temperaturas são necessárias para rompê-las, aumentando as temperaturas de pasta.

Estes resultados sugerem que durante o TTBU ocorreu uma nova reorganização estrutural entre as cadeias do amido, provocando maior interação entre as moléculas de amilose/amilose e/ou amilose/amilopectina formando uma estrutura granular mais densa, que modificou o padrão cristalino de todos os amidos (Figura 8), limitou o inchamento dos grânulos e sua quebra (WATCHARATEWINKUL et al., 2009; VERMEYLEN; GODERIS; DELCOUR, 2006; GUNARATNE; HOOVER, 2002), e lhes conferiu maior estabilidade de pasta frente ao aquecimento e agitação mecânica.

As modificações nos grânulos de amido são dependentes de sua fonte

botânica e das condições do tratamento hidrotérmico ([WATCHARATEWINKUL et al., 2009](#); [LAWAL, 2005](#); [FRANCO; CIACCO; TAVARES, 1995](#); [KAWABATA et al., 1994](#)). O amido de mandioquinha-salsa foi o mais afetado, seguido pelo amido de mandioca e araruta. A estrutura cristalina livre de defeitos e as forças associativas mais fortes presentes no amido de araruta contribuíram para que este fosse o menos afetado pelo TTBU.

De um modo geral, as propriedades de pasta dos amidos tratados por 8 e 16 h foram semelhantes aquelas observadas para os amidos tratados por 4 h, as mudanças nas propriedades de pasta dos amidos foram influenciadas pelo tempo de tratamento até 4 h. Maiores tempos de tratamento não intensificaram as mudanças provocadas pelo TTBU.

5.2.7 Propriedades térmicas

As propriedades térmicas de gelatinização e os perfis endotérmicos dos amidos nativos e tratados hidrotermicamente por diferentes tempos estão apresentados na Tabela 5 e na Figura 10, respectivamente.

As temperaturas iniciais de gelatinização de todos os amidos obtidos pelo DSC foram menores que os apresentados pelo RVA, pois a temperatura de pasta é determinada quando os primeiros acréscimos na viscosidade da pasta de amido são observados, enquanto que no DSC, que é mais sensível, a temperatura inicial de gelatinização é detectada quando ocorre a desorganização dos primeiros grânulos de amido ([JANE et al., 1999](#)).

Os amidos nativos apresentaram um único pico bem definido no perfil endotérmico, como esperado, pois possuem baixos teores de lipídios. O amido de mandioca foi o que apresentou a menor temperatura inicial (T_0) de gelatinização e a menor variação de entalpia (ΔH), enquanto o amido de araruta apresentou as maiores temperaturas de gelatinização (T_0 , T_p e T_f). O amido de mandioquinha-salsa apresentou a menor variação de temperatura (ΔT) e maior ΔH .

As diferenças observadas nas propriedades térmicas dos amidos nativos podem ser atribuídas à interação de fatores tais como: estrutura molecular da amilopectina (tamanho das cadeias e grau de ramificação); composição dos grânulos de amido (razão entre amilose e amilopectina e teor de fósforo); e a arquitetura granular (razão entre a região amorfa e cristalina) ([GUNARATNE; HOOVER, 2002](#)).

Tabela 5: Propriedades térmicas de gelatinização¹ dos amidos nativos e submetidos ao TTBU por 2, 4, 8 e 16 h^a.

	Amidos	T ₀ [*] (°C)	T _p [*] (°C)	T _f [*] (°C)	ΔT (°C)	ΔH [*] (J/g)
M A N D I O C A	Nativo	55,6 (0,2) ^{b F}	61,7 (0,3) ^{c E}	67,5 (0,4) ^{d DE}	11,9	13,5 (0,1) ^{a BC}
	TTBU 2 h	59,2 (0,3) ^{a E}	65,5 (0,4) ^{b D}	75,9 (0,3) ^{c B}	16, 7	8,1 (0,3) ^{b E}
	TTBU 4 h	60,4 (0,5) ^{a E}	66,3 (1,5) ^{b D}	76,3 (0,8) ^{bc B}	15, 9	7,4 (0,2) ^{bc E}
	TTBU 8 h	59,5 (0,1) ^{a E}	65,4 (0,1) ^{b D}	78,1 (0,3) ^{a B}	18,6	8,2 (0,2) ^{b E}
	TTBU 16 h	59,6 (0,3) ^{a E}	70,9 (0,2) ^{a B}	77,8 (0,1) ^{ab B}	18,0	7,2 (0,2) ^{c E}
A R A R U T A	Nativo	62,4 (0,1) ^{d D}	68,8 (0,3) ^{d C}	76,2 (0,1) ^{d B}	13, 8	15,3 (0,2) ^{a AB}
	TTBU 2 h	73,8 (0,5) ^{b B}	79,6 (0,5) ^{b A}	83,2 (0,5) ^{c A}	9, 4	10,7 (0,6) ^{b C}
	TTBU 4 h	75,8 (0,3) ^{a A}	81,0 (0,2) ^{a A}	84,9 (0,3) ^{a A}	9, 1	11,6 (0,5) ^{b CD}
	TTBU 8 h	68,4 (0,4) ^{c C}	80,5 (0,1) ^{ab A}	84,6 (0,1) ^{ab A}	16, 2	11,7 (0,5) ^{ab CD}
	TTBU 16 h	68,6 (0,5) ^{c C}	79,3 (0,2) ^{c A}	83,9 (0,1) ^{bc A}	15,3	11,7 (0,7) ^{ab CD}
M. S A L S A	Nativo	56,7 (0,1) ^{a F}	60,9 (0,1) ^{a EF}	64,6 (0,2) ^{d F}	8, 0	17,2 (0,2) ^{a A}
	TTBU 2 h	52,1 (0,1) ^{b G}	57,5 (0,6) ^{b G}	66,6 (0,2) ^{cd EF}	14, 5	6,2 (0,1) ^{c EF}
	TTBU 4 h	52,8 (0,2) ^{b G}	59,9 (0,5) ^{a EF}	69,6 (0,7) ^{c D}	16, 8	7,7 (0,2) ^{b E}
	TTBU 8 h	50,3 (0,4) ^{c H}	60,3 (0,1) ^{a EF}	77,7 (1,1) ^{a B}	27, 4	5,0 (0,4) ^{d F}
	TTBU 16 h	48,8 (0,2) ^{d I}	59,6 (0,1) ^{a F}	73,0 (1,2) ^{bc}	24, 2	6,3 (0,1) ^{c EF}

¹ Média de três determinações, com o respectivo desvio-padrão apresentado entre parênteses.

^a Valores seguidos pela mesma letra minúscula na mesma coluna para cada amido e valores seguidos pela mesma letra maiúscula na mesma coluna entre os amidos, não diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

^{*} T₀, T_p, T_f = temperatura inicial, de pico e final, respectivamente; ΔT (variação de temperatura) = T_f - T₀; ΔH = variação de entalpia.

O ΔT indica o grau de heterogeneidade dos cristais dentro dos grânulos, enquanto o ΔH reflete a quantidade de duplas hélices que são desfeitas durante a gelatinização (COOKE; GIDLEY, 1992). Desse modo, o alto valor ΔH apresentado pelo amido nativo de mandioquinha-salsa pode ser atribuído a maior quantidade de duplas hélices presentes neste amido, em função da maior proporção de cadeias ramificadas longas (GP ≥ 37) da amilopectina observadas (Tabela 3) (COOKE; GIDLEY, 1992), enquanto sua menor ΔT indica a maior homogeneidade de seus cristais, apesar de sua estrutura cristalina defeituosa. As maiores temperaturas de gelatinização do amido de araruta estão relacionadas às forças moleculares mais fortes presentes neste amido.

O TTBU causou mudanças significativas ($p \leq 0,05$) nos três diferentes amidos. Houve um aumento significativo ($p \leq 0,05$) das temperaturas de gelatinização, independente do tempo de tratamento, principalmente para os amidos de mandioca e araruta. Houve também um alargamento da faixa de temperatura de gelatinização (ΔT) e

após 4 h de tratamento, houve aparecimento de dois picos de transição. O ΔH reduziu para todos os amidos tratados. Esses resultados sugerem que o TTBU ao provocar o rearranjo das moléculas de amido aumentou a interação entre elas e, portanto, maiores temperaturas foram necessárias para o rompimento dos cristais. Por outro lado, a nova estrutura formada apresentou cristais menos homogêneos que se fundiam a diferentes temperaturas, daí os picos observados em muitas amostras. Também durante o tratamento houve rompimento de duplas hélices que não foram refeitas, reduzindo assim o ΔH .

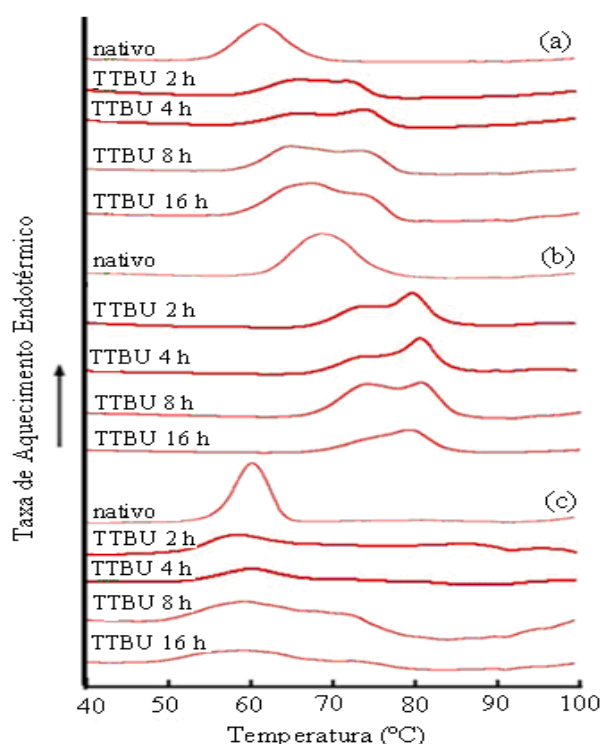


Figura 10: Perfis endotérmicos observados por DSC dos amidos nativos submetidos ao TTBU por 2, 4, 8 e 16 h. Amido de: (a) mandioca, (b) araruta, (c) mandioquinha-salsa.

Como o amido de mandioquinha-salsa se apresenta como um amido mais frágil, as mudanças observadas foram mais significativas para este amido, que logo nas primeiras horas de tratamento sugere que algumas interações das áreas amorfas deste amido podem ter sido desfeitas e uma gelatinização parcial ocorreu provocando redução das temperaturas de gelatinização e queda acentuada da ΔH .

Como foi verificado pelo RVA o tratamento causou aumento das temperaturas de pasta (Tabela 4), assim como pelo DSC aumentos nas temperaturas de gelatinização com exceção do amido de mandioquinha-salsa. Estes resultados sugerem que

a redução do inchamento granular pode ter reduzido o efeito de desestabilização das regiões amorfas durante a gelatinização, sendo necessário maior temperatura para fusão dos cristais (LAWAL, 2005; GUNARATNE; HOOVER, 2002).

As amostras dos amidos gelatinizados foram armazenadas por 14 dias sob refrigeração e as propriedades térmicas dos amidos após retrogradação estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Propriedades térmicas¹ dos amidos nativos e submetidos ao TTBU por 2, 4, 8 e 16 h retrogradados^a.

	Amidos	T ₀ [*] (°C)	T _p [*] (°C)	T _f [*] (°C)	ΔH [*] (J/g)	%R [*]
M A N D I O C A	Nativo	40,8 (0,5) ^{a AB}	51,5 (0,8) ^{a BCD}	58,3 (0,1) ^{a E}	2,5 (0,4) ^{b F}	18,7
	TTBU 2 h	42,2 (0,5) ^{a AB}	50,7 (1,4) ^{a D}	57,3 (1,5) ^{a E}	2,6 (0,4) ^{b F}	32,1
	TTBU 4 h	40,2 (1,1) ^{a AB}	50,5 (0,1) ^{a D}	58,6 (0,3) ^{a E}	2,4 (0,5) ^{b F}	32,4
	TTBU 8 h	41,4 (0,5) ^{a AB}	51,3 (0,6) ^{a BCD}	58,2 (0,5) ^{a E}	4,0 (0,1) ^{a EF}	52,4
	TTBU 16 h	42,0 (0,8) ^{a AB}	51,2 (0,9) ^{a BCD}	58,2 (0,3) ^{a E}	3,4 (0,4) ^{ab EF}	43,2
A R A R U T A	Nativo	42,8 (1,2) ^{a AB}	53,3 (0,8) ^{a AB}	62,8 (0,7) ^{ab BCD}	6,9 (1,5) ^{a CD}	46,6
	TTBU 2 h	39,1 (0,9) ^{b BC}	51,1 (0,7) ^{bc CD}	63,2 (0,2) ^{ab BC}	7,7 (0,1) ^{a C}	71,9
	TTBU 4 h	39,7 (0,2) ^{b AB}	50,4 (1,0) ^{c D}	63,2 (0,4) ^{a B}	7,9 (0,8) ^{a C}	68,1
	TTBU 8 h	42,2 (1,1) ^{a AB}	52,5 (0,6) ^{ab ABCD}	62,8 (0,5) ^{ab BCD}	7,6 (0,3) ^{a C}	66,4
	TTBU 16 h	43,4 (0,9) ^{a AB}	53,3 (0,6) ^{a ABC}	62,7 (0,4) ^{b BCD}	7,4 (0,8) ^{a C}	63,0
M. S A L S A	Nativo	41,9 (1,0) ^{b AB}	54,6 (0,4) ^{a A}	62,6 (0,2) ^{a BCD}	2,8 (0,5) ^{b F}	16,0
	TTBU 2 h	42,3 (0,9) ^{b AB}	51,5 (0,3) ^{b BCD}	62,5 (0,9) ^{a A}	3,1 (0,2) ^{b B}	21,4
	TTBU 4 h	42,4 (0,3) ^{b CD}	50,9 (0,2) ^{b D}	62,6 (0,4) ^{a A}	3,4 (0,3) ^{b A}	25,0
	TTBU 8 h	44,1 (0,9) ^{a A}	53,4 (0,9) ^{a AB}	61,7 (0,3) ^{a CD}	4,2 (0,2) ^{a EF}	16,1
	TTBU 16 h	41,6 (0,7) ^{b AB}	51,6 (0,4) ^{b BCD}	61,3 (0,2) ^{a D}	5,1 (0,5) ^{a DE}	21,9

¹ Média de três determinações, com o respectivo desvio-padrão apresentado entre parênteses.

^a Valores seguidos pela mesma letra minúscula na mesma coluna para cada amido e valores seguidos pela mesma letra maiúscula na mesma coluna entre os amidos, não diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

^{*} T₀, T_p, T_f = temperatura inicial, pico e final, respectivamente; ΔH = variação de entalpia; %R = taxa de retrogradação.

As temperaturas de gelatinização e a variação de entalpia dos amidos retrogradados foram menores quando comparadas com a primeira corrida (Tabela 5).

O ΔH reflete a fusão das associações de amido (amilose/ amilopectina ou amilopectina/ amilopectina) durante o armazenamento do gel (LAWAL, 2005) e após o armazenamento das amostras o ΔH diminuiu o que indica que menor energia para fundir os cristais reestruturados foi necessária e as interações criadas durante o TTBU foram

perdidas após a gelatinização do amido.

O amido nativo de araruta, devido seu maior teor de amilose aparente (Tabela 2), apresentou a maior taxa de retrogradação, seguido dos amidos de mandioca e mandioquinha-salsa. Após o TTBU, assim como também observado nas propriedades de pasta (Tabela 9), essa tendência a retrogradação aumentou consideravelmente para todos os amidos, sendo o amido de mandioquinha-salsa o que manteve os menores %R.

5.2.8 Índice de absorção em água (IAA) e solubilidade em água (ISA)

Os índices de absorção e solubilidade em água a 30 °C dos amidos nativos e tratados hidrotermicamente por diferentes tempos estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Índice de absorção em água (IAA) e solubilidade em água (ISA)¹ dos amidos nativos e submetidos ao TTBU por 2, 4, 8 e 16 h^a.

	Amidos	IAA (g/g)	ISA (%)
M A N D I O C A	Nativo	2,11 (0,44) ^b	0,79 (0,03) ^b
	TTBU 2 h	2,80 (0,03) ^a	1,06 (0,03) ^{ab}
	TTBU 4 h	3,18 (0,03) ^a	1,23 (0,47) ^{ab}
	TTBU 8 h	3,23 (0,04) ^a	1,56 (0,01) ^a
	TTBU 16 h	3,08 (0,04) ^a	1,19 (0,01) ^{ab}
A R A R U T A	Nativo	1,85 (0,01) ^b	0,55 (0,09) ^{ab}
	TTBU 2 h	2,03 (0,24) ^{ab}	0,51 (0,08) ^{ab}
	TTBU 4 h	2,22 (0,01) ^a	0,40 (0,01) ^b
	TTBU 8 h	2,00 (0,03) ^{ab}	0,57 (0,06) ^a
	TTBU 16 h	2,07 (0,03) ^{ab}	0,59 (0,02) ^a
M. S A L S A	Nativo	2,30 (0,02) ^c	0,45 (0,06) ^d
	TTBU 2 h	3,57 (0,03) ^{ab}	0,63 (0,04) ^{cd}
	TTBU 4 h	3,93 (0,07) ^a	1,17 (0,49) ^{bc}
	TTBU 8 h	3,12 (0,19) ^b	2,25 (0,05) ^a
	TTBU 16 h	3,34 (0,32) ^b	1,54 (0,06) ^b

¹ Média de três determinações, com o respectivo desvio-padrão apresentado entre parênteses.

^a Valores seguidos pela mesma letra na mesma coluna, para cada amido, não diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Os amidos nativos de mandioca e mandioquinha-salsa mostraram IAA semelhantes e maiores que o apresentado pelo amido de araruta, enquanto que o ISA dos amidos de araruta e mandioquinha-salsa foram semelhantes e menores que o amido de mandioca.

O TTBU causou aumento no IAA e ISA dos amidos de mandioca e mandioquinha-salsa, independente do tempo de tratamento. O amido de araruta praticamente não apresentou qualquer alteração no IAA e ISA após o tratamento. Mais uma vez os resultados sugerem que o grânulo de amido de araruta demonstra estar mais bem organizado que os grânulos dos demais amidos.

5.2.9 Poder de inchamento (PI) e solubilidade (S)

O Poder de inchamento e solubilidade a 95 °C dos amidos nativos e tratados hidrotérmicamente por diferentes tempos estão apresentados na Tabela 8.

O amido nativo de araruta que mostrou menor viscosidade de pico e maiores temperaturas de gelatinização apresentou maior PI, seguido pelo amido de mandioquinha-salsa e mandioca. O amido nativo com maior índice de solubilidade foi o de mandioca, seguido por araruta e mandioquinha-salsa. A 95 °C, o amido de araruta por apresentar um IAA menor e forças de associação mais fortes ainda se manteve intacto ao inchar livremente durante a determinação do PI e por isso apresentou um PI superior aos demais amidos.

Com o tratamento hidrotérmico o PI e a S dos amidos diminuíram, reforçando a sugestão de que o rearranjo causado pelo TTBU permitiu o realinhamento das forças de ligação das cadeias do amido, alterando sua estrutura e cristalinidade ([LAWAL, 2005](#); [GUNARATNE](#); [HOOVER, 2002](#)). Provavelmente, o TTBU provocou a formação de uma estrutura mais densa no grânulo, o que reduziu o PI e a lixiviação da amilose para o meio ([HOOVER](#); [VASANTHAN, 1994](#)).

A solubilidade a esta temperatura diminuiu com o TTBU em relação ao amido nativo, porém observa-se que com o aumento no tempo de tratamento do amido este índice tende-se a aumentar, principalmente nos amidos de mandioca e araruta.

Tabela 8: Poder de inchamento (PI) e solubilidade (S)¹ dos amidos nativos e submetidos ao TTBU por 2, 4, 8 e 16 h^a.

	Amidos	PI (g/g)	S (%)
M A N D I O C A	Nativo	47,13 (0,72) ^a	31,57 (0,49) ^a
	TTBU 2 h	21,38 (0,65) ^{bc}	12,73 (0,46) ^d
	TTBU 4 h	21,76 (0,42) ^b	12,53 (0,80) ^d
	TTBU 8 h	22,37 (0,23) ^c	18,81 (0,45) ^c
	TTBU 16 h	21,66 (0,24) ^b	22,20 (0,05) ^b
A R A R U T A	Nativo	60,43 (0,7) ^a	25,92 (0,94) ^a
	TTBU 2 h	19,98 (0,44) ^b	11,80 (0,53) ^d
	TTBU 4 h	26,44 (0,14) ^b	15,00 (0,20) ^c
	TTBU 8 h	26,64 (0,54) ^b	16,48 (0,92) ^c
	TTBU 16 h	25,74 (0,29) ^b	20,77 (0,90) ^b
M. S A L S A	Nativo	58,16 (0,57) ^a	18,01 (0,59) ^a
	TTBU 2 h	23,24 (0,32) ^b	7,32 (0,12) ^c
	TTBU 4 h	16,81 (0,11) ^c	7,33 (0,12) ^c
	TTBU 8 h	16,30 (0,69) ^c	9,15 (0,23) ^b
	TTBU 16 h	15,94 (0,84) ^c	8,29 (0,41) ^b

¹ Média de três determinações, com o respectivo desvio-padrão apresentado entre parênteses.

^a Valores seguidos pela mesma letra na mesma coluna, para cada amido, não diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

5.3 EFEITO DAS CONDIÇÕES DE ESTRESSE (ACIDEZ E ESTERILIZAÇÃO) SOBRE AS PROPRIEDADES DE PASTA, TRANSPARÊNCIA, SINÉRESE E CARACTERÍSTICAS REOLÓGICAS DOS GÉIS DE AMIDO

5.3.1 Propriedades de pasta

Para avaliar o efeito do estresse de acidificação sobre as propriedades de pasta dos amidos nativos e tratados hidrotermicamente por 4 h, realizou a análise no RVA com solução acidificada a pH 3,5 e os dados obtidos estão apresentados na Tabela 9.

Observa-se que em meio ácido os amidos tratados hidrotermicamente por 4 h apresentaram maiores temperaturas de pasta, viscosidade final e tendência a

retrogradação, enquanto as viscosidades de pico e de quebra foram menores do que as dos amidos nativos. Neste experimento a viscosidade de quebra foi a mais afetada após o TTBU. Esses resultados indicam que mesmo em meio acidificado, a pH 3,5, os amidos tratados continuam a apresentar maior estabilidade a altas temperaturas e ao cisalhamento do que os amidos nativos.

Tabela 9: Propriedades de pasta¹ dos amidos nativos e submetidos ao TTBU por 4 h^a em solução acidificada*.

Amidos	T. Pasta (°C)	Viscosidades (RVU)			
		Pico	Quebra	Final	Setback**
Mandioca					
Nativo	63,3 (0,7) ^b	261 (1) ^a	175 (1) ^a	179 (2) ^b	94 (2) ^b
TTBU 4 h	74,7 (0,1) ^a	182 (2) ^b	7 (1) ^b	303 (2) ^a	127 (1) ^a
Araruta					
Nativo	70,9 (0,4) ^b	218 (4) ^a	140 (1) ^a	133 (4) ^b	56 (1) ^b
TTBU 4 h	95,0 (0,1) ^a	98 (3) ^b	5 (1) ^b	185 (3) ^a	91 (1) ^a
Mand.-salsa					
Nativo	61,8 (0,3) ^b	370 (4) ^a	297 (4) ^a	112 (2) ^e	38 (2) ^b
TTBU 4 h	96,0 (0,1) ^a	164 (6) ^b	0,2 (1) ^b	230 (3) ^c	66 (4) ^a

¹ Média de duas determinações, com o respectivo desvio-padrão apresentado entre parênteses.

^a Valores seguidos pela mesma letra na mesma coluna, para cada amido, não diferem significativamente pelo teste de Tykey ($p \leq 0,05$).

*Análise realizada com suspensão aquosa acidificada a 3,5 pH, com solução de ácido ascórbico.

** Setback = tendência a retrogradação.

5.3.2 Transparência de géis

As transparências dos géis a 5 % m/v de amidos nativos e tratados hidrotermicamente por 4 h, submetidos ou não ao estresse de acidez ou esterilização, e armazenados sob refrigeração por 0, 10, 20 e 30 dias, estão apresentados na Tabela 10.

No primeiro dia em que os géis foram preparados (0 dia), o gel de amido nativo de mandioquinha-salsa apresentou maior transparência (86,7 %), seguido pelo de mandioca (46,9 %) e araruta (30,0 %), respectivamente. Essas transparências estão relacionadas diretamente com o teor de amilose desses amidos (Tabela 2). Quanto menor o teor de amilose no amido, géis mais translúcidos são observados. Com o TTBU esses géis frescos ficaram mais opacos apresentando praticamente o mesmo valor de transparência (20 %). O TTBU proporcionou diminuição nas transparências dos géis, provavelmente devido ao rearranjo causado pelo tratamento, que permitiu maiores interações entre as cadeias de amilose e amilopectina.

Tabela 10: Transparência dos géis¹ dos amidos nativos e tratados hidrotermicamente por 4 h, submetidos ou não ao estresse de acidez ou esterilização^a.

		Transparências dos géis (%)				
Amidos		Dias	0	10	20	30
MANDIOCA	Nativo		46,9 (1,2) ^{b A}	24,2 (0,6) ^{a B}	19,5 (0,9) ^{a B}	19,1 (0,3) ^{a B}
	Nativo Acidificado		45,9 (0,4) ^{b A}	21,1 (0,5) ^{a B}	20,2 (0,7) ^{a B}	19,1 (0,3) ^{a B}
	Nativo Esterilizado		63,1 (1,3) ^{a A}	20,3 (1,3) ^{a B}	18,6 (0,1) ^{a B}	19,1 (0,7) ^{a B}
	TTBU 4 h		20,3 (0,1) ^{c A}	19,6 (0,9) ^{a A}	18,2 (0,6) ^{a A}	18,5 (0,6) ^{a A}
	TTBU 4 h Acidificado		23,5 (0,3) ^{c A}	18,6 (0,4) ^{a B}	18,6 (1,0) ^{a B}	19,5 (1,5) ^{a AB}
	TTBU 4 h Esterilizado		47,4 (0,7) ^{b A}	21,6 (1,2) ^{a B}	21,6 (1,5) ^{a B}	19,8 (0,4) ^{a B}
ARARUTA	Nativo		30,0 (1,2) ^{c A}	18,2 (0,8) ^{a B}	18,6 (0,6) ^{a B}	18,0 (0,2) ^{a B}
	Nativo Acidificado		37,9 (1,4) ^{b A}	18,3 (0,7) ^{a B}	19,8 (0,3) ^{a B}	19,5 (1,0) ^{a B}
	Nativo Esterilizado		51,2 (1,3) ^{a A}	18,2 (1,8) ^{a B}	18,7 (1,6) ^{a B}	18,4 (1,1) ^{a B}
	TTBU 4 h		20,3 (1,2) ^{d A}	18,2 (0,8) ^{a A}	19,6 (0,6) ^{a A}	18,2 (0,1) ^{a A}
	TTBU 4 h Acidificado		20,1 (0,2) ^{d A}	19,6 (0,6) ^{a A}	19,9 (0,1) ^{a A}	19,7 (0,7) ^{a A}
	TTBU 4 h Esterilizado		51,7 (1,4) ^{a A}	17,3 (0,3) ^{a B}	18,0 (1,2) ^{a B}	17,2 (0,9) ^{a B}
MAMONA	Nativo		86,7 (0,5) ^{a A}	19,5 (1,9) ^{a B}	19,5 (1,7) ^{a B}	19,4 (1,8) ^{a B}
	Nativo Acidificado		85,2 (1,3) ^{a A}	21,4 (1,4) ^{a B}	19,4 (0,8) ^{a B}	19,1 (1,7) ^{a B}
	Nativo Esterilizado		91,8 (1,3) ^{a A}	18,5 (1,4) ^{a B}	17,9 (0,1) ^{a B}	18,1 (1,1) ^{a B}
	TTBU 4 h		20,1 (0,8) ^{c A}	18,4 (0,4) ^{a A}	18,1 (0,8) ^{a A}	18,1 (0,6) ^{a A}
	TTBU 4 h Acidificado		19,1 (0,2) ^{c A}	17,3 (0,1) ^{a AB}	17,1 (0,2) ^{a B}	17,7 (0,8) ^{a AB}
	TTBU 4 h Esterilizado		75,7 (1,8) ^{b A}	18,4 (0,1) ^{a B}	19,6 (1,2) ^{a B}	18,0 (0,8) ^{a B}

¹ Média de duas determinações, com o respectivo desvio-padrão apresentado entre parênteses.

^a Valores seguidos pela mesma letra minúscula na mesma coluna para cada amido, e valores seguidos pela mesma letra maiúscula na mesma linha, não diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

O padrão cristalino dos amidos estudados parece que também influenciou a transparência de géis. Após o tratamento hidrotérmico os grânulos desses amidos apresentaram o mesmo padrão cristalino tipo A e praticamente a mesma transparência de géis de 20 %. Geralmente, géis de amido com tipo cristalino tipo A são mais opacos do que os com padrão tipo B (MOORTHY, 2002).

O estresse de acidificação não interferiu nas transparências dos géis frescos (0 dia) dos amidos de mandioca e mandioquinha-salsa nativos e tratados hidrotermicamente e levemente aumentou a transparência do gel de araruta nativo. Porém o estresse de esterilização interferiu significativamente ($p \leq 0,05$) aumentando as transparências de todos os géis frescos.

O armazenamento dos géis por 10, 20 e 30 dias reduziu a transparência independente do amido, do tratamento e da condição de estresse sofrida pelo gel de amido tornando-os mais opacos e esbranquiçados.

Essa menor transparência dos géis está associada à maior tendência a

retrogradação dos amidos que foram armazenados em condições que potencializam a retrogradação.

5.3.3 Sinérese

A sinérese dos géis a 5 % m/v de amidos nativos e tratados hidrotermicamente por 4 h, submetidos ou não ao estresse de acidez ou esterilização, e armazenados sob refrigeração por 0, 10, 20 e 30 dias, estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Sinérese de pastas¹ dos amidos nativos e tratados hidrotermicamente por 4 h, submetidos ou não ao estresse de acidez ou esterilização^a.

		Sinérese dos géis (%)				
Amidos		Dias	0	10	20	30
M A N D I O C A	Nativo	-	-	-	-	-
	Nativo Acidificado	-	-	-	-	-
	Nativo Esterilizado	-	-	-	-	-
	TTBU 4 h	-	13,3 (1,0) ^{a A}	3,4 (0,1) ^{a C}	7,5 (0,3) ^{a B}	
	TTBU 4 h Acidificado	-	2,7 (0,1) ^{b A}	1,2 (0,1) ^{b A}	2,5 (0,1) ^{b A}	
	TTBU 4 h Esterilizado	-	-	-	-	
A R A R U T A	Nativo	-	1,5 (0,2) ^{c B}	6,7 (0,6) ^{b AB}	15,2 (0,3) ^{cd A}	
	Nativo Acidificado	-	0,9 (0,1) ^{c C}	4,5 (0,6) ^{b B}	20,0 (0,4) ^{c A}	
	Nativo Esterilizado	-	3,7 (0,1) ^{c C}	9,3 (0,3) ^{b A}	11,0 (0,1) ^{d A}	
	TTBU 4 h	-	37,6 (0,1) ^{a C}	41,5 (0,5) ^{a B}	44,7 (0,5) ^{b A}	
	TTBU 4 h Acidificado	-	39,7 (0,8) ^{a A}	40,9 (0,5) ^{a A}	42,9 (0,6) ^{b A}	
	TTBU 4 h Esterilizado	-	11,2 (0,6) ^{b B}	46,8 (0,1) ^{a A}	49,0 (0,7) ^{a A}	
M. S A L S A	Nativo	-	-	-	-	-
	Nativo Acidificado	-	-	-	-	-
	Nativo Esterilizado	-	-	-	-	-
	TTBU 4 h	-	12,4 (3,0) ^{a C}	19,4 (2,2) ^{a BC}	28,3 (0,3) ^{a A}	
	TTBU 4 h Acidificado	-	19,9 (2,8) ^{a A}	22,8 (3,7) ^{a A}	29,4 (0,1) ^{a A}	
	TTBU 4 h Esterilizado	-	-	-	-	

¹ Média de duas determinações, com o respectivo desvio-padrão apresentado entre parênteses.

^a Valores seguidos pela mesma letra minúscula na mesma coluna para cada amido, e valores seguidos pela mesma letra maiúscula na mesma linha, não diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

(-) Ausência de sinérese.

Todos os géis frescos (0 dia) não apresentaram sinais de sinérese, como esperado. Também não se verificou sinérese nos géis de mandioca e mandioquinha-salsa nativos submetidos ou não a acidificação ou esterilização e armazenados até 30 dias. Por outro lado, os géis de amido de araruta armazenados mostraram sinérese, independente de serem nativo ou tratado, submetidos ou não ao estresse de acidez ou esterilização. Também

se observou que após modificação hidrotérmica a sinérese foi mais pronunciada nos géis de amido de araruta quando comparado aos géis obtidos de amido nativo.

Com os resultados obtidos pode-se dizer que o TTBU nos amidos de araruta e mandioquinha-salsa causou um aumento na sinérese. O que confirma o aumento observado à tendência a retrogradação apresentados pelas propriedades de pasta dos amidos tratados hidrotermicamente (Tabela 4), onde o amido de araruta foi o mais afetado, seguido pelo amido de mandioquinha-salsa e mandioca, respectivamente.

O processo de retrogradação ocorre mais rapidamente nas moléculas de amilose devido a sua estrutura linear, no entanto, é dependente da quantidade de cadeias de amilopectinas, que devido às ramificações, torna o processo mais lento. O amido de araruta apresentou o maior teor de amilose, seguido pelo de mandioca e mandioquinha-salsa (Tabela 2) o que pode estar relacionado à sinérese apresentada por cada amido.

5.3.4 Ensaios reológicos

5.3.4.1 Ensaios estacionários

Os parâmetros do modelo da Lei da Potência (*Equação 7*) obtidos através dos ensaios estacionários com os géis nativos e tratados hidrotermicamente por 4 h, submetidos ou não ao estresse de acidez ou esterilização, estão apresentados na Tabela 12.

A *Equação 8*, que define a viscosidade aparente, pode ser linearizada de acordo com:

$$\begin{aligned}\log(\mu_{ap}) &= \log [K \dot{\gamma}^{(n-1)}] \\ \text{ou} \\ \log(\mu_{ap}) &= \log(K) + (n-1) \log(\dot{\gamma})\end{aligned}\quad (9)$$

A *Equação 9* mostra que um gráfico $\log(\mu_{ap})$ em função de $\log(\dot{\gamma})$ para um fluido que segue a Lei da Potência deve resultar em uma reta com inclinação igual a $(n-1)$, cujos valores também estão apresentados na Tabela 12, e os gráficos com as viscosidades aparentes obtidas para os géis de amidos nativos e tratados hidrotermicamente por 4 h, submetidos ou não ao estresse de acidez ou esterilização, estão apresentados na Figura 11.

Tabela 12: Parâmetros estimados da equação da Lei da Potência para os géis de amidos nativos e tratados hidrotermicamente por 4 h, submetidos ou não ao estresse de acidez ou esterilização.

	Amidos	K (Pa.s ⁿ) *	n *	n-1 *	R ² *
M A N D I O C A	Nativo	2,4220	0,5132	0,9968	0,9968
	Nativo Acidificado	0,6219	0,6159	0,9996	0,9996
	Nativo Esterilizado	1,6542	0,5346	0,9991	0,9991
	TTBU 4 h	0,0748	0,8858	0,9965	0,9965
	TTBU 4 h Acidificado	0,3969	0,6352	0,9982	0,9982
	TTBU 4 h Esterilizado	1,2820	0,5777	0,9995	0,9995
A R A R U T A	Nativo	16,1836	0,3819	0,9838	0,9838
	Nativo Acidificado	5,8165	0,5156	0,9966	0,9966
	Nativo Esterilizado	7,8503	0,4239	0,9888	0,9888
	TTBU 4 h	5,6891	0,5102	0,9952	0,9952
	TTBU 4 h Acidificado	0,5360	0,6352	0,9982	0,9982
	TTBU 4 h Esterilizado	2,8592	0,5318	0,9966	0,9966
M. S A L S A	Nativo	7,4704	0,5263	0,9942	0,9942
	Nativo Acidificado	2,9649	0,5601	0,9974	0,9974
	Nativo Esterilizado	4,6325	0,4987	0,9962	0,9962
	TTBU 4 h	5,4577	0,4560	0,9963	0,9963
	TTBU 4 h Acidificado	5,9739	0,4686	0,9961	0,9961
	TTBU 4 h Esterilizado	3,6387	0,5278	0,9958	0,9958

* K = índice de consistência; n = índice de comportamento; n-1 = inclinação da reta; R² = ajuste da equação.

Os géis estudados apresentaram índice de comportamento, n, menor que 1 o que é característico de fluídos pseudoplásticos, isto é, nos quais a viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de deformação.

Os géis de amido de mandioca e de araruta tratados hidrotermicamente por 4 h, submetidos ou não ao estresse de acidez ou esterilização apresentaram valores de (n-1) menores do que os apresentados pelos géis de amidos nativos correspondentes, o que indica uma menor variação da viscosidade aparente em função da taxa de deformação. Esse efeito também foi observado para o gel de amido de mandioquinha-salsa tratado submetido ao estresse de esterilização.

A menor variação da viscosidade aparente em função do aumento da taxa de deformação indica que o TTBU diminui a pseudoplasticidade dos géis estudados,

permitindo que estes apresentassem viscosidade aparente mais estável frente à deformação mecânica mesmo após o estresse da acidez ou esterilização.

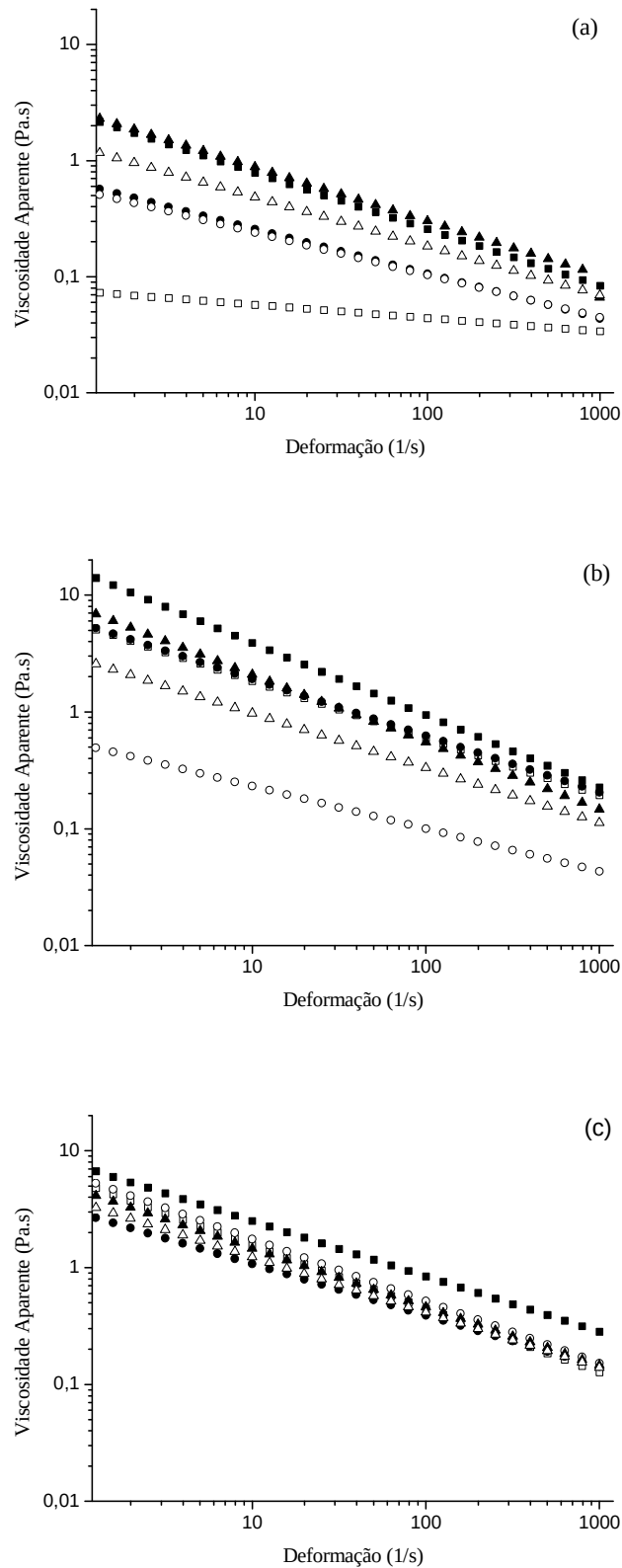


Figura 11: Viscosidade aparente dos géis de amidos nativos e tratados hidrotermicamente por 4 h, submetidos ou não ao estresse de acidez ou esterilização. Gel de amidos de: (a) mandioca, (b) araruta, (c) mandioquinha-salsa; Gel de amido: (■) nativo, (□) tratado, (●) nativo acidificado, (○) tratado acidificado, (▲) nativo esterilizado, (Δ) tratado esterilizado.

5.3.4.2 Ensaios oscilatórios

Os módulos de armazenamento (G') e de dissipação (G'') obtidos para os géis de amidos nativos e tratados hidrotermicamente por 4 h estão apresentados na Figura 12, enquanto as curvas correspondentes aos géis submetidos ao estresse de acidez se encontram na Figura 13 e, para os géis submetidos ao estresse de esterilização, na Figura 14.

Os ensaios oscilatórios são considerados ensaios não-destrutivos por serem realizados em baixas deformações e, portanto, permitem uma avaliação da estrutura de um material. A determinação da grandeza relativa dos parâmetros G' e G'' , obtidos em testes reológicos oscilatórios em função da frequência é de grande importância quando se está interessado em conhecer aspectos relacionados à estrutura do material, uma vez que é possível determinar sob que condições o mesmo exibe ou não interações a nível molecular que lhe conferem uma estrutura mais elástica ou menos viscosa.

Quando se trabalha com soluções diluídas os valores de G'' são maiores que G' por toda a faixa de frequência, sendo que nas maiores concentrações a diferença entre os módulos tende a diminuir. Para soluções concentradas as curvas de G' e G'' se interceptam durante a varredura de frequência ($G' = G''$) mostrando comportamento parecido aos dos géis verdadeiros nas frequências mais altas (STEFFE, 1996). Quando se trata de um gel, os valores de G' são significativamente maiores que G'' por toda a faixa de frequência estudada. Para os géis “verdadeiros” ou elásticos, o módulo de armazenamento é praticamente independente da frequência, enquanto os géis “fracos” apresentam valores de G' dependentes da frequência.

Observa-se que os géis de amido de mandioca tratado, submetidos ou não a acidez ou esterilização, apresentaram G' e G'' menores do que os dos géis de amido nativo, o que indica que o TTBU não foi efetivo para o fortalecimento do gel, embora por problemas operacionais no reômetro esse gel foi preparado com baixa concentração de amido, o que pode ter prejudicado a sensibilidade do reômetro. Já os amidos de araruta e mandioquinha-salsa tratados, submetidos ou não a acidez ou esterilização, apresentaram G' e G'' superiores ao dos géis de amido nativo, sendo o G' sempre superior ao G'' e pouco dependente da frequência. Pode-se então concluir que o TTBU favoreceu o fortalecimento dos géis de araruta e de mandioquinha-salsa e lhes conferiu maior resistência aos estresses de acidificação e esterilização, conforme também observado nas propriedades de pasta (Tabela 9).

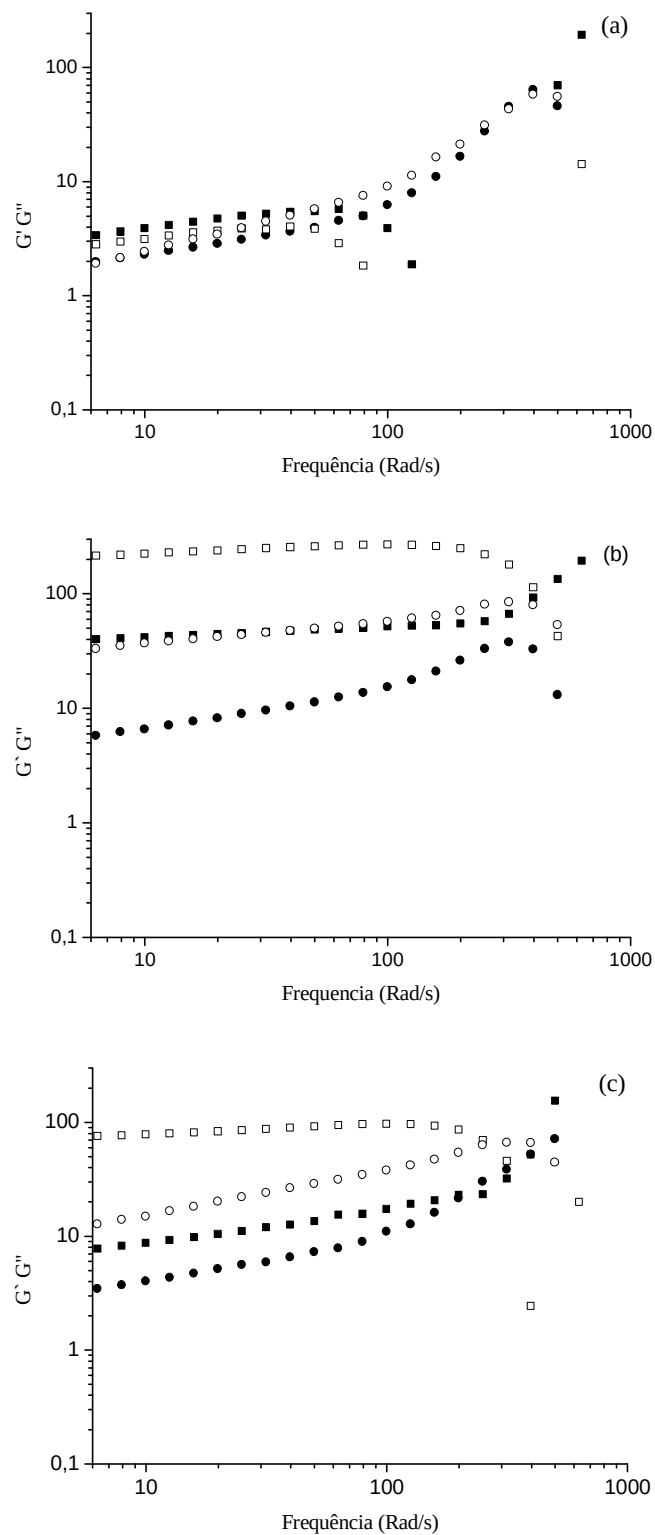


Figura 12: Módulo de armazenamento (G') e de dissipação (G'') na faixa de frequência de 4 a 1000 Rad/s de géis de amidos nativos e tratados por 4 h. Gel de amido de: (a) mandioca, (b) araruta, (c) mandioquinha-salsa. G' do gel de amido: (■) nativo, (□) tratado. G'' do gel de amido: (●) nativo, (○) tratado.

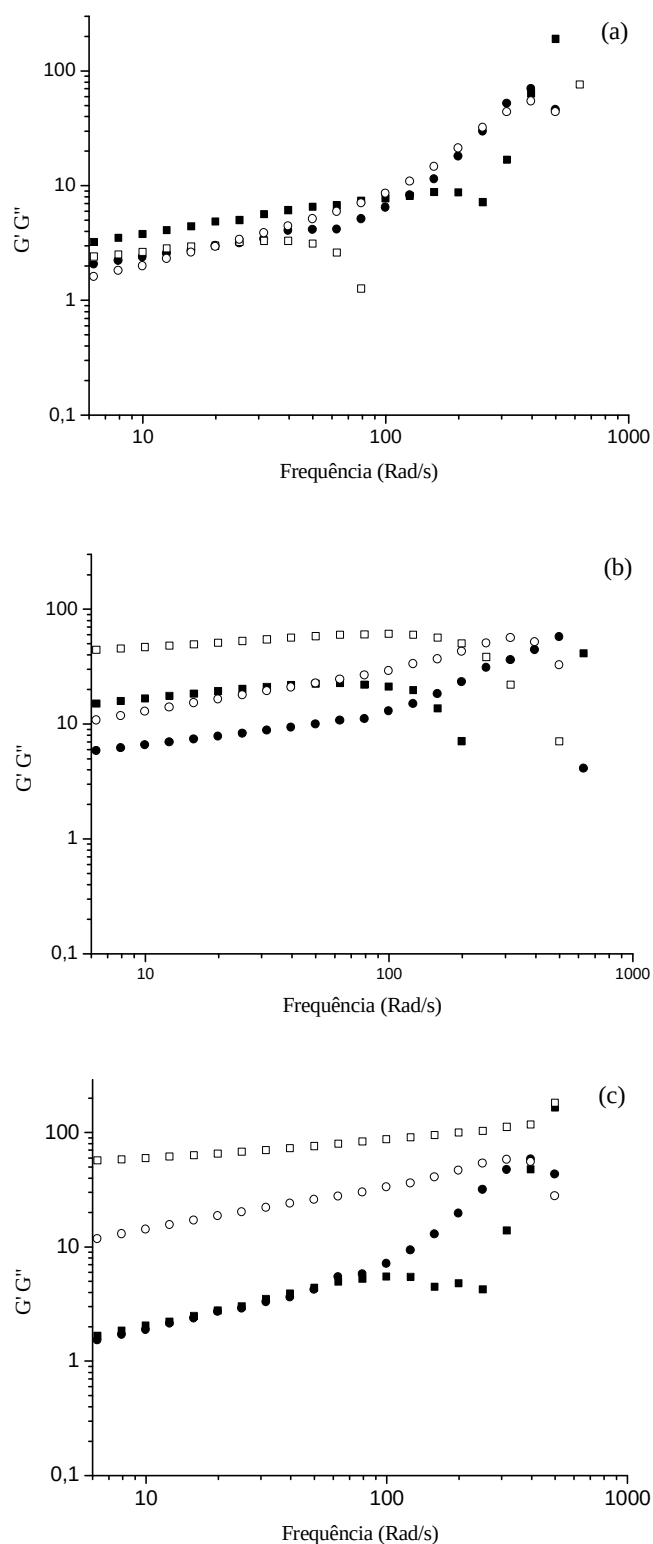


Figura 13: Módulo de armazenamento (G') e de dissipação (G'') na faixa de frequência de 4 a 1000 Rad/s de géis de amidos nativos e tratados por 4 h submetidos ao estresse de acidez. Gel de amido de: (a) mandioca, (b) araruta, (c) mandioquinha-salsa. G' do gel de amido acidificado: (■) nativo, (□) tratado. G'' do gel de amido acidificado: (●) nativo, (○) tratado.

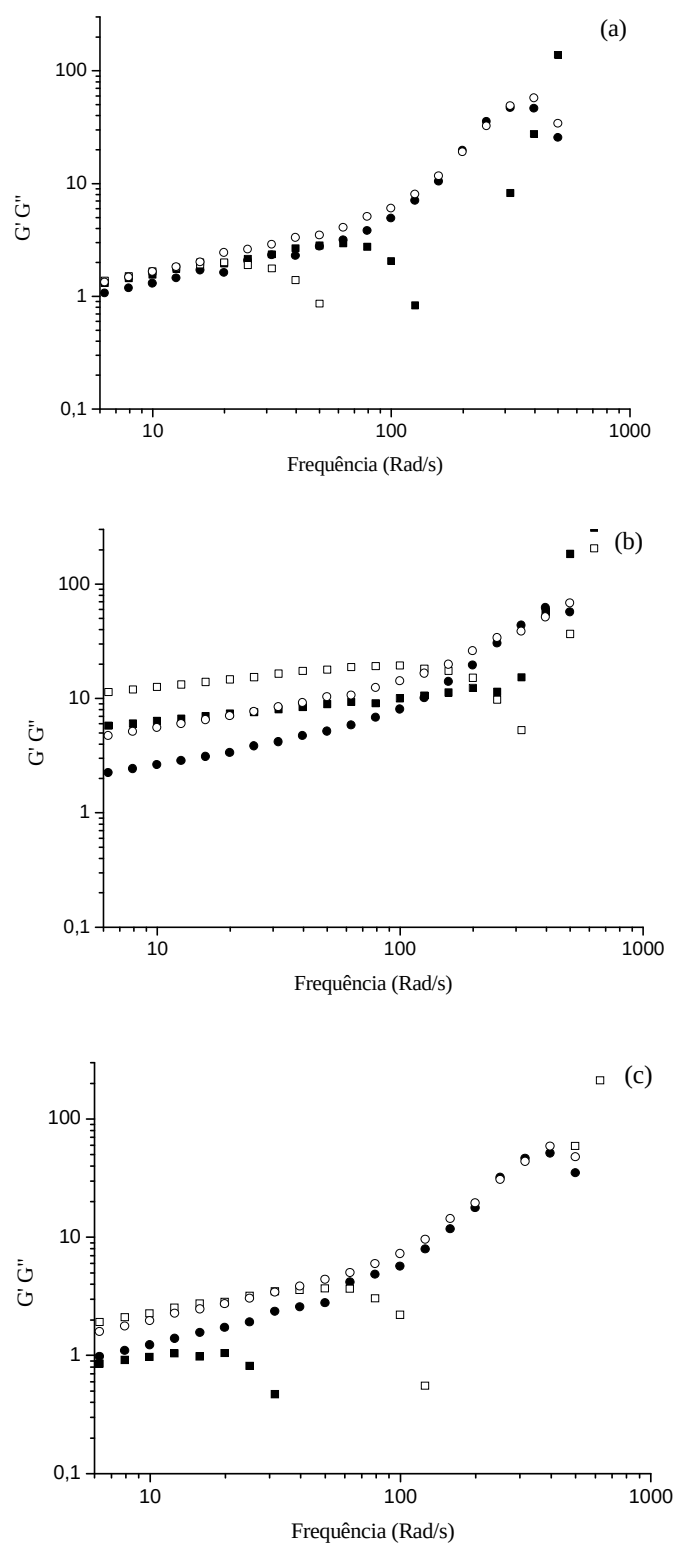


Figura 14: Módulo de armazenamento (G') e de dissipação (G'') na faixa de frequência de 4 a 1000 Rad/s de géis de amido nativos e tratados por 4 h submetidos ao estresse de esterilização. Gel de amido de: (a) mandioca, (b) araruta, (c) mandioquinha-salsa. G' do gel de amido esterilizado: (■) nativo, (□) tratado. G'' do gel de amido esterilizado: (●) nativo, (○) tratado.

Comparando-se os efeitos dos estresses aplicados, pode-se afirmar que os amidos de araruta e de mandioquinha-salsa submetidos ao TTBU foram mais suscetíveis aos efeitos deletérios da esterilização do que da acidificação. Também se pode concluir que o efeito benéfico do TTBU sobre a resistência ao estresse de acidificação ocorreu de forma mais acentuada no amido de mandioquinha-salsa.

O poder de inchamento (PI) e solubilidade dos grânulos de amidos reflete nos módulos G' e G'' , quanto maior o PI mais facilmente as moléculas fluem umas sobre as outras, sendo mais deformáveis, por outro lado, grânulos com menor PI são mais rígidos e menos deformáveis, conseqüentemente apresentam maior G' , como apresentado neste trabalho, onde o TTBU diminuiu o PI dos amidos estudados (Tabela 8). Os módulos também podem variar conforme a concentração da suspensão, onde em baixa concentração as moléculas de amido se incham completamente, e em maior concentração os grânulos incham até preencherem o espaço disponível permitido pela concentração e a disponibilidade de água (EERLINGEN et al., 1997).

Essas propriedades de fator de expansão e concentração podem explicar o fato dos géis, a 3 % m/v, de amido de mandioca tratados, submetidos ou não a acidez ou esterilização, apresentarem G' e G'' inferiores aos géis de amido nativo.

Eerlingen et al. (1997) submeteram amido de batata ao TTBU em diferentes condições de umidades e realizaram ensaios reológicos com diferentes concentrações de géis desses amidos e observaram que o G' variou conforme seu poder de inchamento e concentração da solução, pois, para os géis mais concentrados, os valores de G' foram determinados conforme a rigidez dos grânulos, sendo maiores conforme a diminuição do seu poder de inchamento, e para os géis mais diluídos o G' aumentou com o aumento do poder de inchamento.

6 CONCLUSÃO

Os amidos de mandioca, araruta e mandioquinha-salsa possuem características físico-químicas dependentes de sua fonte botânica. No entanto, como boa parte dos amidos de raízes e tubérculos, esses amidos apresentaram baixa estabilidade de pasta frente ao cisalhamento e altas temperaturas.

O amido nativo de mandioquinha-salsa foi o que apresentou menor teor de amilose aparente, e falhas na sua estrutura cristalina, demonstrando ser um amido mais frágil comparando-se com os amidos de mandioca e araruta. O amido de mandioca também apresentou falhas em sua estrutura cristalina, porém, menos acentuada do que a do amido de mandioquinha-salsa. O amido de araruta não apresentou defeitos em sua estrutura cristalina e em todas as análises demonstrou possuir ligações moleculares mais fortes ou mais organizadas do que os outros dois amidos.

O TTBU causou evaporação das moléculas de água presente entre as duplas hélices de amilopectina perturbando a estrutura cristalina dos grânulos fazendo com que as moléculas de amilose e amilopectina se reorganizassem. Esse novo rearranjo não afetou o teor de amilose aparente dos grânulos nem sua morfologia, porém, afetou o padrão cristalino de todos os amidos, que passaram a apresentar padrão tipo A, e aumentou a cristalinidade relativa dos amidos quanto maior o tempo de tratamento. O TTBU afetou também todas as propriedades físico-químicas aqui estudadas. Os géis de amido apresentaram-se menos transparentes e com maior sinérese. As viscosidades aparentes dos géis reduziram, porém o tratamento permitiu maior estabilidade dos géis frente ao cisalhamento e fortaleceu o comportamento reológico de todos os amidos.

Todas essas modificações permitiram maior estabilidade dos géis frente ao cisalhamento e altas temperaturas, e foram evidentes a partir das primeiras horas de tratamento, mesmo quando os mesmos foram submetidos às condições de estresse de acidez ou esterilização.

A maior estabilidade dos géis de amidos modificados pelo TTBU, a maior temperatura de pasta e a menor viscosidade a quente são aspectos interessantes para produtos que necessitem ser bombeados durante seu processamento. Por outro lado, esses amidos modificados devem ser vistos com cautela em produtos refrigerados ou

armazenados por períodos muitos longos, devido a sua maior tendência a retrogradação e alta sinérese.

Esses amidos modificados por TTBU poderiam ser indicados para aplicação em uma série de produtos, entre eles os semi-prontos, temperos, misturas de sopas em pó, entre outros, porém mais estudos sobre sua aplicação tecnológica são necessários.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AACC. Approved methods of the American Association of Cereal Chemists. Sant Paul, MN: **American Association of Cereal Chememist**, 2000.

BOTHAM, R. L.; CAIRNS, P.; MORRIS, V. J.; RING, S. G.; ENGLYST, H. N.; CUMINGS, J. H. A physicochemical characterization of chick pea starch resistant to digestion in the humans small intestine. **Carbohydrate Polymers**, n. 26, p. 85 – 90, 1995.

BULÉON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALL, S. Starch granules: structure and biosynthesis – Mini review. **Internacional Journal of Biological Macromolecules**, v. 23, n. 2, p. 85 – 112, 1998.

CAMPANHA, R. B.; **Características físico-químicas e estruturais de amidos nativos e suas dextrinas naegeli**. São José do Rio Preto, 2010. (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), IBILCE – UNESP.

CARDOSO, C. E. L.; SOUZA, J. S. Importância, potencialidades e perspectivas do cultivo da mandioca na América latina. In: **Cultura de tuberosas amiláceas Latino Américas**. Campinas: Fundação Cargill, 2002, p. 29 – 47. (Série Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas; v.2)

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

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O.; DEMIATE, I. M. Amidos modificados. In: **Tecnologia, Usos e Potencialidade de Túberos Amiláceas Latino Americanas**. Campinas: Fundação Cargill, 2003, p. 246 – 333. (Série Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas; v.3).

CHUNG, H. J.; LIU, Q.; HOOVER, R. Impact of annealing and heat-moisture treatment on rapidly digestible, slowly digestible and resistant starch levels in native and gelatinized corn, pea and lentil starches. **Carbohydrate Polymers**, n. 75, p. 436 – 447, 2009.

COOKE, D.; GIDLEY, M.J. Loss of crystallinity and molecular order during starch gelatinization: origin of the enthalpic transition. **Carbohydrate Research**, n. 227, p. 103 – 112, 1992.

COULTATE, T. **Food: Chemistry of its components**. Royal society of chemistry: Fifth edition. 2009. 501p.

CRAIG, S. A. S.; MANINGAT, C.C.; SEIB, P. A.; HOSENEY, R. C. Starch paste clarity. **Cereal Chemistry**, v. 63, n. 3, p. 173 – 182, 1989.

DONOVAN, J.W.; LORENZ, K.; KULP, K. Differential scanning calorimetry of heat-moisture treated wheat and potato starches. **Cereal Chemistry**, v.60, n. 5, p. 381 – 387, 1983.

EERLINGEN, R.C.; JACOBS, H.; BLOCK, K.; DELCOUR, J. A. Effects of hydrothermal treatments on the rheological properties of potato starch. **Carbohydrate Research**, n. 297, p. 347 – 356, 1997.

ERDMAN, M. D. Starch from arrowroot (*Maranta arundinacea*) grown at Tifton, Georgia. **American Associatin of Ceral Chemists**, v. 63, n. 3, p. 277 – 279, 1986.

FERRARI, T. B.; LEONEL, M.; SARMENTO, S. B. S. Características dos rizomas e do amido de araruta (*Maranta arundinacea*) em diferentes estágios de desenvolvimento da planta. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 8, n. 2, p. 93 – 98, 2005.

FRANCO, C. M. L.; CIACCO, C. F.; TAVARES, D. Q. Effect of the heat-moisture treatment on the enzymatic susceptibility of corn starch granules. **Starch/ Stärke**, v. 47, n. 6, p. 223 – 228, 1995.

FRANCO, C. M. L.; WONG, K. S.; YOO, S.; JANE, J. Structural and functional characteristics of selected soft

wheat starches. **Cereal Chemistry**, v. 79, n. 2, p. 243-248, 2002.

FRANCO, C. M. L.; DAIUTO, É. R.; DEMIATE, I. M.; CARVALHO, L. J. C. B.; LEONEL, M.; VILPOUX, O. F.; SARMENTO, S. B. S. **Propriedades Gerais do Amido**. São Paulo: Fundação Cargill, 2001. 224p. (Série Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas; v.1).

GALLANT, D. J.; BOUCHET, B.; BALDWIN, P. M. Microscopy of starch: Evidence of a new level of granule organization. **Carbohydrate Polymers**, v. 32, n. 3-4, p. 177 - 191, 1997.

GUERREIRO, L. M. R.; MENEGUELLI, F. C. Influência do tratamento térmico e da acidez no comportamento reológico de amidos nativos funcionais de milho cerosos orgânicos comerciais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 2, p. 412 – 419, 2009.

GUNARATNE, A.; HOOVER, R. Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches. **Carbohydrate Polymers**, n. 49, p. 425 – 437, 2002.

HOOD, L. F.; SEIFRIED, A. S. Effect of storage on the microstructure and syneresis of modified tapioca starch-milk gels. **Journal of Food Science**, n. 39, p. 121 – 124, 1974.

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

HOOVER, R.; VASANTHAN, T. The effect of annealing on the physicochemical properties of wheat, oat, potato and lentil starches. **Journal of Food Biochemistry**, n. 17, p. 303 – 324, 1994.

IMBERTY, A.; CHANZY, H.; PÉREZ, S. The double-helical nature of the crystalline part of A-starch. **Journal Molecular of Biology**, v.201, n.2, p. 365 – 378, 1988.

JACOBS, H.; DELCOUR, J. A. Hydrothermal modifications of granular starch, with retention of the granular structure: A review. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, n. 8, p. 2895 – 2905, 1998.

JANE, J. Mechanism of starch gelatinization in neutral salt solutions. **Starch/ Stärke**, v. 45, n. 5, p. 161 – 166, 1993.

JANE, J. –L.; 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.; KASEMSUWAM, T. Effects of amylopectin branch length and amylose content on the gelatinization and pasting properties of starch. **Cereal Chemistry**, v. 76, n. 5, p. 629 - 637, 1999.

JYOTHI, A. N.; SAJEEV, M. S.; SREEKUMAR, J. N. Hydrothermal Modifications of Tropical Tuber Starches. 1. Effect of Heat-Moisture Treatment on the Physicochemical, Rheological and Gelatinization Characteristics. **Starch/ Stärke**, n. 62, p. 28 – 40, 2010.

KASEMSUWAN, T.; JANE, J. Quantitative method for the survey of starch phosphate derivatives and starch phospholipids by ³¹P nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Cereal Chemistry**, v. 73, n. 6, p. 702 – 707, 1996.

KASEMSUWAN, T.; JANE, J.; SCHNABLE, P.; ROBERTSON, D. Characterization of the dominant mutant amylose-extender (Ae1-5180) maize starch. **Cereal Chemistry**, v. 72, n. 5, p. 457 - 464, 1995.

KAWABATA, A.; TAKKASE, N.; MIYOSHI, E.; SAWAYAMA, S.; KIMURA, T.; KUDO, K. Microscopic observation and X-ray diffractometry of heat/moisture-treated starch granules. **Starch/ Stärke**, n. 46, p. 463 – 469, 1994.

KEETELS, C. J. A. M.; OOSTERGETEL, G. T.; VLIET T. V. Recrystallization of amylopectin in concentrated starch gels. **Carbohydrate Polymers**, n. 30, p. 61 – 64, 1996.

LAWAL, O. S. Studies on the hydrothermal modifications of new cocoyam (*Xanthosoma sagittifolium*) starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, n. 37, p. 268 – 277, 2005.

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

LINKO, Y. Y., V. VOURIEN, J. OLKKU; P. LINKO. The effect of HTST extrusion on retention of cereal amylase activity an on enzymatic hydrolysis of barley starch. In: **Food Processing Engineering**. Ed. Linko and Y. Larinkan, Applied Science Publishers London, 1980, p. 210 – 223.

MADEIRA, N. R.; SOUZA, R. J. Mandioquinha-salsa: Alternativa para o pequeno produtor. **Revista Ciência e Agrotecnologia**, Boletim técnico on line n. 60, 2002. Disponível em: < http://www.editora.ufla.br/site/_adm/upload/boletim/bol_60.pdf>. Acesso em: 20 agosto 2010.

MONTEIRO, D.A.; PERESSIN,V.A. **Cultura da araruta**. In: CEREDA, M.P. Agricultura: tuberosas amiláceas latino-americanas. São Paulo: Fundação Cargill, 2002. p. 440 - 447.

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

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

NAKAZAWA, Y.; WANG, Y. J. Acid hydrolysis of native and annealed starches and branch-structure oh their Naegeli dextrans. **Carbohydrate Research**, v. 338, n. 24, p. 2871-2882, 2003.

NARA, S.; KOMIYA, T. Studies on the relationship between water-satured state and crystallinity by the diffraction method for moistened potato starch. **Starch/Stärke**, v. 35, n. 12, p. 407 - 410, 1983.

PEREIRA, A. S. Valor nutritivo da mandioquinha-salsa. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 19, n. 190, p. 11-12, 1997.

PÉREZ, E.; LARES, M. Mineral profile, and functional properties of canna (*Canna edulis*) and arrowroot (*Maranta spp.*) starches. **Plant Foods for Human Nutrition**, n.60, p.113 – 116, 2005.

PERONI, F. H. G.; ROCHA, T. S.; FRANCO, C. M. L. Some structural and physicochemical characteristics of tuber and root starches. **Food Science and Technology International**, v.12, n. 6, p. 505 – 513, 2006.

RAO, M. A. Measurement of flow and viscoelastic properties. In: **Rheology of Fluid and Semisolid Foods**, ed. Aspen Publication, Gaithersburg, Maryland, p. 105 – 139, 1999.

RAO, M. A.; OKECHUKWU, P.E.; SILVA, P. M. S.; OLIVEIRA, J.C. Rheological behavior of heated starch dispersions in excess water: role of starch granule. **Carbohydrate Polymers**, n. 33, p.273 - 283, 1997.

ROCHA, T. S.; CARNEIRO, A. P. A.; FRANCO, C. M. L. Effect of enzymatic hydrolysis on some physicochemical properties of root and tuber granular starches. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, n. 2, p. 544 – 551, 2010.

ROCHA, T. S.; DEMIATE, I. M.; FRANCO, C. M. L. Características estruturais e físico-químicas de amidos de mandioquinha-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n.3, p. 620 – 628, 2008.

ROCHA, T. S.; CUNHA, V. A. G.; JANE, J. L.; FRANCO, C. M. L. Structural characterization of Peruvian carrot (*Arracacia xanthorrhiza*) starch and the effect of annealing on its semicrystalline structure. **Jounal of Agricultural and Food Chemistry**, 2011.

SANTACRUZ, S.; KOCH, K.; SVENSSON, E.; RUALES, J.; ELIASSON, A. –C. Three underutilized sources of starch from the Andean region in Ecuador. Part 1. Physico-chemical characterization. **Carbohydrate**

Polymers, v. 49, n. 1, p. 63 - 70, 2002.

SANTOS, F. F.; COSTA, G. P.; MACEDO, P.; KRIECK, R. S. **Mandioquinha salsa no agronegócio do estado do Paraná**. Curitiba: EMATER-PR. 2000. 56p.

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. 188 - 197, 2006.

SCHOCH, T. J. Swelling power and solubility of granular starches, In: **Methods in Carbohydrate Chemistry**; New York, Starch. Ed., Academic Press, v. 4, 106, 1964.

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

SMITH, A. R.; CARUSO, T. E. Determination of phosphorous content. In: R.L. WHISTLER, R.L. **Methods in Carbohydrate Chemistry**; New York, Starch. ed., Academic Press, v. 4, p. 43 - 47, 1964.

SRICHUWONG, S.; SUNARTI, T. C.; MISHIMA, T.; ISONO, N.; HISAMATSU, M. Starches from different botanical sources I: Contribution of amylopectin fine structure to thermal properties and enzyme digestibility. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, n. 4, p. 529-538, 2005.

STEFFE, F. L. **Rheological Methods in Food Process Engineering**, Freeman Press, East Lansing, 1996. 418p.

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

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

VERMEYLEN, R.; GODERIS, B.; DELCOUR, J. A. An X-ray study of hydrothermally treated potato starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 64, n. 2, p. 364 - 375, 2006.

VERMEYLEN, R.; GODERIS, B.; REYNAERS, H.; DELCOUR, J. A. Amylopectin molecular structure reflected in macromolecular organization of granule starch. **Biomacromolecules**, v. 5, n. 5, p. 1775-1786, 2004.

VIEIRA, F. C.; SARMENTO, S. B. S. Heat-moisture treatment and enzymatic digestibility of peruvian carrot, sweet potato and ginger starches. *Sarch/ Stärke*, n. 60, p. 223 – 232, 2008.

WATCHARATEWINKUL, Y.; CHUREERAT, P.; RUNGSARDTHONG, V.; UTTAPAP, D. Pasting proprieties of a heat-moisture treated canna starch in relation to its structural characteristics. **Carbohydrate Polymers**, n. 75, p. 505 – 511, 2009.

WONG, K.S.; JANE, J. Effects of pushing agents on the separation and detection of debranched amylopectin by high-performance anion-exchange chromatography with pulsed amperométrico detection. **Journal of Liquid Chromatography**, v. 18, n. 1, p.63-80, 1995.

YOO, S. -H.; PERERA, C.; SHEN, J.; YE, L.; SUH, D. -S.; JANE, J. -L. Molecular structure of selected tuber and root starches and effect of amylopectin structure on their physical properties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, n. 57, p. 1556 - 1564, 2009.

YUAN, R. C.; THOMPSON, D. B.; BOYER, C. D. Fine structure of amylopectin in relation to gelatinization and retrogradation behavior of maize starches from three wx-containing genotypes in two inbred lines. **Cereal Chemistry**, v.70, p.81-89, 1993.