

MARÍLIA SBRAGIA DEL BEM MELO

**MANDIOCA, BATATA-DOCE E ARARUTA COMO MATÉRIAS PRIMAS PARA
OBTENÇÃO DE AMIDOS FOSFATADOS**

Botucatu

2019

MARÍLIA SBRAGIA DEL BEM MELO

**MANDIOCA, BATATA-DOCE E ARARUTA COMO MATÉRIAS PRIMAS PARA
OBTENÇÃO DE AMIDOS FOSFATADOS**

Tese apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da Unesp Câmpus de Botucatu, para obtenção do título de Doutor em Agronomia (Energia na Agricultura).

Orientadora: Magali Leonel

Botucatu

2019

M528m Melo, Marília Sbragia Del Bem
Mandioca, batata-doce e araruta como matérias primas para
obtenção de amidos fosfatados / Marília Sbragia Del Bem
Melo. -- Botucatu, 2019
85 p. : il., tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp),
Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu
Orientadora: Magali Leonel

1. Mandioca. 2. Batata-doce. 3. Amido. 4. Fósforo. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da
Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

“Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte”

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

Título:

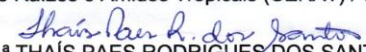
**“MANDIOCA, BATATA-DOCE E ARARUTA COMO MATÉRIAS PRIMAS
PARA OBTENÇÃO DE AMIDOS FOSFATADOS”**


AUTORA: MARÍLIA SBRAGIA DEL BEM MELO

ORIENTADORA: MAGALI LEONEL

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em AGRONOMIA
(ENERGIA NA AGRICULTURA), pela Comissão Examinadora:


Dr.^a MAGALI LEONEL
Centro de Raízes e Amidos Tropicais (CERAT) / UNESP / Câmpus de Botucatu


Prof.^a Dr.^a THAÍS PAES RODRIGUES DOS SANTOS
Pós-Doutoranda - CERAT / Faculdade de Ciências Agrônômicas - UNESP


Prof.^a Dr.^a MARIANA CAMARGO SCHMIDT
Alimentos / Instituto Federal de São Paulo


Prof.^a Dr.^a PRÍCILA VEIGA DOS SANTOS
Horticultura / Faculdade de Ciências Agrônômicas de Botucatu - UNESP - Botucatu


Prof.^a Dr.^a ANA PAULA CERINO COUTINHO
Centro de Ciências Exatas e Ciências Sociais / Universidade do Sagrado Coração

Botucatu, 19 de novembro de 2019.

*Aos meus queridos pais,
Maria José e João Roberto (in memoriam),
ao meu irmão Guilherme
e ao meu marido Rafael.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e Nossa Senhora Aparecida por todas as bênçãos e pela oportunidade de chegar até aqui.

Aos meus pais, meu irmão e meu marido Rafael por todo amor, apoio e por serem as maiores riquezas da minha vida.

À minha querida orientadora Magali Leonel, pela força, amizade, compreensão e dedicação.

Aos funcionários do CERAT pela ajuda e disposição.

À Thaís Paes Rodrigues dos Santos pelas correções e apoio na realização das análises.

Ao professor Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes e professor Dr. Luís Augusto Sousa Marques da Rocha da UNESP/Bauru e à professora Dra. Célia Maria Landi Franco da UNESP/São José do Rio Preto, por cederem seus laboratórios e me auxiliarem na elaboração de algumas análises.

À FCA/UNESP e ao CERAT/UNESP pelo suporte e apoio institucional.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudos concedida - Código de Financiamento 001.

A todos os amigos que de alguma forma fizeram parte da minha trajetória e contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

O presente estudo objetivou caracterizar amidos de mandioca, batata-doce e araruta quanto às propriedades físico-químicas e modificar estes amidos quimicamente visando à obtenção de amidos fosfatados. No processo de modificação os amidos foram fosfatados com trimetafosfato de sódio e tripolifosfato de sódio durante diferentes tempos de reação. Os amidos nativos e modificados das três fontes botânicas foram analisados quanto aos teores de fósforo e de amilose, padrão de difração de raio-X, cristalinidade relativa, morfologia e tamanho dos grânulos, poder de inchamento, solubilidade, propriedades de pasta e térmicas. Os amidos nativos diferiram quanto às características morfológicas e físico-químicas. Todos os amidos mostraram baixo teor de fósforo. O amido de batata-doce apresentou maior cristalinidade e teor de amilose, enquanto o amido de araruta apresentou maior tamanho de grânulos, poder de inchamento, solubilidade e maior instabilidade frente às forças mecânicas. Independentemente da fonte botânica, a modificação química aumentou os teores de fósforo dos amidos com alterações das características morfológicas e propriedades físico-químicas. O aumento do tempo da reação de fosfatação aumentou o diâmetro médio dos grânulos, sendo observada menor uniformidade dos grânulos. Além disso, ocorreram mudanças como diminuição da cristalinidade relativa, aumento do poder de inchamento e quebra de viscosidade dos géis. Por outro lado, a modificação química alterou as propriedades de pasta com aumento da viscosidade final, diminuição da temperatura de gelatinização e, também, nos amidos de mandioca e araruta diminuição da tendência à retrogradação. Com relação à otimização do tempo de reação, foi possível obter amidos com elevado grau de fosfatação com 120 minutos de reação para araruta, 60 minutos para mandioca e 30 minutos para batata-doce, o que salienta as diferenças estruturais dos amidos destas três fontes botânicas. Os amidos fosfatados das três fontes poderão ser utilizados em diversas aplicações, ampliando assim os usos do amido de mandioca, e incrementando as possibilidades de usos industriais dos amidos de batata-doce e araruta ainda não utilizados comercialmente no Brasil.

Palavras-chave: Tuberosas; Modificação química; Fósforo; Retrogradação.

ABSTRACT

This study aimed to characterize the physicochemical properties of cassava, sweet potato and arrowroot starches and to modify these starches chemically aiming to obtain phosphate starches. In the modification process the starches were phosphated with sodium trimetaphosphate and sodium tripolyphosphate during different reaction times. Native and modified starches from the three botanical sources were analyzed for phosphorus, amylose, X-ray diffraction pattern, relative crystallinity, morphology, granule size, swelling power, solubility, as well as, paste and thermal properties. Studied starches differed for morphological and physicochemical characteristics. All starches showed low phosphorus content. Sweet potato starch showed higher crystallinity and amylose content, while arrowroot starch showed higher granule size, swelling power, solubility and greater instability in relation to mechanical forces. Regardless of the botanical source, chemical modification increased the phosphorus content of starches with changes in morphological characteristics and physicochemical properties. Increasing the phosphate reaction time increased the average diameter of the granules, with less granule uniformity being observed. In addition, there were changes such as relative crystallinity decreased, swelling power increased and breakdown. Chemical modification changes pasting properties with increasing final viscosity, decreasing gelatinization temperature and also in cassava and arrowroot starches decreasing tendency to retrograde. Regarding the optimization of reaction time, it was possible to obtain high phosphate starches with 120 minutes of reaction for arrowroot, 60 minutes for cassava and 30 minutes for sweet potato, which highlights the structural differences of starches from these three botanical sources. Phosphate starches from the three sources can be used in a variety of applications, thus expanding the uses of cassava starch, increasing the possibilities for industrial use of sweet potato and arrowroot starches not yet commercially used in Brazil.

Keywords: Tuberous; Chemical modification; Phosphorus; Retrogradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Classes dos amidos fosfatados.....	28
Figura 2- Aspecto geral, distribuição de tamanho (diâmetro volumétrico) e diâmetro médio dos grânulos dos amidos nativos.....	37
Figura 3- Difractogramas de raio-X e cristalinidade relativa dos amidos nativos.....	40
Figura 4- Efeito do tempo de reação da fosfatação sobre o teor de fósforo dos amidos modificados.....	50
Figura 5- Efeito do tempo de reação da fosfatação (7,5, 15, 30, 60 e 120 minutos) sobre o aspecto geral dos amidos modificados de mandioca, batata-doce e araruta obtidos por microscopia eletrônica de varredura.....	52
Figura 6- Efeito do tempo de reação da fosfatação sobre a distribuição de tamanho dos grânulos (diâmetro volumétrico em μm) dos amidos modificados.....	53
Figura 7- Efeito do tempo de reação da fosfatação sobre o diâmetro médio dos amidos modificados.....	54
Figura 8- Efeito do tempo de reação da fosfatação sobre a difração de raio-X dos amidos modificados.....	56
Figura 9- Efeito do tempo de reação da fosfatação sobre a cristalinidade dos amidos modificados.....	57
Figura 10- Efeito do tempo de reação da fosfatação sobre o teor de amilose dos amidos modificados.....	58
Figura 11- Efeito do tempo de reação da fosfatação sobre o poder de inchamento dos amidos modificados.....	59
Figura 12- Efeito do tempo de reação da fosfatação sobre a solubilidade dos amidos modificados.....	60
Figura 13- Efeito do tempo de reação da fosfatação sobre as propriedades de pasta dos amidos modificados.....	62
Figura 14- Efeito do tempo de reação da fosfatação sobre as propriedades de gelatinização dos amidos modificados.....	65
Figura 15- Efeito do tempo de reação da fosfatação sobre as propriedades de retrogradação dos amidos modificados.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Aplicações dos amidos de mandioca, batata-doce e araruta.....	23
Tabela 2- Características dos amidos de mandioca, batata-doce e araruta.....	25
Tabela 3- Aplicações dos amidos fosfatados.....	27
Tabela 4- Composição físico-química dos amidos nativos.....	35
Tabela 5- Teor de amilose dos amidos nativos.....	42
Tabela 6- Poder de inchamento e solubilidade a 95 °C dos grânulos dos amidos nativos.....	43
Tabela 7- Propriedades de pasta dos amidos nativos.....	44
Tabela 8- Propriedades térmicas de gelatinização e retrogradação dos amidos nativos.....	47

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	19
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	21
2.1	Matérias primas.....	21
2.2	Amido.....	22
2.3	Amido modificado.....	26
2.3.1	Amido fosfatado.....	26
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	30
3.1	Material.....	30
3.2	Métodos.....	30
3.2.1	Extração do amido.....	30
3.2.2	Composição físico-química dos amidos.....	31
3.2.3	Caracterização dos amidos nativos e fosfatados.....	31
3.2.3.1	Morfologia.....	31
3.2.3.2	Tamanho dos grânulos.....	31
3.2.3.3	Difração de raio-X e cristalinidade relativa.....	32
3.2.3.4	Amilose.....	32
3.2.3.5	Poder de inchamento e solubilidade.....	32
3.2.3.6	Propriedades de pasta.....	33
3.2.3.7	Propriedades térmicas.....	33
3.2.4	Fosfatação dos amidos.....	34
3.2.5	Análise estatística dos dados.....	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
4.1	Caracterização dos amidos nativos.....	35
4.1.1	Composição físico-química.....	35
4.1.2	Morfologia e distribuição de tamanho dos grânulos.....	37
4.1.3	Difração de raio-X e cristalinidade relativa.....	39
4.1.4	Amilose.....	41
4.1.5	Poder de inchamento e solubilidade.....	42
4.1.6	Propriedades de pasta.....	44
4.1.7	Propriedades térmicas.....	47
4.2	Efeito do tempo de reação da fosfatação sobre as características dos amidos.....	49

4.2.1	Teor de fósforo.....	49
4.2.2	Morfologia e distribuição de tamanho dos grânulos.....	51
4.2.3	Difração de raio-X e cristalinidade relativa.....	55
4.2.4	Amilose.....	58
4.2.5	Poder de inchamento e solubilidade.....	59
4.2.6	Propriedades de pasta.....	61
4.2.7	Propriedades térmicas.....	64
5	CONCLUSÕES.....	69
	REFERÊNCIAS.....	71

1 INTRODUÇÃO

As fontes de amido industrial mais utilizadas mundialmente são os cereais, como o milho e o trigo, e as raízes e tubérculos, como a mandioca e a batata (FRANCO et al., 2002), existindo uma necessidade em demanda, tanto de implantação quanto de informações, sobre novas fontes amiláceas com potencialidades para suprir a carência do mercado consumidor deste polímero.

Amidos de fontes botânicas diferentes possuem distintas propriedades e funcionalidades, tornando-se crescente o interesse em encontrar fontes de amido com propriedades peculiares e exclusivas (WANG et al., 2015). O Brasil é um grande produtor de amido de mandioca, no entanto, também possui amiláceas com grande potencial de utilização como fontes alternativas de amidos comerciais nativos e modificados, como por exemplo, a batata-doce e a araruta.

O amido é importante matéria prima para diversos segmentos industriais (HUANG et al., 2015a). De todo amido empregado nas indústrias, aproximadamente 60 % é utilizado pela indústria alimentícia e os outros 40 % em produtos farmacêuticos e de fins não alimentícios (LEONEL, 2007; COPELAND et al., 2009).

A modificação do amido nativo é uma opção para superar suas limitações para as diversas aplicações industriais, possibilitando assim, alterações estruturais e funcionais que atendam as demandas específicas de cada aplicação (ZHU, 2015). Dessa maneira, as propriedades reológicas do amido podem ser adaptadas ou melhoradas por meio de modificações físicas, químicas, enzimáticas ou genéticas (CHIU; SOLAREK, 2009).

A modificação química pode ser utilizada para melhorar as propriedades funcionais do amido, e dessa maneira, estabilizar os grânulos de amido diante de processos como aquecimento elevado, baixo pH, estabilidade à ciclos de congelamento/descongelamento ou estocagem prolongada (BATISTA; SILVA; LIBERATO, 2010).

A modificação química com fosfatos afeta a capacidade coloidal do amido, caracterizando-se por elevar o poder de inchamento e a solubilização do amido, reduzir a temperatura de gelatinização, aumentar a claridade da pasta e a viscosidade do gel. Estas alterações possibilitam usos diversos na indústria alimentícia, bem como na produção de filme, por apresentarem maior resistência à

água e estabilidade térmica (SIVAK; PREISS, 1998; KAEWTATIP; THONGMEE, 2013).

Diferentes níveis e formas químicas dos ésteres de fosfato podem conferir diferentes funcionalidades ao amido fosfatado, e suas propriedades dependem do grau de substituição, tipo de amido, tempo e temperatura de reação (STAHL et al., 2007; SANTOS, 2012).

Considerando que o Brasil é o segundo maior produtor mundial de amido de mandioca, tem destacada produção agrícola de batata-doce e araruta, potenciais fontes de amidos comerciais, e que a modificação por fosfatação pode ampliar as aplicações industriais desses amidos, este estudo teve por objetivos: caracterizar os amidos dessas três fontes botânicas quanto às características morfológicas e propriedades físico-químicas; avaliar os efeitos do tempo de reação sobre as propriedades dos amidos e estabelecer a melhor condição de tempo para a obtenção dos amidos fosfatados.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Matérias primas

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) é uma planta amplamente cultivada em regiões tropicais e subtropicais da América Latina, África e Ásia, com boa adaptabilidade a diversidades climáticas, e baixa exigência de fertilidade do solo (ALVES, 2002).

De acordo com Ferrari, Leonel e Mischan (2014), as raízes de mandioca apresentam em média 86 % de amido, 0,1 % de cinzas, 0,4 % de proteínas, 0,1 % de lipídeos e 0,4 % de fibras (expressos em base seca).

No cenário mundial, no ano de 2016, a Nigéria se destacou como maior produtor de mandioca, seguidos pela Tailândia e Brasil. No Brasil, a mandioca é cultivada em praticamente todos os estados e está entre as oito culturas mais produzidas no país. A produção de mandioca no Brasil em 2016 foi estimada em 21,1 milhões de toneladas, com rendimento médio de 14,9 t ha⁻¹ em área de aproximadamente 1,4 milhões hectares (FAOSTAT, 2018). A produção brasileira de mandioca pode ser classificada em dois cenários bastante distintos, ou seja, o de produção de mandioca de “mesa” e o de produção de mandioca para a indústria. A mandioca classificada para indústria tem diversos usos, dos quais a farinha e o amido são os mais relevantes (LEONEL; FERNANDES; FRANCO, 2015; TIRONI et al., 2015).

A batata-doce (*Ipomoea batatas* L.) é uma planta rasteira, pertencente à família botânica das Convolvuláceas, originária da América Latina. Destaca-se pelo alto rendimento por hectare, baixo custo de produção e retorno elevado (ZHU; WANG, 2014). A produção mundial de batata-doce no ano de 2016 foi de 105,2 milhões de toneladas e o maior produtor mundial foi a China, com 70,8 milhões de toneladas. A produção brasileira em 2016 foi estimada em 669,45 mil toneladas, com rendimento médio de 14,1 t ha⁻¹ em área de aproximadamente 47,6 mil ha (FAOSTAT, 2018).

A batata-doce possui uma produção rústica e de fácil manutenção, cultivada em praticamente todas as regiões do Brasil, com destaques para as regiões Sul e Nordeste (IBGE, 2014). Suas raízes tuberosas podem ser consumidas na forma *in natura* ou processada. Assim como a mandioca, a batata-doce é matéria prima para a produção de farinha e amido, utilizando praticamente o mesmo processo e a mesma destinação (LEONEL; FERNANDES; FRANCO, 2015).

A batata-doce apresenta valores de 59,1-77,7 % de umidade, 1,0-4,3 % de proteína, 0,3-0,9 % de lipídeos, 13,4-33,5 % de carboidratos totais, 1,3-3,8 % de fibras e 0,6-2,7 % de cinzas, sendo, portanto, um tubérculo rico em carboidratos e com baixos teores de proteínas e gorduras (ANTONIO et al., 2011).

A araruta (*Maranta arundinaceaea* L.) é originária de regiões tropicais da América do Sul, incluindo o Brasil Central. É uma planta herbácea perene, formada por um intrincado complexo de pequenos caules rizomatosos no sistema radicular (MAPA, 2010). As variedades mais encontradas da araruta são a “Comum” e a “Creoula”. A “Comum” produz rizomas claros, enquanto a “Creoula” possui rizomas que apresentam coloração escura. Os caules rizomatosos são destinados especialmente para a extração de amido, utilizado como ingrediente na indústria de alimentos na formulação de pães, bolachas, pudins, geleias, bolos e molhos (NEVES; COELHO; ALMEIDA, 2005; JYOTHI et al., 2010; MAPA, 2010).

Pérez, Lares e Gonzáles (1997), analisando rizomas de araruta cultivados na Venezuela, obtiveram 79,9 % de umidade, 5,5 % de proteína, 6,0 % de lipídeos, 2,8 % de cinzas, 7,5 % de fibras e 78,2 % de carboidratos totais (expressos em base seca).

2.2 Amido

O amido é o produto final do processo fotossintético e reserva de carbono das plantas (CEREDA et al., 2001). Encontra-se na forma de grânulos de tamanhos e formatos variados, dependendo de sua fonte botânica. Cereais, leguminosas, tubérculos, raízes e alguns frutos apresentam quantidades de amido que variam de 30 a 85 % em base seca (JANE, 2009; PÉREZ; BALDWIN; GALLANT, 2009; PÉREZ; BERTOFT, 2010).

Na indústria o amido é utilizado como texturizante, ligante de água, substituto de gordura, espessante, além de proteger os alimentos durante o processamento (DEMIATE; PEDROSO, 2008). Diferentes tipos de indústrias utilizam o amido, como por exemplo, a indústria de alimentos, papel, têxtil, tinta, biocombustível e adesivo. Na Tabela 1 estão apresentadas as principais aplicações dos amidos de mandioca, batata-doce e araruta.

Tabela 1- Aplicações dos amidos de mandioca, batata-doce e araruta

Amido	Aplicações	Referências
Mandioca	Agente espessante e estabilizante em alimentos (molhos, condimentos, iogurtes, congelados); ração animal; indústria farmacêutica; biocombustível.	Lu; Ding; Wu (2011); Wani et al. (2012)
Batata-doce	Agente de textura, espessante, estabilizante, barreira na perda de água em alimentos (<i>noodles</i> , <i>snacks</i> , sopas, carnes, pães, bebidas, condimentos); ingrediente funcional; papel; têxtil; tinta; combustível; adesivo plástico.	Mu et al. (2017); Aina et al. (2012); Yong et al. (2018)
Araruta	Agente espessante, gelificante, substituto de gordura em alimentos (molhos e condimentos); formulação de cosméticos (aerossóis, pó para pele); produção de embalagens biodegradáveis de alimentos; agente de encapsulamento em produtos farmacêuticos.	Nogueira; Fakhouri; Oliveira (2018)

O grânulo de amido é formado por dois polímeros, a amilose e a amilopectina, formados por unidades de α -D-glicose unidas por ligações glicosídicas α -(1 \rightarrow 4) e α -(1 \rightarrow 6). A amilose é uma molécula essencialmente linear, contendo aproximadamente 99 % de ligações α -(1 \rightarrow 4). A amilopectina, por sua vez, apresenta massa molecular superior ao da amilose e uma estrutura esférica formada por centenas de cadeias lineares compostas de 20 a 30 unidades de glicose unidas por ligações α -(1 \rightarrow 4), que por sua vez são ligadas umas as outras por ligações α -(1 \rightarrow 6). Esses polímeros são organizados na forma de grânulos, que apresentam uma estrutura semicristalina (SINGH et al., 2003). As funcionalidades dos amidos são muito influenciadas pelo teor de amilose e pelo tamanho das cadeias laterais da amilopectina (TAKIZAWA et al., 2004; HUANG et al., 2015a).

O teor de amilose varia de 20 a 30 % em amidos normais (WEBER; COLLARES-QUEIROZ; CHANG, 2009; BURESOVÁ et al., 2010).

O teor de fósforo pode afetar as propriedades funcionais dos amidos (FRANCO et al., 2002), auxiliando na obtenção de pastas mais claras, com elevada

viscosidade, promovendo a ligação dos grânulos com a água (HOOVER, 2001; WATTANCHANT et al., 2003).

O amido é constituído de regiões chamadas cristalinas e amorfas. A amilopectina (ligação ramificada fortemente empacotada) é arranjada em domínios cristalinos, enquanto a amilose se encontra nas áreas amorfas (BULÉON et al., 1998; JACOBS; DELCOUR, 1998). Sendo assim, o amido possui regiões com alto e baixo índice de refração, cristalinidade, densidade e resistência às enzimas e aos ácidos (FRANCO et al., 2001). As estruturas cristalinas dos grânulos possuem padrões de difração de raio-X tipo A, B ou C, dependendo da fonte botânica, em função do empacotamento das duplas hélices da amilopectina (SINGH et al., 2003; JANE, 2006; PÉREZ; BALDWIN; GALLANT, 2009).

Quando o amido é aquecido, em excesso de água, a uma temperatura mais alta que a temperatura de gelatinização, ocorre a quebra das ligações de hidrogênio, causando o rompimento da estrutura cristalina e a formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e os grupos hidroxilas da amilose e da amilopectina. Isso proporciona aumento do tamanho do grânulo devido ao inchamento e solubilidade, que variam com o tipo de amido (DEL BEM, 2016). Segundo Sriburi e Hill (2000), a alta capacidade de absorção de água é interessante para o preparo de alimentos instantâneos.

A viscosidade do amido gelatinizado é determinada pelo inchamento dos grânulos e pela resistência ao calor e agitação mecânica (FRANCO et al., 2001).

A retrogradação acontece durante o resfriamento e armazenamento do amido gelatinizado. Após sua gelatinização, as cadeias ficam com menos energia, fazendo com que as moléculas que constituem o amido apresentem forte tendência a se reassociar por ligações de hidrogênio com moléculas adjacentes, formando uma nova estrutura ordenada (BELLO-PÉREZ; MONTEALVO; ACEVEDO, 2006). O comportamento da pasta é determinado pelas mudanças que ocorrem durante a gelatinização e retrogradação do amido, as quais são medidas por meio da utilização de equipamentos como o Viscoamilógrafo Brabender e Rápido Visco Analisador (RVA) (FRANCO et al., 2001).

A técnica da calorimetria exploratória diferencial (*Differential Scanning Calorimetry* – DSC) determina as propriedades térmicas do amido, por meio da análise da quebra das ligações no interior dos grânulos e da temperatura e energia envolvida (entalpia) na transição de um grânulo semicristalino para um gel amorfo

(CEREDA et al., 2001). Essas características reunidas dos amidos, como relação entre amilose e amilopectina, estrutura cristalina, tamanho, forma dos grânulos, teor de fósforo, poder de inchamento, solubilidade e propriedades de pasta e térmicas, fornecem informações relevantes que contribuem para sua aplicabilidade dentro de todos os ramos industriais. A Tabela 2 apresenta as principais características dos amidos de mandioca, batata-doce e ararutas estudadas por diversos autores.

Tabela 2- Características dos amidos de mandioca, batata-doce e araruta

	Mandioca¹	Batata-doce²	Araruta³
	Irregular (oval, redondo, côncavo e truncado)	Poligonal, esférico, oval e redondo)	Circular (elíptico e oval)
Forma dos grânulos			
Tamanho de grânulo (µm)	2-32	0,8-44,7	4-50
Padrão de raio-X	A ou C _A	A ou C _A	A, B ou C
Cristalinidade (%)	15,3-49	27,8-37,9	37,7
Amilose (%)	0-30,3	15,3-28,8	16-35
Fósforo (%)	0,0029-0,021	0,014-0,022	0,034
Poder de Inchamento (g g ⁻¹)	0,8-48,2 (75 °C)	32,3-50 (85 °C)	11-12 (90 °C)
Solubilidade (%)	0,2-16,6 (75 °C)	1,5-13,6 (85 °C)	13,2-17,2 (90 °C)
Propriedades de pasta (RVA)			
-Temperatura de pasta (°C)	58,8-71,2	65,9-87,7	71-90
-Pico de viscosidade (RVU)	12,16-890	143-469	128-526
-Quebra de viscosidade (RVU)	344-491	29,4-255	120-342
- Retrogradação (RVU)	124-400	15-78	50-80
Propriedades gelatinização			
-Temperatura inicial (°C)	54,0-70,0	66,2-71,3	57,4-71,8
-Temperatura pico (°C)	63,3-71,2	68,5-79,8	65,3-75,3
-Temperatura final (°C)	72,7-78,3	73,5-88,5	79,5-80,5
-ΔH Variação entalpia (J g ⁻¹)	2,7-14,4	7,8-15,5	12,9-13,7

*1 RVU= 12 centipoise (cp).

Fonte: ¹Zhu (2015); Garcia (2017); Rolland-Sabate et al. (2013). ²Mu et al., (2017); Santos et al., (2019). ³Moorthy (2002); Wickramasinghe et al. (2009); Villas-Boas; Franco (2016); Nogueira; Fakhourib; Oliveira (2018); Wang; Reddy; Xu (2018).

2.3 Amido modificado

Os hábitos de consumo da população moderna têm aumentado a produção de amidos modificados, principalmente devido à busca pela praticidade. O amido utilizado na indústria alimentícia exige algumas propriedades específicas para que atendam às condições de processamento, e a modificação é uma maneira de superar suas limitações, alterando sua estrutura e funcionalidade (CHIU; SOLAREK, 2009; ZHU, 2015).

Os métodos químicos de modificação envolvem a inclusão de grupos funcionais entre as moléculas de amidos, resultando em alterações consideráveis nas propriedades físico-químicas desses amidos (SHI et al., 2013). Um dos objetivos da modificação é evitar o efeito da retrogradação, quando as cadeias de amilose e amilopectina que formam o amido, se reassociam, resultando na perda de água ou sinérese (FIGUEIREDO JUNIOR, 1997).

2.3.1 Amido fosfatado

A fosfatação, surgida no início do século 20, é uma das técnicas mais antigas utilizadas na modificação de amido para melhorar suas propriedades funcionais e modificar suas características de pasta, gelatinização e retrogradação (PASCHALL, 1964; MARTÍN-MARTÍNEZ, 2004). Com o desenvolvimento de técnicas analíticas, grande número de estudos sobre amido fosfatado vem sendo realizados.

O amido modificado possui maiores aplicações na indústria quando comparado ao amido nativo. O amido pode reagir facilmente com fosfato para produzir o fosfato de amido, que melhora as propriedades físico-químicas do amido nativo, mesmo com baixo grau de substituição. O amido fosfatado não é suscetível à degradação por bactérias e tem maior viscosidade e transparência que o amido em sua forma natural (TIAN, 2005).

O amido é fosfatado naturalmente, existindo algumas moléculas de fósforo ligadas a ele. No entanto, essa fosforilação natural ocorre principalmente em amido de batata, que possui de 0,07-0,09 % de fósforo (YANG et al., 2001). A fosforilação é restrita à fração da amilopectina e acontece nas posições C2, C3 e C6 dos resíduos de glicose (FETTKE et al., 2009). As cadeias unitárias longas são mais substituídas do que as curtas, e a substituição de fosfato C6 é mais acentuada em

regiões amorfas (BLENNOW et al., 2000). De acordo com Wurzburg (1986), amidos nativos contêm pequenas quantidades de fósforo, geralmente inferior a 0,1 %.

O fósforo é o componente efetivo do fosfato, e é também um ingrediente nutricional muito importante em alimentos funcionais. Amidos fosfatados apresentam pastas mais claras, maior viscosidade, solubilidade, poder de inchamento e também maior estabilidade frente ao congelamento e descongelamento. Além disso, as pastas de amido fosfatado apresentam grande resistência à retrogradação, maior estabilidade durante o armazenamento e também a ciclos de congelamento e descongelamento, possibilitando o uso do amido modificado por fosfatação em produtos congelados e enlatados, podendo ainda ser empregado como agente emulsificante, devido a sua polaridade característica (STAHL et al., 2007; WEI et al., 2011). Na Tabela 3 estão apresentadas as principais aplicações de amidos fosfatados.

Tabela 3- Aplicações dos amidos fosfatados

Tipo de Indústria	Aplicações
Alimentos	<i>Noodles</i> , alimentos congelados, enlatados, óleos, produtos cárneos, xaropes, produtos lácteos, biofilmes para embalagem de alimentos
Papel	Adesivo de revestimento em papelão; brilho e acabamento; aditivo antiumectante
Têxtil	Dimensionamento, espessamento, impressão e tingimento de tecidos; aditivo para redução de custos e redução da contaminação ambiental

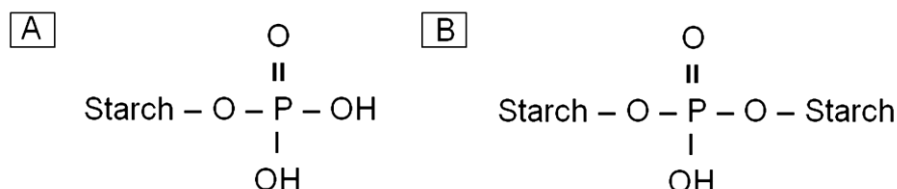
Fonte: Adaptado de Wei et al. (2011).

As propriedades dos amidos fosfatados dependem muito da fonte botânica, quantidade de reagentes, pH, utilização de catalisador, tempo de reação, tipo de fosfatação (substituição ou ligação cruzada) e a distribuição do substituinte na molécula de amido (HIRSCH; KOKINI, 2002).

O grau de fosfatação do amido determina as suas propriedades físico-químicas e é, portanto, importante para diversas aplicações industriais. Diferentes níveis e formas químicas dos ésteres de fosfato podem conferir diferentes funcionalidades ao amido fosfatado. Fosfatos de amido podem ser agrupados em duas classes: fosfato

de amido monosubstituído, ou amido fosfato monoéster, e fosfato de amido disubstituído, ou amido fosfato diéster (SANG et al., 2010), representados pela Figura 1.

Figura 1- Classes dos amidos fosfatados



A, Fosfato de amido monosubstituído (ligação por substituição); B, Fosfato de amido disubstituído (ligação cruzada ou *crosslinking*).

Fonte: Adaptado de Rechsteiner (2009).

Fosfato de amido monosubstituído, cuja estrutura é um único grupo fosfato esterificado para uma hidroxila do amido, confere aparência melhorada, higroscopicidade, transparência da solução, grânulos mais inchados e viscosidade em concentrações de fósforo entre 0,1 e 0,4 %. Em contraste, fosfato de amido disubstituído (intercruzado ou *crosslinking*), cuja estrutura é um único grupo fosfato esterificado (ligação cruzada) para duas hidroxilas do amido, proporciona melhores propriedades de pasta mesmo em níveis muito baixos de fósforo (<0,04 %), além de conferir pastas mais estáveis frente ao aquecimento, pH baixo e ao cisalhamento (TOMASIK; SCHILLING, 2004; SANG et al., 2010).

O amido fosfatado tem sido obtido principalmente por processos convencionais. Entretanto, novos processos que buscam fornecer melhores resultados vêm sendo relatados. O amido fosfatado pode ser intercruzado ou fosforilado. O processo de obtenção de amido intercruzado é geralmente realizado em amidos granulares com a adição de reagentes bi ou poli funcionais a suspensões alcalinas (pH 7,5-12,0) com temperaturas que podem variar de 25 a 50 °C (VARAVINIT et al., 2007; YUSSOF; UTRA; ALIAS, 2013). Trimetafosfato de sódio (TMPS), epicloridrina e cloreto de fosforila são reagentes comumente utilizados no intercruzamento de amidos (KAUR; SINGH; SINGH, 2006; KOO; LEE; LEE, 2010). Esses reagentes são capazes de formar ligações intramoleculares do tipo éteres ou ésteres entre os grupos hidroxilas das moléculas de amido (WONGSAGONSUP et al., 2005; KOO;

LEE; LEE, 2010). Por outro lado, o processo da fosforilação ocorre em temperaturas altas (120 a 170 °C) através da mistura entre o amido e o tripolifosfato de sódio (TPPS) em condições neutras. A combinação dos dois processos vem sendo utilizada por alguns autores, uma vez que a mistura do TMPS e TPPS apresenta melhores resultados do que o uso isolado do TMPS na formação de fosfato de amido dissubstituído (LIM; SEIB, 1993; WONGSAGONSUP et al., 2005).

O amido modificado quimicamente é considerado um aditivo químico em alimentos, portanto, o *Codex Alimentarius* preconiza níveis de fósforo até 0,5 % para amido de batata e trigo; e 0,4 % para amidos de outras fontes (FAO, 2018). O *Food and Drug Administration* (FDA, 2007) permite, em alimentos, o uso de amidos modificados com ortofosfato monossódio, tripolifosfato de sódio (com fósforo residual até 0,40 %), trimetafosfato de sódio (fósforo residual até 0,04 %), e oxicloreto de fósforo (até 0,10 %).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

O amido de mandioca nativo foi doado pela Lotus Comércio e Indústria de Produtos de Mandioca LTDA., localizada na cidade de Cândido Mota/SP. Os amidos de batata-doce e araruta foram extraídos no laboratório do CERAT a partir de raízes e rizomas cultivados na Fazenda Experimental da UNESP, localizada na cidade de São Manuel/SP (latitude: 22° 44' 52" Sul, longitude: 48° 35' 1" Oeste, 750 metros acima do nível do mar), pertencente à Faculdade de Ciências Agronômicas, UNESP/Botucatu-SP. O solo é classificado como latossolo vermelho distrófico, textura arenosa com teores de argila, silte e areia de 104, 24 e 872 g kg⁻¹, respectivamente. O clima da região é classificado como temperado mesotérmico, com temperatura, precipitação fluvial e índice de insolação anual média em torno de 21 °C, 1.377 mm e 371 horas de luz, respectivamente. As ramas de batata-doce foram plantadas em outubro/2015 e as raízes colhidas após 160 dias. As mudas de araruta foram plantadas em setembro/2015 e os rizomas foram colhidos após 270 dias, quando mais de 50 % das folhas apresentavam coloração parda e estavam murchas. Os cultivos das duas espécies seguiram as recomendações técnicas para as culturas.

3.2 Métodos

3.2.1 Extração do amido

A batata-doce e a araruta foram lavadas para remoção das sujidades oriundas do campo (terra, folhas, etc.) e descascadas para remoção da casca em cilindro lavador/descascador. Em seguida foram desintegradas na presença de água gelada em liquidificador industrial (cevadeira). A suspensão obtida foi passada por peneiras de abertura de 0,250 mm (60 mesh) e 0,088 mm (170 mesh), respectivamente. Após a decantação, o amido foi recuperado do fundo do recipiente e lavado com água até obtenção de um sobrenadante limpo. O bagaço retido nas peneiras foi novamente levado ao liquidificador para remoção do amido residual. Depois de recuperado, o amido foi seco em estufa com circulação forçada de ar à temperatura de 40 °C.

3.2.2 Composição físico-química dos amidos

Os amidos nativos de mandioca, batata-doce e araruta foram analisados para umidade, cinzas, proteína, fibra total, lipídeos, açúcares totais, pH, acidez (AOAC, 2012), amido (ISO, 1987) e fósforo (Malavolta, Vitti e Oliveira, 1997). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

3.2.3 Caracterização dos amidos nativos e fosfatados

Os amidos nativos e fosfatados das três fontes foram caracterizados quanto à morfologia geral, tamanho e distribuição dos grânulos, difração de raio-X e cristalinidade relativa, amilose, poder de inchamento e solubilidade, propriedades de pasta e propriedades térmicas. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

3.2.3.1 Morfologia

A morfologia dos grânulos de amido foi analisada em microscópio eletrônico de varredura (EVO LS15, Carl Zeiss), sob amperagem de 80 mA e voltagem de 12,5 Kv. Os amidos foram fixados em suportes com fita adesiva dupla face e cobertos com uma fina camada de ouro em metalizador BAL-TEC SCD 050 por 220 segundos. As imagens foram visualizadas, selecionadas e salvas por meio de software acoplado ao equipamento.

3.2.3.2 Tamanho dos grânulos

O tamanho e distribuição dos grânulos de amido foram analisados em um analisador de tamanho de partículas (Mastersizer 2000, Malvern Instruments Ltda versão 5.6 LTDA.) conforme descrito por Fernandes et al. (2019). Na análise foi determinada a distribuição de tamanho dos grânulos dos amidos, expressas em porcentagem, e o diâmetro médio volumétrico (D_{4,3}), expresso em micrômetro.

3.2.3.3 Difração de raio-X e cristalinidade relativa

Para equilíbrio da umidade, os amidos foram mantidos em dessecador com solução de BaCl₂ saturada (25 °C, a_w = 0,9) durante 10 dias. Os padrões de difração de raio-X foram determinados utilizando-se difractômetro de raio-X de bancada (Rigaku MiniFlex 600, Tokyo, Japan), com radiação monocromática de Cu, linha K, L = 1,542 Å. As amostras foram analisadas sob ângulo 2θ variando de 5° a 40°, com velocidade de varredura de 5° min⁻¹. As condições de uso foram 40 kV e 15 mA. A cristalinidade relativa dos amidos foi determinada de acordo com a metodologia descrita por Nara e Komiya (1983) com a utilização do *software* Origin 7.5 (Microcal Inc., Northampton, MA, USA).

3.2.3.4 Amilose

O teor de amilose foi determinado conforme metodologia ISO-6647 (1987). Antes da realização dessa análise os amidos foram desengordurados, obtidos do processo de extração de lipídeos (item 3.2.2). Os resultados foram apresentados em porcentagem de amilose.

3.2.3.5 Poder de inchamento e solubilidade

O poder de inchamento e a solubilidade dos amidos foram determinados conforme metodologia descrita por Schoch (1964) e calculados de acordo com as equações:

$$\text{Poder de Inchamento (g g}^{-1}\text{)} = \frac{\text{peso de material sedimentado (gel)} \times 100}{\text{peso da amostra (b.s.)} \times (100 - \% \text{ sólidos solúveis})}$$

$$\text{Solubilidade (\%)} = \frac{\text{peso de amido solúvel (sobrenadante)} \times 400}{\text{peso da amostra (b.s.)}}$$

3.2.3.6 Propriedades de pasta

As propriedades de pasta dos amidos foram determinadas em aparelho *Rapid Visco Analyser* (RVA), série S4A (RVA Super 4, Newport Scientific, Austrália), programação *Extrusion 1*, conforme descrito por Santos et al. (2018). A análise foi realizada utilizando-se 2,5 g de amostra em 25 g de água destilada. Foi realizada correção no peso da amostra e da água para obter 14 % de umidade, conforme manual do fabricante. Os parâmetros avaliados foram: viscosidade inicial a 25 °C (ou viscosidade a frio), pico de viscosidade (máxima), quebra de viscosidade ou *breakdown* (*breakdown* = pico de viscosidade - *hold*), viscosidade final a 25 °C e tendência à retrogradação ou *setback* (*setback* = viscosidade final - *hold*). A viscosidade foi expressa como RVU (*Rapid Visco Units*). Cada unidade RVU corresponde a 12 cP (*centipoise*).

3.2.3.7 Propriedades térmicas

As propriedades térmicas dos amidos foram determinadas utilizando Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC-Pyris 1, Perkin Elmer, EUA) de acordo com o método descrito por Fernandes et al. (2019), com algumas modificações. Amostras de amido (cerca de 2 mg) foram misturadas com água deionizada (6 µL) em recipientes de alumínio (porta-amostra) e posteriormente selados. Os porta-amostra selados foram mantidos à temperatura ambiente por 2 horas para equilíbrio e aquecidos de 25 °C a 100 °C (a uma taxa de 10 °C min⁻¹). Um porta-amostra de alumínio vazio foi utilizado como referência. Após a execução da análise em DSC, as amostras foram refrigeradas a 4 °C por 14 dias e analisadas novamente para determinação das propriedades térmicas de amidos retrogradados, seguindo os mesmos parâmetros da análise anterior. As temperaturas de transição (inicial, pico e final), a faixa de temperatura (ΔT) e a variação de entalpia (ΔH) dos amidos foram determinados utilizando o software Pyris 1 (Perkin Elmer, EUA). A taxa de retrogradação dos amidos foi calculada por meio da relação: (ΔH retrogradação/ ΔH gelatinização) x 100.

3.2.4 Fosfatação dos amidos

Para a fosfatação dos amidos utilizou-se o método descrito por Deetae et al. (2008) com algumas modificações. 1 % (m/m) de trimetafosfato de sódio (STMP) foi misturado com 4 % (m/m) de tripolifosfato de sódio (STPP), com base no peso do amido seco, e adicionados à uma solução de NaOH a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Proporções da mistura entre a solução básica e a água destilada foram variadas de modo a obter um pó com umidade de $27,58 \pm 0,4 \%$ e pH 9,5. Foram pesados 500 g (base seca) de amido, o qual foi misturado em um *mixer* com a solução dos sais, formando um pó úmido. Posteriormente a mistura foi passada em peneira de 14 mesh, a fim de obter uma amostra homogênea. Em seguida, a amostra foi levada para estufa com circulação forçada de ar a 120°C durante 7,5, 15, 30, 60 e 120 minutos.

As amostras foram retiradas da estufa e, após atingirem a temperatura ambiente, foram lavadas 3 vezes para remoção dos resíduos e sais de fosfato que não se ligaram ao amido. Para o processo de lavagem as amostras foram suspensas em 1,5 L de água destilada e a solução ajustada para pH 6,5, por meio de uma solução de HCl a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. O excesso de água presente no amido foi removido por filtração a vácuo em Funil de Buchner. Depois disso, o amido foi seco a 45°C em estufa com circulação forçada de ar durante 12 horas, moído em *mixer* e passado em peneira de 80 mesh.

3.2.5 Análise estatística dos dados

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA), com o auxílio do sistema estatístico *Sisvar*. Para as análises dos amidos nativos de mandioca, batata-doce e araruta, as médias foram comparadas pelo teste t (DMS) ($P \leq 0,05$). Os efeitos do tempo de reação da fosfatação nos amidos modificados de mandioca, batata-doce e araruta foram avaliados por análise de regressão, adotando-se como critério para a escolha do modelo, a magnitude dos coeficientes de regressão significativos ao nível de 5 % de probabilidade pelo teste F.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos amidos nativos

4.1.1 Composição físico-química

Cada amido possui uma composição centesimal, podendo apresentar diferentes quantidades de fibras, proteínas, lipídeos e minerais de acordo com a sua fonte botânica ou eficiência no método de extração. Quanto menor o valor encontrado desses componentes, melhor a qualidade do amido para as aplicações industriais. A composição físico-química dos amidos nativos de mandioca, batata-doce e araruta estão apresentadas na Tabela 4.

De acordo com a Legislação em vigor no Brasil, RDC nº 263 (BRASIL, 2005), os parâmetros mínimos de qualidade definidos para amidos e seus derivados são: umidade máxima de 18 % (m/m); acidez em mL de solução 1,5 (v/m); teor mínimo de amido de 80 % (m/m) e resíduo mineral fixo em 0,50 % (m/m). Assim, os resultados mostram que todos os amidos estão em acordo com a resolução vigente.

Tabela 4- Composição físico-química dos amidos nativos

Análises	Teores (% (m/m) em b.u.*)		
	Mandioca	Batata-doce	Araruta
Umidade	12,69±0,05	6,85±0,04	12,06±0,07
Cinzas	0,01±0,00	0,12±0,01	0,15±0,02
Proteína	0,22±0,04	0,00±0,00	0,09±0,02
Fibra	0,35±0,07	0,61±0,03	0,44±0,05
Lipídeos	0,09±0,01	0,12±0,01	0,11±0,02
Açúcares Totais	0,01±0,00	0,13±0,00	0,17±0,07
Amido	86,63±0,03	92,16±0,02	86,98±0,04
Fósforo	0,01±0,00	0,03±0,00	0,02±0,00
pH	6,28±0,04	6,54±0,30	7,05±0,03
Acidez (mL de NaOH 100 g ⁻¹)	0,56±0,05	0,73±0,05	0,50±0,04

*b.u.= base úmida.

A determinação da quantidade de consituíntes menores presentes no amido é essencial, uma vez que estas substâncias são consideradas contaminantes e podem

interferir nas propriedades funcionais do produto (NOGUEIRA; FAKHOURI; OLIVEIRA, 2018). A soma dos constituintes menores nos amidos nativos de mandioca, batata-doce e araruta foram menores que 1%, indicando padrões de qualidade necessários para fins industriais. Isso mostra que o método de extração realizado neste experimento apresentou-se eficiente para a produção de amidos com grau de pureza adequado.

Os resultados obtidos para a composição do amido de mandioca estão dentro das faixas relatadas por Zhu (2015), o qual cita grande variação na composição química desse amido, com variações de 0,03-0,29 % de cinzas, 0,06-0,75 % de proteínas, 0,11-1,9 % de fibras, 0,01-1,2 % de lipídeos e 0,0029-0,0095 % de fósforo.

De acordo com Mu et al. (2017), o amido de batata-doce apresenta as seguintes variações em sua composição físico-química: 8-11,8 % de umidade, 0,1-0,5 % de cinzas, 0,1-0,23% de proteínas, 0,14-0,21 % de lipídeos e 0,014-0,022 % de fósforo. Jangchud, Phimolsiripol e Haruthaithanasan (2003) em estudo com amido de batata-doce obtiveram 0,3-0,4 % de cinzas, 0,1 % de proteínas, 0,2-0,4 % de fibras e 0,1-0,2 % de lipídeos, resultados próximos aos encontrados no presente trabalho.

Nogueira, Fakhouri e Oliveira (2018) encontraram em amido de araruta: 15,24 % de umidade, 0,33 % de cinzas, 0,40 % de proteínas, 0,12 % de lipídeos e 83,91 % de amido, valores próximos ao encontrados no presente trabalho. Ferrari et al. (2005) estudando as características do amido de araruta observaram as seguintes variações na composição centesimal: 9,85-10,49 % de umidade, 0,18-0,21 % de cinzas, 0,19 % de proteínas, 1,05-1,30 % de fibras, 0,10-0,29 % de lipídeos, 0,88-0,95 % de açúcares totais e 84,95-85,69 % de amido.

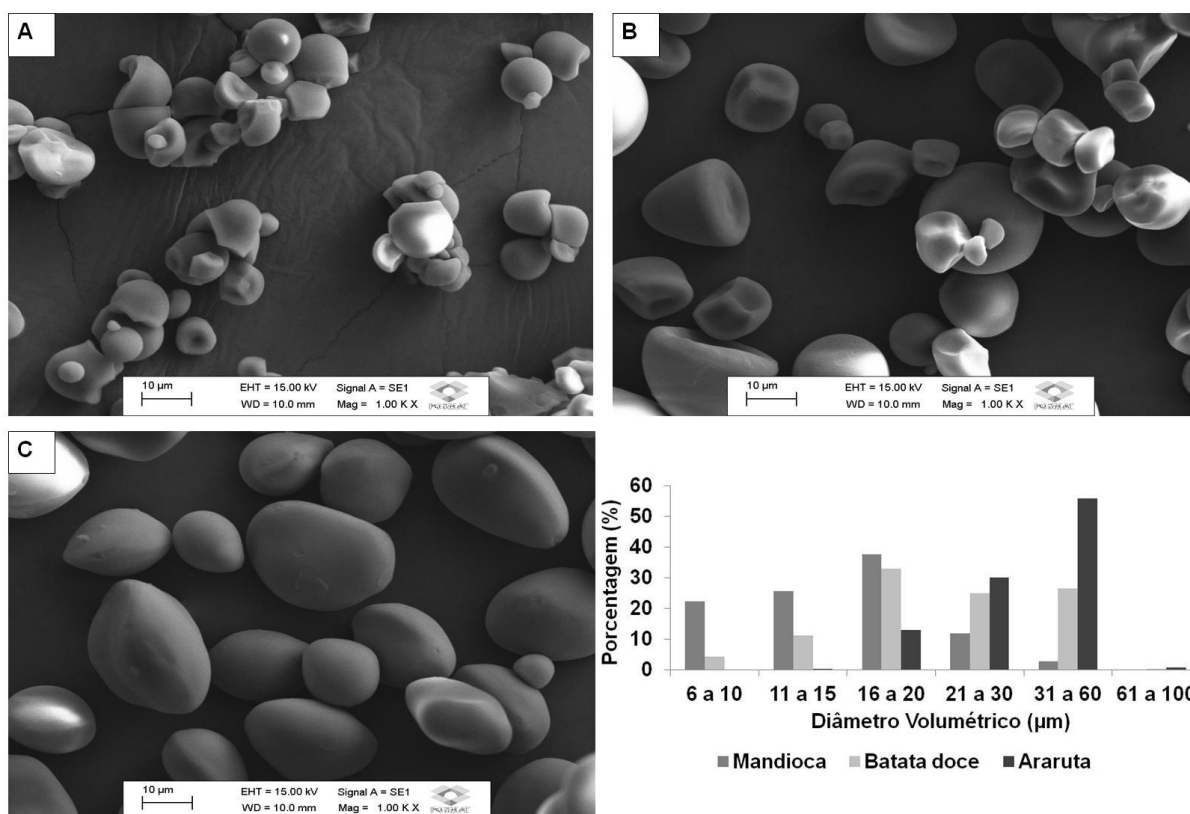
O fósforo possui papel importante e grande influência nas propriedades funcionais do amido, e está presente em grande quantidade principalmente em amido de batata. O teor de fósforo obtido nos amidos do presente trabalho foi baixo. No amido de mandioca nativo o valor encontrado (0,01 %) foi o mesmo encontrado por Peroni, Rocha e Franco (2006) e por Pérez et al. (1999). No amido de batata-doce o teor de fósforo obtido (0,03 %) foi superior ao encontrado por Peroni (2003), Santos (2016) e Garcia (2017), enquanto que no amido de araruta o teor de fósforo obtido (0,02 %) foi igual ao encontrado por Peroni, Rocha e Franco (2006) e menor que o encontrado por Villas-Boas e Franco (2016).

O fósforo aumenta a viscosidade e melhora a força do gel do amido de batata-doce, no entanto, reduz a temperatura de gelatinização, acelera o poder de inchamento e solubilidade, e aumenta a transparência. Dessa maneira, amidos de batata-doce com alto teor de fósforo são adequados, por exemplo, para a produção de macarrão tipo *noodles* (MU et al., 2017).

4.1.2 Morfologia e distribuição de tamanho dos grânulos

A Figura 2 apresenta o aspecto geral por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), a distribuição de tamanho (diâmetro volumétrico) e o diâmetro médio dos grânulos dos amidos nativos de mandioca, batata-doce e araruta.

Figura 2- Aspecto geral, distribuição de tamanho (diâmetro volumétrico) e diâmetro médio dos grânulos dos amidos nativos



Parâmetro	AMIDO		
	Mandioca	Batata-doce	Araruta
Diâmetro médio (µm)	15,15±0,14 ^c	22,96±0,10 ^b	30,19±0,06 ^a

Letras iguais na mesma linha não diferem significativamente entre si pelo teste t (DMS) ($p < 0,05$). A, mandioca; B, batata-doce; C, araruta. Aumento 1000x.

Os grânulos do amido de mandioca nativo apresentaram superfície lisa e forma arredondada (Figura 2A). Foram observados grânulos truncados, como já relatados por muitos autores (JANE et al., 1994; ATICHOKUDOMCHAI; SHOBSNGOB; VARAVINIT, 2000; MISHRA; RAI, 2006; FERRINI, et al., 2008).

A distribuição de tamanho do amido de mandioca mostrou grânulos com tamanhos variados, devido ao processo de tuberização da raiz a partir de um câmbio central (LEONEL, 2007). A distribuição teve predomínio de grânulos com diâmetro volumétrico entre 16 e 20 μm , o mesmo observado por Leonel (2007) e Singh et al. (2003). Rolland-Sabaté et al. (2012) relataram predomínio de grânulos de amido de mandioca com diâmetro entre 7 e 20 μm .

Os grânulos do amido de batata-doce nativo apresentaram forma redonda e poligonal (Figura 2B), com predomínio de grânulos com diâmetro volumétrico concentrado entre 16 e 20 μm . Grânulos redondos, poligonais ou ovais foram observados por vários autores para amido de batata-doce (ROCHA; CARNEIRO; FRANCO, 2010; ZHU et al., 2011; ZHU; WANG, 2014). Yong et al. (2018) em estudo com sete variedades de batata-doce roxa cultivadas na China, observou que os grânulos dos amidos eram redondos, poligonais, estando de acordo com o encontrado no presente trabalho.

Os grânulos do amido de araruta nativo apresentaram forma circular, oval e elíptica (Figura 2C). Observou-se uma estrutura lisa, sem fissuras, com predomínio de grânulos íntegros na faixa de 31 a 60 μm . Segundo Moorthy (2002), o amido de araruta apresenta grânulos com tamanho que varia de 5 a 50 μm . Charles et al. (2016) observou que a maioria dos grânulos de amido de araruta em seu estudo mostraram uma ampla faixa de distribuição, que incluiu uma mistura de grânulos grandes (elíptica para ovais), intermediários (oval) e pequenos (oval a elíptico), sendo que as superfícies granulares de todos os grânulos de amido pareciam ser lisa e sem evidência de fissuras, assim como observado neste experimento.

O valor do diâmetro médio dos grânulos apresentou-se maior para o amido de araruta, seguido do amido de batata-doce e por fim o amido de mandioca. O valor do diâmetro médio dos grânulos de amido de mandioca encontrado no presente trabalho está dentro da faixa de 2 a 32 μm relatados por Zhu (2015) para diferentes genótipos de mandioca.

O valor de diâmetro médio dos grânulos de amido de batata-doce obtido neste experimento está dentro da faixa relatada na literatura, que variam de 2 a 45 μm

(GUNARATNE; HOOVER, 2002; PERONI; ROCHA; FRANCO, 2006; ROLLAND-SABATÉ et al., 2012; ABEGUNDE et al., 2013; ZHU; WANG, 2014). Diferenças no tamanho dos grânulos do amido de batata-doce pode ser devido à diversidade de genes que codificam a biosíntese do amido, enzimas e fatores ambientais agindo sobre os genes e atividades enzimáticas durante o crescimento das plantas (LIU et al., 2016).

Leonel (2007) encontrou para amido de araruta diâmetro médio de 27 μm , abaixo do observado neste experimento. Charles et al. (2016) em estudo sobre propriedades dos amidos de araruta relataram diâmetro médio de 9-22 μm , enquanto Moorthy (2002) observou diâmetro médio de grânulos de araruta na faixa de 5-50 μm .

4.1.3 Difração de raio-X e cristalinidade relativa

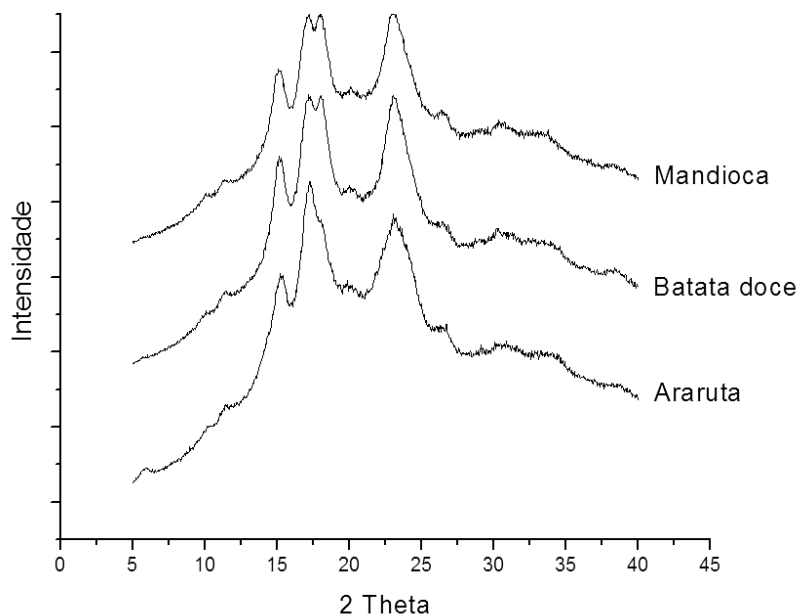
Geralmente, os amidos podem ser classificados em tipos A, B e C, de acordo com seus difractogramas de raio-X. Amido do tipo A tem pico de difração forte em 15 ° e 23 °, e picos *doubet* a cerca de 17 ° e 18 °. Amido tipo B mostra um forte pico de difração em torno de 17 ° e alguns pequenos picos a cerca de 5,6 °, 15 °, 20 °, 22 ° e 24 °. No entanto, o amido do tipo C é uma mistura de polimorfos do tipo A e B. Os difractogramas de raio-X e a cristalinidade relativa dos amidos nativos de mandioca, batata-doce e araruta estão apresentados na Figura 3.

O amido de mandioca nativo apresentou picos em 15 °, 17 °, 18 ° e 23 °, levando a classificação desse amido como tipo A. Nos trabalhos de Cavallini e Franco (2010), Gomand et al. (2010), Charoenkul et al. (2011), Rocha et al. (2011), Zhang et al. (2013), Mei et al. (2015), Maphalla e Emmambux (2016) e Santos et al. (2018) o polimorfo tipo A também foi observado para amido nativo de mandioca. No entanto, no estudo de Jyothi, Sajeev e Sreekumar (2010) esse amido foi classificado como tipo C_A.

De acordo com os resultados, o amido nativo de batata-doce apresentou picos em 15 °, 17 °, 18 ° e 23 °, apresentando polimorfismo Tipo A, assim como o amido nativo de mandioca. Em muitos estudos o amido de batata-doce apresentou polimorfismo tipo A (CAI et al., 2008; TRUNG et al., 2017), mas alguns também apresentaram padrão tipo C (ZHU et al., 2011; ZHENG et al., 2016;) ou tipo C_A, que

está entre os tipos A e C (SANTOS et al., 2019; AHMED; AKTER; EUN, 2010; YONG et al., 2018).

Figura 3- Difractogramas de raio-X e cristalinidade relativa dos amidos nativos



Parâmetro	AMIDO		
	Mandioca	Batata-doce	Araruta
Cristalinidade relativa (%)	18,77±0,15 ^b	19,99±0,18 ^a	18,86±0,33 ^b

Letras iguais na mesma linha não diferem significativamente entre si pelo teste t (DMS) ($p < 0,05$).

O amido nativo de araruta indicou uma mistura de polimorfismo tipo A e B, um padrão que pode ser referido como tipo C. Alguns dos picos observados para amido de araruta foram semelhantes aos encontrados para amidos de cereais, como o pico em 15 °, típico do padrão tipo A. No entanto, diferenças claras indicaram a presença de cristais tipo B, como o pico observado em 5,68 °, em 17 °, que foi o mais proeminente e o pico em 23 °, o mais largo. Sendo assim, o amido nativo de araruta mostrou padrão tipo C_B.

O padrão de cristalinidade do tipo B exibido também pelo amido de araruta pode estar relacionado às longas cadeias ramificadas de amilopectina (THITIPRAPHUNKUL et al., 2003), enquanto o tipo A é particular para as cadeias ramificadas curtas da amilopectina (FRANKLIN et al., 2017). Villas-Boas e Franco (2016) e Moorthy (2002) encontraram para o amido nativo de araruta cristalinidade do tipo A, caracterizada pelos picos principais em 15 °, 17 °, 18 ° e 23 °.

Grânulos nativos de amido possuem cristalinidade variando de 15 a 45 % (ZOBEL, 1988), indicando que os resultados obtidos para os amidos estudados estão de acordo com o esperado.

A cristalinidade relativa do amido nativo de batata-doce foi maior quando comparado aos amidos de mandioca e araruta, sendo que estes não apresentaram diferença significativa. O teor de amilose está diretamente ligado com o grau de cristalinidade dos amidos, uma vez que a quantidade de duplas hélices diminui com o aumento do teor de amilose (CHEETHAM; TAO, 1998). Então, quanto maior o teor de amilose, menor o grau de cristalinidade.

Srichuwong et al. (2005) e Ferrini et al. (2008) encontraram cristalinidade relativa de 31,0 % e 25,24 %, respectivamente, para amido nativo de mandioca, ou seja, superiores ao encontrado neste estudo. Já, Cavallini e Franco (2010) e Garcia (2017), encontraram valores próximos aos obtidos no presente trabalho.

Para o amido de batata-doce, Huang et al. (2015b) e Santos et al. (2019) verificaram cristalinidade de aproximadamente 25 e 38 %, respectivamente, valores superiores aos encontrados neste experimento. Yong et al. (2018) observou em sete variedades de batata-doce roxa, amidos com cristalinidade relativa que variaram de 34,0 a 37,3 %. Garcia (2017) em pesquisa sobre amidos de tuberosas encontrou valor de 19 % de cristalinidade para o amido nativo de batata-doce, o mesmo valor encontrado no presente trabalho.

Villas-Boas e Franco (2016) encontraram resultados de 37,7 % de cristalinidade para o amido nativo de araruta, superior ao observado neste estudo.

4.1.4 Amilose

Estudos demonstram que o teor de amilose e as características das partículas e microestrutura dos grânulos determinam se o amido pode ser utilizado como estabilizante, gelificante ou espessante nas indústrias. (TAKIZAWA et al., 2004; DUTTA et al., 2011; RENGSUTTHI; CHAROENREIN, 2011; MADRUGA et al., 2014; HUANG et al., 2015a). Portanto, o teor de amilose afeta a qualidade intrínseca e a aplicação dos amidos.

Para a quantificação do teor de amilose no amido, existem metodologias baseadas em Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), ligação com iodo, cromatografia, entre outros. Diferentes métodos podem trazer diferentes resultados

para a mesma amostra (CHAROENKUL et al., 2011; ZHU et al., 2011). O teor de amilose de um amido pode variar devido às variedades genéticas, estações de plantio ou idade da planta (RECHSTEINER, 2009). O teor de amilose dos amidos nativos de mandioca, batata-doce e araruta estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5- Teor de amilose dos amidos nativos

Parâmetro	AMIDO		
	Mandioca	Batata-doce	Araruta
Amilose (%)	17,19±0,02 ^c	27,15±0,39 ^a	19,66±0,46 ^b

Letras iguais na mesma linha não diferem significativamente entre si pelo teste t (DMS) ($p < 0,05$).

O amido de batata-doce nativo apresentou maior teor de amilose em relação aos outros amidos. Zhu (2015) observou variações de 0-30,3 % no teor de amilose em amido de mandioca, enquanto Sánchez et al. (2009) ao estudar uma coleção de 4050 genótipos de mandioca encontrou teores de amilose que variaram de 15,2 a 25,5 %. Freitas et al. (2004), Cavallini e Franco (2010) e Chandanasree, Gul e Riar (2016) relataram em amido de mandioca teor de amilose de 23,0 %, 23,2 % e 25,9 %, respectivamente, valores acima do obtido no presente trabalho.

O teor de amilose do amido de batata-doce, de acordo com vários estudos, situa-se entre 15,3 e 28,8 % (CHEN et al., 2003; KITAHARA et al., 2005; ZAIDUL et al., 2007; AHMED et al., 2010; NORANIZAN et al., 2010; ZHU et al., 2011; AINA et al., 2012; YONG, et al., 2018), estando de acordo com o obtido neste estudo.

Em amido de araruta, Moorthy (2002) encontrou variações de 16 a 27 % no teor de amilose. Peroni, Rocha e Franco (2006), e Jyothi, Sajeev e Sreekumar (2010) relataram valores de amilose de 20,8 % e 19,8 %, respectivamente, próximos aos obtidos no presente trabalho, enquanto Villas-Boas e Franco (2016) e Nogueira, Fakhouri e Oliveira (2018) encontraram valores de amilose de 25,1 % e 35,2 %, respectivamente.

4.1.5 Poder de inchamento e solubilidade

Durante o aquecimento, proporcionado pela modificação irreversível da organização estrutural do grânulo de amido, algumas ligações glicosídicas são rompidas, expondo centros ativos que facilitam a entrada da água. Segundo Copeland et al. (2009), a entrada da água ocorre inicialmente pelas regiões amorfas,

provocando um pequeno inchamento pelo estresse gerado entre as lamelas amorfas e cristalinas, possibilitando o aumento da solubilidade e inchamento dos amidos nativos expostos ao aquecimento. O poder de inchamento e a solubilidade dos amidos nativos de mandioca, batata-doce e araruta estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6- Poder de inchamento e solubilidade a 95 °C dos grânulos dos amidos nativos

Parâmetro	AMIDO		
	Mandioca	Batata-doce	Araruta
Poder de Inchamento (g g⁻¹)	25,80±1,41 ^b	20,07±0,32 ^c	34,94±2,13 ^a
Solubilidade (%) (m/m)	43,65±0,71 ^a	38,33±1,42 ^b	42,69±1,15 ^a

Letras iguais na mesma linha não diferem significativamente entre si pelo teste t (DMS) (p<0,05).

O amido de araruta foi o que apresentou maior poder de inchamento entre os amidos avaliados. Silva et al. (2006) e Garcia (2017) encontraram em amido de mandioca nativo valores de 14,5 e 19,4 g g⁻¹, respectivamente, valores inferiores ao encontrado neste experimento. No entanto, Zhu (2015) reunindo informações em estudo sobre diferentes variedades de mandioca, encontrou valores de poder de inchamento que variaram de 0,8 a 48,2 g g⁻¹, estando de acordo com o obtido no presente trabalho.

O valor de poder de inchamento encontrado no amido de batata-doce está de acordo com os valores relatados por Zhu et al. (2011), que variaram de 13,3 a 20,4 g g⁻¹, enquanto os amidos estudados por Zhang et al. (2018) a 95 °C apresentaram valores que variaram de 22,5 a 29,0 g g⁻¹, ligeiramente superior ao obtido no presente estudo.

A hidratação e inchamento do amido durante o aquecimento reflete a magnitude da interação entre as cadeias de amido. A relação amilose/amilopectina pode afetar a extensão dessa interação, resultando em variação no poder de inchamento e solubilidade. Dessa maneira, a amilose pode atuar como um inibidor do inchamento dos grânulos de amido e dificultar a ruptura das duplas hélices da amilopectina (LAI et al., 2016), assim como observado para o amido de batata-doce.

Peroni (2003) relatou poder de inchamento em amido de araruta de 41 g g⁻¹, enquanto Nogueira, Fakhouri e Oliveira (2018) observaram poder de inchamento de 11,32 g g⁻¹, valor maior e menor, respectivamente, ao encontrado no presente trabalho. O alto poder de inchamento do amido de araruta mostra que quando cozidos em água, seus grânulos incham muito e sua estrutura se torna frágil durante

a agitação mecânica e o cisalhamento, o que é revelado pela instabilidade ao cozimento (quebra de viscosidade) nas propriedades de pasta.

Em relação à solubilidade, o amido de mandioca e araruta não apresentaram diferença significativa, no entanto, os valores encontrados para esses amidos foram superiores ao obtido para o amido de batata-doce. Silva et al. (2006) e Santos (2016) relataram em amido de mandioca valores de 19,7 e 28,6 % para solubilidade, respectivamente, menores que o encontrado no presente trabalho.

A solubilidade do amido de batata-doce, de acordo com vários estudos, situa-se entre 12,1 e 24,1 % (OSUNDAHUNSI et al., 2003; PERONI, 2003; GARCIA, 2017; ZHANG et al., 2018), valores inferiores ao encontrado neste experimento. Ceballos et al. (2008) relatou que amidos com elevado teor de amilose e maior percentual de grânulos pequenos, como é o caso do amido de batata-doce estudado no presente trabalho, tendem a apresentar menores índices de poder de inchamento e de solubilidade.

Nogueira, Fakhouri e Oliveira (2018) mostraram que a solubilidade do amido de araruta a 90 °C foi de 17,22 %, próximo ao relatado por Pérez e Lares (2005) que foi de 13,22 % a 90 °C, menores que os encontrados no presente estudo.

4.1.6 Propriedades de pasta

Os amidos nativos de mandioca, batata-doce e araruta apresentaram perfil característico de raízes tuberosas com elevados índices de viscosidade máxima e quebra de viscosidade (Tabela 7).

Tabela 7- Propriedades de pasta dos amidos nativos

AMIDO	RVU			
	Pico	Quebra	Final	Tendência à Retrogradação
Mandioca	253,59±1,36 ^c	143,58±1,84 ^c	263,75±8,30 ^c	151,96±8,78 ^b
Batata-doce	325,55±0,92 ^a	147,00±1,63 ^b	352,84±4,63 ^a	177,56±5,34 ^a
Araruta	310,96±2,28 ^b	176,46±2,14 ^a	296,08±8,98 ^b	161,59±9,12 ^{ab}

Letras iguais na mesma coluna não diferem significativamente entre si pelo teste t (DMS) ($p < 0,05$). RVU= *Rapid Visco Units*. 1 RVU= 12 cP (*centipoise*).

A viscosidade inicial a 25 °C (ou viscosidade a frio) indica a capacidade de absorção de água de um amido à temperatura ambiente e sua capacidade de formar uma pasta viscosa (TROMBINI, 2010). Os amidos estudados apresentaram viscosidade nula a essa temperatura, indicando que todos são insolúveis e incapazes de formar gel a frio.

Os resultados obtidos mostraram que o amido nativo de mandioca apresentou menor valor de pico de viscosidade, quebra e final, o que indica que esse amido possui menor sensibilidade à temperatura e maior estabilidade, uma vez que a quebra de viscosidade é causada pela ruptura dos grânulos inchados, indicando que o amido de mandioca possui maior estabilidade dos géis formados, ou seja, menor sensibilidade às forças mecânicas e ao cisalhamento (ROJAS; ROSELL; BENEDITO, 1999). A alta estabilidade do gel do amido mandioca sugere que ele é adequado para uso em sistemas alimentares envolvendo processos severos.

O amido nativo de batata-doce apresentou maiores valores de pico de viscosidade e viscosidade final, o que indica que esse amido possui maior sensibilidade à temperatura, entretanto, apresentou menor viscosidade de quebra em relação o amido de araruta, mostrando ser um amido de maior estabilidade, ficando atrás apenas do amido de mandioca. De acordo com Mu et al. (2017) o amido de batata-doce, analisado em RVA, apresenta pico de viscosidade, viscosidade de quebra, viscosidade final e retrogradação (concentração de 10 % (m/m)) que variam de 143 a 469 RVU, de 29,4 a 255 RVU, de 82,9 a 284 RVU, e de 15 a 78 RVU, respectivamente, estando de acordo com os resultados obtidos no presente trabalho para pico de viscosidade e quebra de viscosidade. As propriedades de pasta dos amidos são influenciadas pela variedade do amido, o teor de amido, e as interações entre diferentes componentes (GAO, 2001; NUWAMANYA et al., 2010).

A amilose durante a gelatinização do amido é diluente e inibidora do poder de inchamento (SINGH et al., 2003). No presente trabalho, o maior teor de amilose encontrado para o amido de batata-doce nativo aumentou o inchamento dos grânulos. O alto teor de fósforo (0,03 %) apresentado pelo amido nativo de batata-doce também pode ter contribuído para sua maior viscosidade. Teores de fósforo alto em amidos de raízes e tubérculos contribuem para pastas mais viscosas, mais claras, aumento da capacidade de ligação com a água e, portanto, maior poder de inchamento (HOOVER, 2001; MOORTHY, 2001).

O amido de araruta mostrou pouca resistência ao atrito mecânico e a altas temperaturas, evidenciado pela maior quebra de viscosidade quando comparada aos outros amidos nativos. Este comportamento pode ser devido à proporção de grânulos com diâmetros bem acima de 20 μm , assim como o baixo teor de amilose, indicando o aumento da capacidade hidrofílica do grânulo.

Charles et al. (2016) relatou em seu estudo que o amido de araruta apresentou pico de viscosidade de 310 RVU durante o aquecimento, enquanto para quebra de viscosidade e viscosidade final observou valores de 101 RVU e 318 RVU, respectivamente. Comparativamente, Charles et al. (2016) também analisou o amido de mandioca e batata-doce, os quais apresentaram pico de viscosidade mais baixos que do amido de araruta.

Peroni (2003), em estudo com amidos nativos de diferentes fontes botânicas, observou resultados semelhantes aos encontrados no presente trabalho, em que o amido de mandioca apresentou menor viscosidade de pico e final quando comparado aos amidos de batata-doce e araruta; e em que o amido de araruta apresentou a maior viscosidade de quebra. Santos (2016) e Garcia (2017) também observaram menor viscosidade de pico, quebra e final em amido de mandioca quando comparado ao amido de batata-doce.

Em relação à retrogradação, o amido de batata-doce não apresentou diferença significativa quando comparado ao amido de araruta, no entanto, apresentou maior tendência à retrogradação que o amido de mandioca. Não houve diferença significativa entre os amidos de mandioca e araruta. Moraes (2017) relatou valor de viscosidade de 92 RVU para a retrogradação de amido de mandioca, inferior ao valor encontrado no presente trabalho. Santos (2016) e Garcia (2017) observaram valores de 144 e 192 RVU, respectivamente, para retrogradação em amido de mandioca e 149 e 157 RVU, respectivamente, para retrogradação em amido de batata-doce, valores próximos aos obtidos neste experimento.

Wickramasinghe et al. (2009) e Wang, Reddy e Xu (2018) encontraram valores de 50 e 80 RVU, respectivamente, para retrogradação em amido nativo de araruta, enquanto Charles (2016) encontrou valor de 119 RVU.

4.1.7 Propriedades térmicas

A energia necessária para a dissociação das estruturas helicoidais presente no amido varia de acordo com a sua fonte (SANTOS et al., 2018). As temperaturas de gelatinização ($T_{inicial}$, T_{pico} e T_{final}) dos amidos nativos de mandioca, batata-doce e araruta mostraram que esses amidos possuem diferentes estruturas (Tabela 8).

Tabela 8- Propriedades térmicas de gelatinização e retrogradação dos amidos nativos

Gelatinização						
AMIDO	$T_{inicial}$ (°C)	T_{pico} (°C)	T_{final} (°C)	ΔT (°C)	ΔH (J g ⁻¹)	R (%)
Mandioca	60,18±0,05 ^b	66,05±0,12 ^b	72,48±0,20 ^b	12,30±0,16 ^a	13,15±0,18 ^b	
Batata-doce	73,41±0,20 ^a	76,11±0,09 ^a	79,47±0,08 ^a	6,06±0,23 ^b	14,83±0,37 ^a	
Araruta	59,34±0,11 ^c	64,40±0,39 ^c	71,09±0,42 ^c	11,75±0,47 ^a	15,15±0,10 ^a	
Retrogradação						
Mandioca	41,83±0,02 ^a	50,42±0,11 ^b	53,34±0,78 ^c	11,51±0,76 ^c	4,61±0,09 ^b	35,08±1,13 ^b
Batata-doce	41,83±0,07 ^a	52,44±0,88 ^a	64,24±0,02 ^a	22,41±0,06 ^a	9,24±0,71 ^a	62,26±3,47 ^a
Araruta	41,77±0,06 ^a	51,83±0,02 ^a	61,22±0,06 ^b	19,45±0,01 ^b	8,55±0,50 ^a	55,14±3,19 ^a

Letras iguais na mesma coluna não diferem significativamente entre si pelo teste t (DMS) ($p < 0,05$), separadas por análise, gelatinização e retrogradação. T= temperatura; $\Delta T = (T_{Final} - T_{Inicial})$; ΔH = variação da entalpia de gelatinização; R= percentual de retrogradação ($\%R = \Delta H$ do amido modificado retrogradado / ΔH do amido gelatinizado x 100).

Os amidos de mandioca, batata-doce e araruta apresentaram temperaturas de gelatinização próximas àquelas encontradas na literatura. Para o amido de mandioca foram relatados valores de temperatura inicial, pico e conclusão entre 54,0 e 70,0 °C, 63,3 e 71,2 °C e entre 72,7 e 78,3 °C, respectivamente (ROLLAND-SABATE et al., 2013; ZHU, 2015; GARCIA, 2017). Para o amido de batata-doce foram apresentadas temperaturas de gelatinização mais altas, com temperatura inicial, pico e final entre 59,3 e 71,3 °C, 68,9 e 79,8 °C e entre 73,5 e 88,5 °C, respectivamente (PERONI; ROCHA; FRANCO, 2006; ROCHA; CARNEIRO; FRANCO, 2010; ABEGUNDE et al., 2013; HUANG et al., 2015b; MU et al., 2017; SANTOS et al., 2019). Enquanto para o amido de araruta foram relatados valores de temperatura inicial, pico e final entre 57,4 e 71,8 °C, 65,3 e 75,3 °C e entre 79,5 e 80,5 °C, respectivamente (MOORTHY, 2002; WICKRAMASINGHE et al., 2009; VILLAS-BOAS; FRANCO, 2016; NOGUEIRA; FAKHOURIB; OLIVEIRA, 2018; WANG; REDDY; XU, 2018).

As variações de entalpia dos amidos de mandioca e batata-doce estudados também foram semelhantes aos encontrados na literatura. Para o amido nativo de mandioca Rolland-Sabate et al. (2013) relataram valores entre 12,9 e 16,9 J g⁻¹, e para amido de batata-doce, Mu et al. (2017) observaram valores entre 7,8 e 15,5 J g⁻¹. Para o amido de araruta os valores observados no presente trabalho foram mais baixos em relação aos relatados na literatura, que variaram de 12,9 a 13,7 J g⁻¹ (MOORTHY, 2002; WICKRAMASINGHE et al., 2009; VILLAS-BOAS; FRANCO, 2016; NOGUEIRA; FAKHOURIB; OLIVEIRA, 2018; WANG; REDDY; XU, 2018).

Por meio da comparação entre os amidos nativos, foi possível observar que o amido de araruta apresentou menores temperaturas de gelatinização ($T_{inicial}$, T_{pico} e T_{final}), enquanto as maiores temperaturas foram verificadas para o amido de batata-doce. O maior perfil térmico observado para o amido de batata-doce pode estar relacionado à presença de forças de ligação dentro do grânulo com um alto grau de cristalinidade, que proporcionou estabilidade estrutural e tornou o grânulo mais resistente à gelatinização (SINGH et al., 2010). Temperatura e variação de entalpia (ΔH) mais elevada indicam estruturas moleculares cristalinas mais fortes ou mais ordenadas (COOKE; GIDLEY, 1992; ROCHA et al., 2011).

A faixa de temperatura de gelatinização (ΔT) indica distribuição mais homogênea dos cristais dentro dos grânulos (GENKINA et al., 2007), enquanto a variação de entalpia (ΔH) indica as duplas hélices que são desfeitas durante a gelatinização (COOKIE; GIDLEY, 1992). Dessa forma, o menor valor de ΔT encontrado no amido batata-doce indica uma homogeneidade maior de seus cristais, enquanto o valor mais elevado de ΔH pode ser atribuído às quantidades mais elevadas de duplas hélices presentes no amido de mandioca e araruta, podendo ser oriundo do maior número de cadeias ramificadas da amilopectina (COOKIE; GIDLEY, 1992), necessitando de maior energia para desfazê-las.

Diferentes resultados dos parâmetros analisados nas propriedades térmicas de gelatinização apresentados pelos amidos enfatizam as diferentes propriedades dos amidos de mandioca, batata-doce e araruta, já verificadas no presente estudo pelo diâmetro médio dos grânulos, padrão de difração de raio-X, cristalinidade relativa e teor de amilose.

Após a gelatinização e resfriamento, as moléculas que constituem o amido tendem a se reassociar por meio de ligações de hidrogênio, fenômeno denominado retrogradação (HOOVER, 1995). Nas propriedades térmicas de retrogradação todos

os amidos nativos retrogradados apresentaram menores valores de temperatura inicial, temperatura de pico, temperatura final e variação de entalpia que os apresentados nas propriedades térmicas de gelatinização, mantendo algumas diferenças já observadas entre os amidos. Menores valores de ΔH após retrogradação indicam menor energia necessária para fundir os cristais reestruturados (LAWAL, 2005). O percentual de retrogradação, conseqüentemente, mostrou o mesmo comportamento que a variação da entalpia, sendo os maiores valores de retrogradação observados nos amidos de batata-doce e araruta. Segundo Singh et al. (2010), quanto maior a variação de entalpia de retrogradação, maior a tendência à retrogradação do amido.

Mu et al. (2017) observaram que o nível de amilose também afeta diretamente a taxa de retrogradação, a temperatura de gelatinização e o poder de inchamento do amido de batata-doce. Geralmente, quanto maior o teor de amilose, mais rápida a retrogradação e, quanto maior a temperatura de gelatinização, menor o poder de inchamento.

4.2 Efeito do tempo de reação da fosfatação sobre as características dos amidos

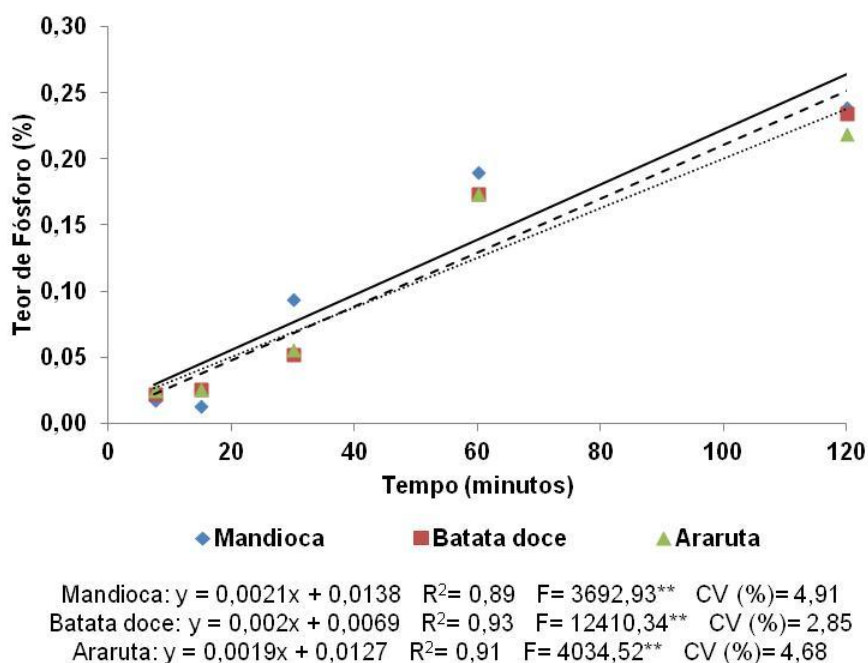
4.2.1 Teor de fósforo

O grau de fosfatação do amido determina as suas propriedades físico-químicas, sendo importante para diversas aplicações industriais. Diferentes níveis e formas químicas dos ésteres de fosfato podem conferir funcionalidades distintas ao amido fosfatado. O efeito do tempo de reação da fosfatação sobre o teor de fósforo dos amidos modificados está apresentado na Figura 4.

Os resultados mostraram que a partir do primeiro tempo de reação de 7,5 minutos ocorreu o aumento no teor de fósforo de 117 % e 50 % nos amidos de mandioca e araruta, respectivamente, em relação a seus amidos nativos. No amido de batata-doce não houve aumento nesse período, sendo possível observar incremento a partir de 15 minutos de reação. Deetae et al. (2008) e Rechsteiner (2009) também observaram incremento linear nos teores de fósforo dos amidos de arroz, mandioca e batata-doce conforme o aumento do tempo de reação da fosfatação. O aumento do teor de fósforo indica que o processo foi efetivo para

promover a ligação do fósforo e que quanto maior o tempo de exposição dos amidos aos sais de fosfato e à temperatura de 120 °C, maior a quantidade de fósforo incorporado. Para todos os amidos analisados a maior parte do fósforo foi incorporada com 60 minutos de tratamento.

Figura 4- Efeito do tempo de reação da fosfatação sobre o teor de fósforo dos amidos modificados. ** $p < 0,01$ pelo teste F



O teor de fósforo em amidos modificados quimicamente não deve ser superior a 0,04 % quando o trimetafosfato de sódio (STMP) é utilizado como agente inter cruzante, porém quando o agente inter cruzante é a mistura de trimetafosfato de sódio (STMP) e tripolifosfato de sódio (STPP) o teor de fósforo máximo permitido é de 0,4 % para que os mesmos possam ser considerados seguros para serem utilizados em produtos alimentícios (CFR, 2013; WONGSAGONSUP et al., 2014). Dessa maneira, os amidos de mandioca, batata-doce e araruta modificados por fosfatação produzidos neste experimento podem ser considerados seguros para uso em alimentos.

4.2.2 Morfologia e distribuição de tamanho dos grânulos

A espécie botânica determina o tamanho e a forma dos grânulos de amido, e o estágio de desenvolvimento e a forma de tuberização da planta determinam a distribuição de tamanho. O efeito do tempo de reação da fosfatação sobre os aspectos gerais dos amidos modificados observados por microscopia eletrônica de varredura está apresentado na Figura 5.

Os amidos modificados de mandioca e araruta observados por microscopia eletrônica de varredura (aumento de 1000x) apresentaram pequenas diferenças no aspecto geral com o aumento do tempo de reação da fosfatação, com os mesmos formatos e aspectos superficiais característicos dos grânulos desses amidos em sua forma nativa. No amido de batata-doce foi possível observar com 60 minutos de reação a presença de alguns grânulos mais enrugados, que pode estar relacionado à maior hidratação e posterior secagem das camadas mais externas dos grânulos, fazendo com que sua superfície se torne côncava e ligeiramente enrugada (SANTOS et al., 2019).

Por meio da análise de distribuição de tamanho dos grânulos, no entanto, pode-se observar que em todos os amidos o aumento do tempo de reação ocasionou aumento de tamanho e menor uniformidade dos grânulos. O efeito do tempo de reação da fosfatação sobre a distribuição de tamanho dos grânulos dos amidos modificados está apresentado na Figura 6.

No amido de mandioca, o número de grânulos com diâmetro volumétrico entre 31 e 150 μm intensificou-se a partir de 60 minutos de reação (Figura 6A). Com 7,5 minutos, 0 % dos grânulos de amido de mandioca apresentou diâmetro volumétrico acima de 61 μm , enquanto que com 120 minutos esse valor passou para 32,1 %. No amido de batata-doce foi possível observar grânulos com diâmetro volumétrico entre 101 e 150 μm após 120 minutos de reação (Figura 6B), enquanto que nos amidos de mandioca e araruta foram observados grânulos desse diâmetro já com 60 minutos. Com 7,5 minutos, 4,7 % dos grânulos de amido de batata-doce apresentaram diâmetro volumétrico acima de 61 μm , enquanto que com 120 minutos esse valor passou para 8,9 %. No amido de araruta o número de grânulos com diâmetro volumétrico acima de 61 μm passou de 1,9 % para 34,3 % com 7,5 e 120 minutos, respectivamente (Figura 6C), próximo ao comportamento observado no amido de mandioca.

Figura 5- Efeito do tempo de reação da fosfatação (7,5, 15, 30, 60 e 120 minutos) sobre o aspecto geral dos amidos modificados de mandioca, batata-doce e araruta obtidos por microscopia eletrônica de varredura. Aumento de 1000x

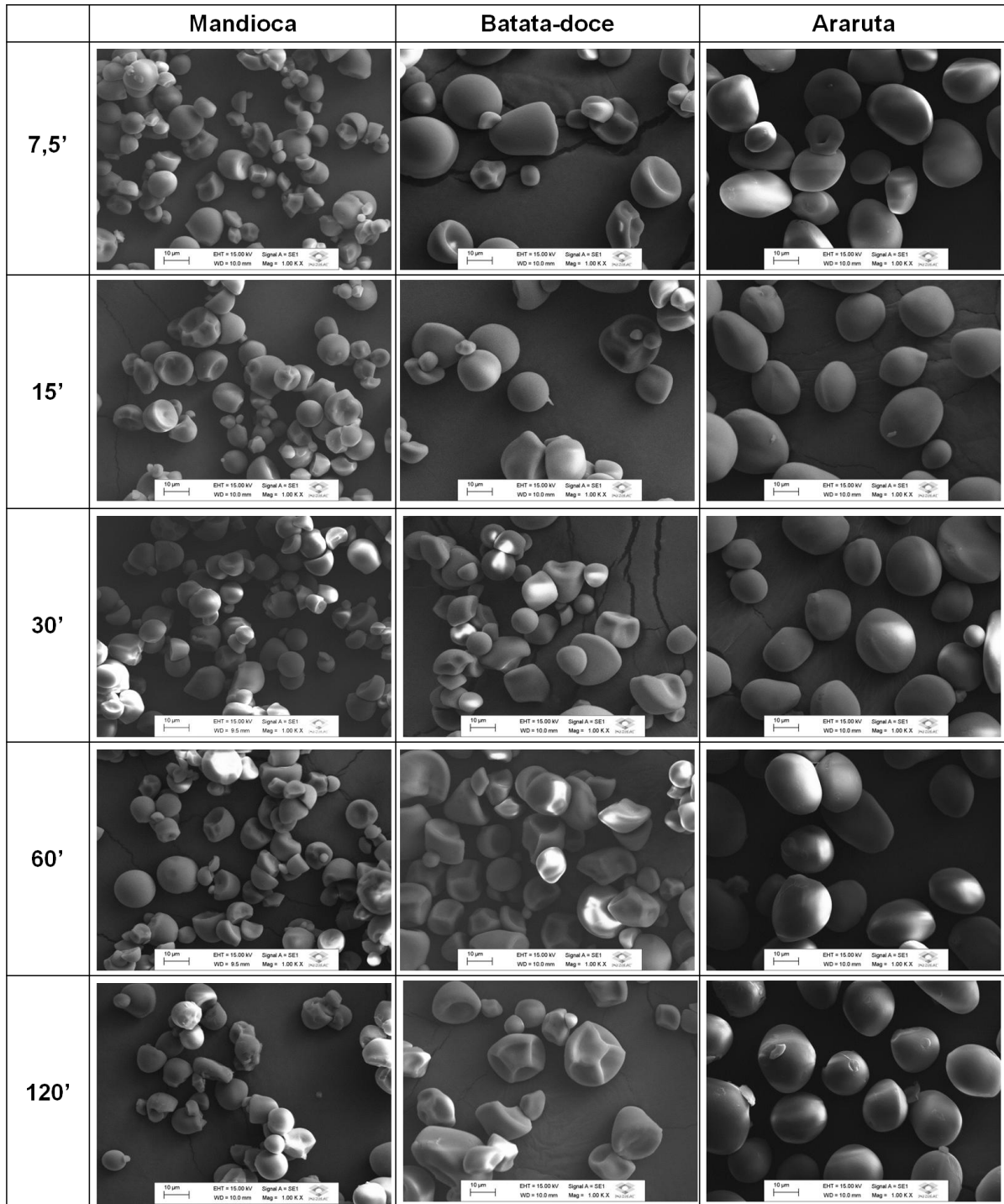
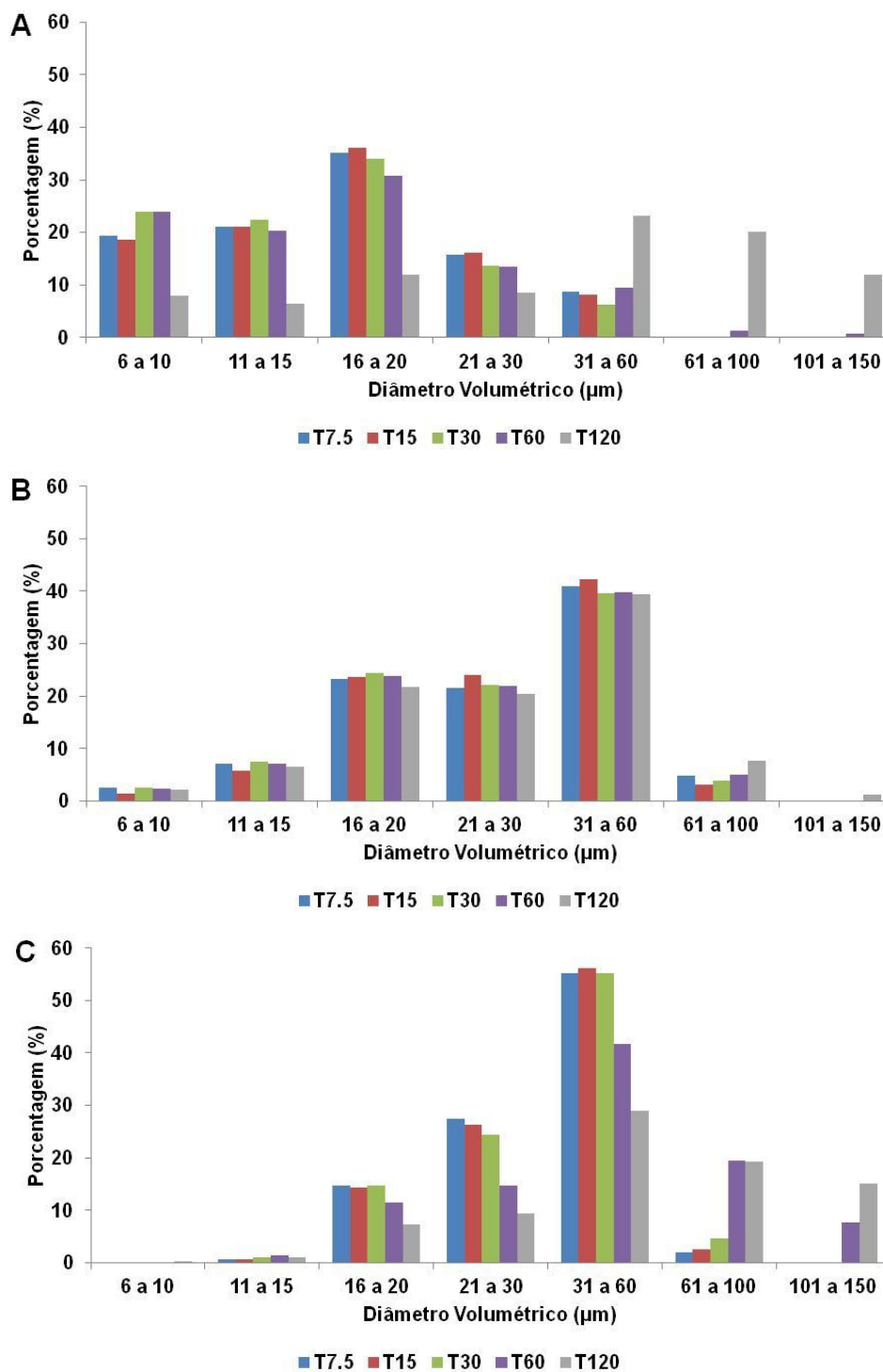


Figura 6- Efeito do tempo de reação da fosfatação sobre a distribuição de tamanho dos grânulos (diâmetro volumétrico em μm) dos amidos modificados. A, mandioca; B, batata-doce; C, araruta; T7.5= 7,5 minutos; T15= 15 minutos; T30= 30 minutos; T60= 60 minutos; T120= 120 minutos



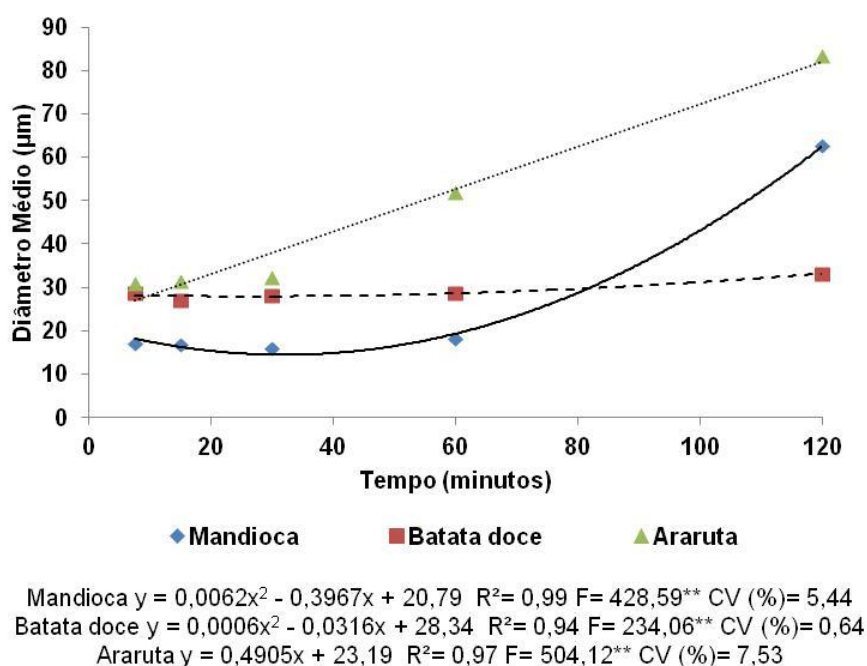
Por meio de micrografias realizadas por microscopia ótica, Ascheri, Pereira e Bastos (2014), Ribeiro (2014) e Del Bem (2016) observaram em seus estudos relacionados à fosfatação de amido de diferentes fontes botânicas, que a

incorporação de fósforo aumentou o tamanho dos grânulos de amidos, o mesmo observado neste estudo, uma vez que o aumento do tempo de reação elevou o teor de fósforo nos amidos de mandioca, batata-doce e araruta.

Os resultados mostraram que o tempo de reação da fosfatação afetou o diâmetro médio dos grânulos dos amidos modificados das três fontes botânicas, com alterações mais expressivas nos amidos de mandioca e araruta (Figura 7). No amido nativo de mandioca o diâmetro médio era de 15,15 μm , no entanto, com 120 minutos de reação esse valor teve aumento aproximado de 313 %. Após este mesmo tempo de reação ocorreram aumentos de 176% e 44% no diâmetro médio dos amidos de araruta e batata-doce, respectivamente.

As variações em tamanho e forma dos grânulos podem estar relacionadas às diferenças entre variedades, estágio de desenvolvimento, forma de tuberização das raízes, assim como diferenças na cristalinidade, teor e estrutura da amilopectina. Contudo, é importante destacar a importância desses parâmetros na aplicação dos amidos, bem como, sua relação com as demais características estruturais e funcionais dos mesmos.

Figura 7- Efeito do tempo de reação da fosfatação sobre o diâmetro médio dos amidos modificados. ** $p < 0,01$ pelo teste F



Rechsteiner (2009) analisando o tamanho dos grânulos observou que o diâmetro médio dos amidos de mandioca e batata-doce fosfatado diminuiu com a fosfatação, passando de 11,34 para 7,58 μm , e de 10,72 para 10,53 μm , respectivamente. No entanto, no amido de *Solanum lycocarpum* estudado por Ascheri, Pereira e Bastos (2014), o diâmetro médio do amido nativo foi de 27,3 μm , e após a fosfatação, o diâmetro aumentou aproximadamente 100 % devido à expansão dos grânulos.

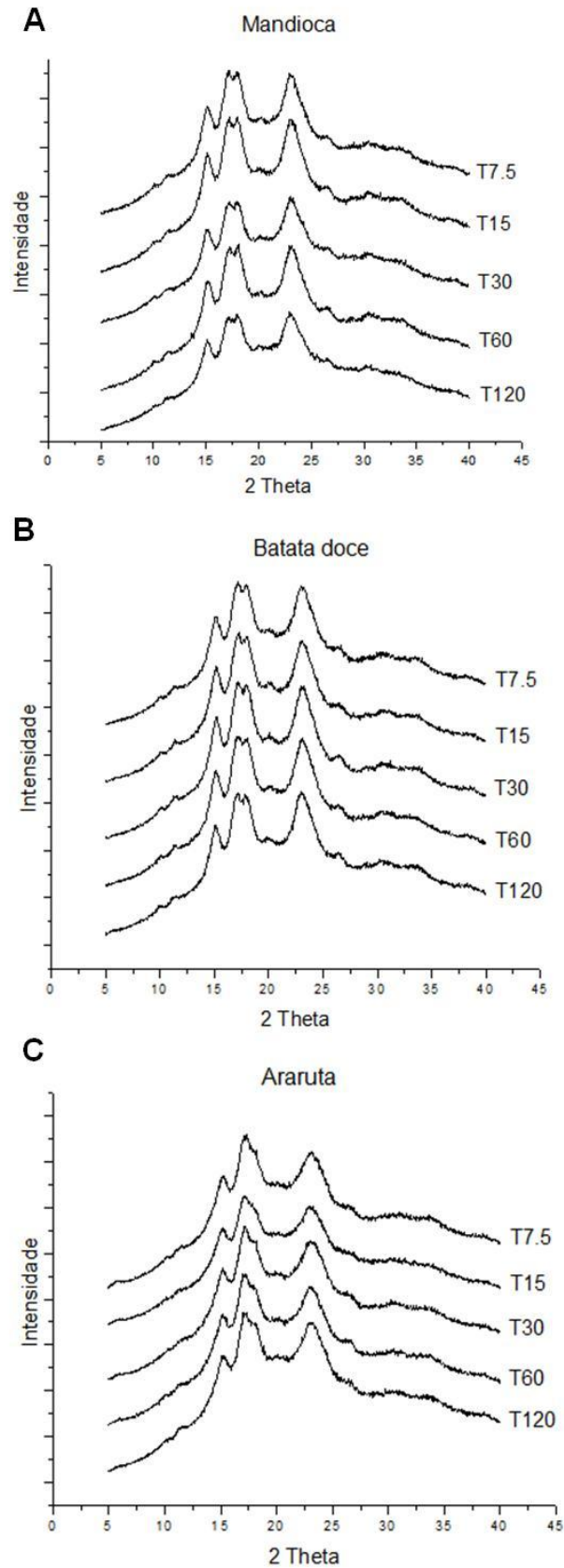
Como qualquer tipo de reação química, a fosfatação depende de vários fatores como grau de substituição, tempo de reação (CEREDA; VILPOUX, 2003), concentração do reagente (PEREIRA, 2008), pH do meio (LIM; SEIB, 1993), entre outros. De acordo com Bello-Pérez et al. (2000), a modificação também depende da fonte do amido, forma, tamanho, proporção amilose/amilopectina, estrutura, métodos de como foram extraídos e outras características. Portanto, podem-se explicar os diferentes comportamentos observados para os amidos estudados em comparação com outros trabalhos e outras fontes botânicas de amido, além do que o uso de diferentes metodologias de mensuração do tamanho pode levar a resultados diferentes.

4.2.3 Difração de raio-X e cristalinidade relativa

O efeito do tempo de reação sobre os difractogramas de raio-X dos amidos modificados está apresentado na Figura 8. Pode-se observar que os amidos de mandioca (Figura 8A), batata-doce (Figura 8B) e araruta (Figura 8C) mantiveram seu padrão cristalino em todos os tempos de modificação.

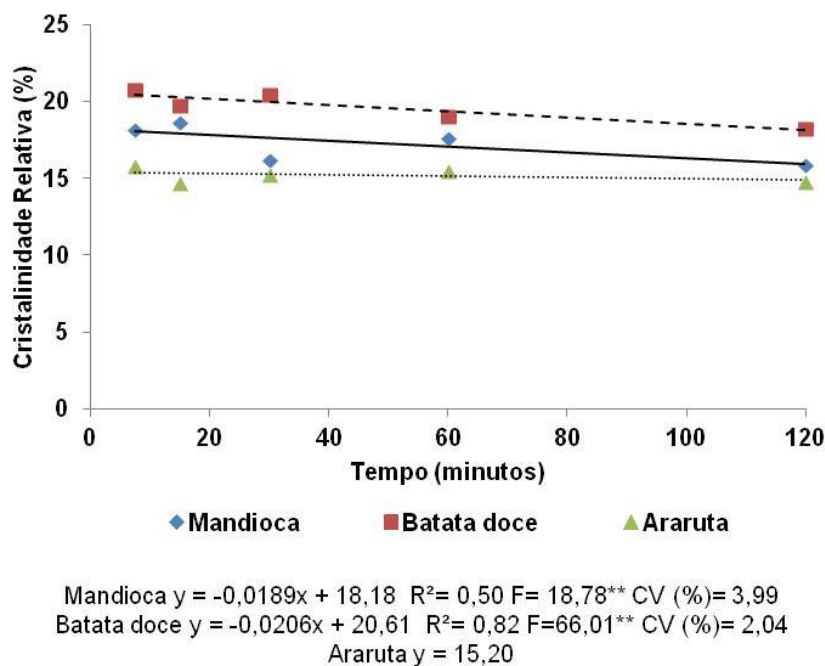
Em seu experimento Moraes (2016) relatou que os amidos de banana, batata, milho e mandioca, fosfatados por intercruzamento, mantiveram seus padrões cristalinos, indicando que a estrutura do grânulo não foi afetada pelo processo. Esse comportamento também foi observado por Carlos-Amaya et al. (2011), Shi et al. (2013) e Liu et al. (2014) para o intercruzamento de amidos de banana, ervilha e milho, respectivamente. Segundo esses autores o intercruzamento com fósforo ocorre principalmente na região amorfa dos grânulos, não alterando o padrão cristalino dos amidos. No entanto, em amido fosfatado de semente de *Swartzia burchelli*, Ribeiro (2014) observou picos mais estreitos, intensos e finos que do amido nativo, refletindo um aumento da cristalinidade pela ação do fosfato que agiu reforçando as cadeias laterais da amilopectina (NETO, 2003).

Figura 8- Efeito do tempo de reação da fosfatação sobre a difração de raio-X dos amidos modificados. A, mandioca; B, batata-doce; C, araruta; T7.5= 7,5 minutos; T15= 15 minutos; T30= 30 minutos; T60= 60 minutos; T120= 120 minutos



O efeito do tempo de reação da fosfatação sobre a cristalinidade relativa dos amidos modificados está apresentado na Figura 9.

Figura 9- Efeito do tempo de reação da fosfatação sobre a cristalinidade dos amidos modificados. ** $p < 0,01$ pelo teste F



A cristalinidade relativa dos amidos de mandioca e batata-doce diminuiu linearmente com o tempo de reação, no entanto essa diminuição não foi expressiva. Com 120 minutos de tratamento os amidos de mandioca e batata-doce apresentaram redução de 15,32 e 4,79 %, respectivamente, em relação ao seu amido nativo. O tempo de reação não afetou a cristalinidade relativa dos amidos modificados de araruta, sendo obtido o teor médio de 15,20 %.

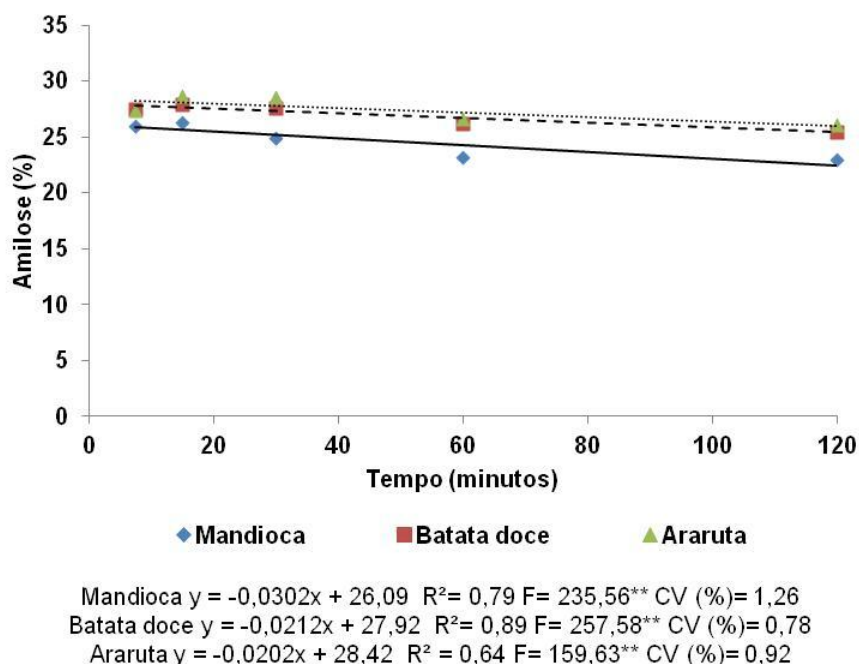
Ribeiro (2014), ao contrário, observou que o grau de cristalinidade dos amidos fosfatados aumentou em até 29,00 % com o aumento da concentração de fosfato, enquanto Moraes (2016) relatou que a cristalinidade dos amidos fosfatados por intercruzamento não apresentou diferença com o aumento do tempo de reação em banana e batata, assim como o observado no amido de araruta no presente trabalho. A queda da cristalinidade dos amidos de mandioca e batata-doce estudados indica a redução da força das ligações internas das moléculas (SALGADO et al., 2005), acentuando-se após a fosfatação. A substituição dos grupos hidroxilas por grupos fosfatos acontece inicialmente na região amorfa dos

grânulos (BILIADERIS, 1982; CARMONA-GARCIA et al., 2009) e promove o inchamento dessa região (REDDY; SEIB, 2000) devido ao volume dos grupos fosfatos, podendo resultar no rompimento da fase cristalina desses amidos (JENKINS; DONALD, 1998).

4.2.4 Amilose

As propriedades de pasta, os atributos de textura e a aplicação dos amidos em alimentos processados estão diretamente relacionados à amilose e amilopectina e à organização física dessas duas macromoléculas no interior do grânulo (WANG; COPELAND, 2013). O efeito do tempo de reação sobre o teor de amilose dos amidos modificados está apresentado na Figura 10.

Figura 10- Efeito do tempo de reação da fosfatação sobre o teor de amilose dos amidos modificados. ** $p < 0,01$ pelo teste F



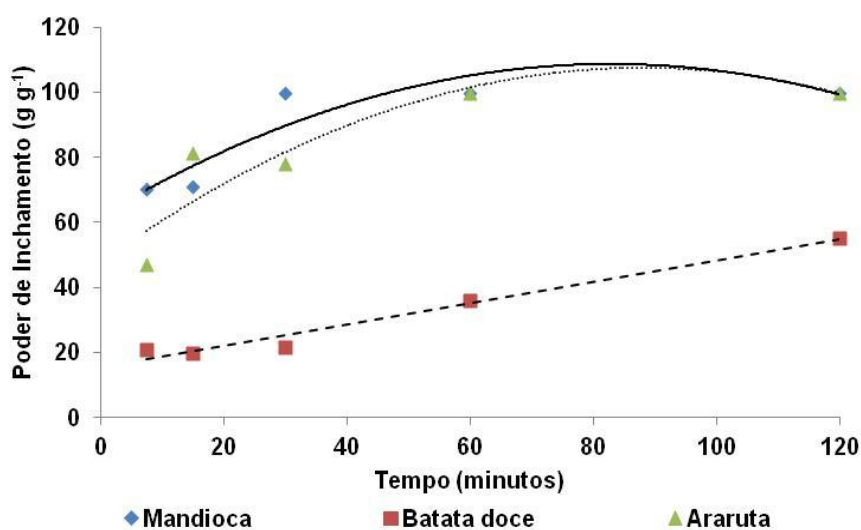
O teor de amilose dos amidos fosfatados analisados diminuiu linearmente com o aumento do tempo de reação da fosfatação. Com 120 minutos de tratamento houve redução de aproximadamente 11,6, 7,1 e 4,9 % no teor de amilose dos amidos de mandioca, batata-doce e araruta, respectivamente, em relação a seus amidos nativos.

Ascheri, Pereira e Bastos (2014) observaram em amido de *Solanum lycocarpum*, que o teor de amilose diminuiu com o aumento da fosfatação com tripolifosfato de sódio, que passou de 28,79 % no amido nativo para 14,05 % no amido modificado com adição de 11 % de tripolifosfato, o mesmo observado para os amidos estudados no presente trabalho. Estudos mostram que possivelmente a diminuição do teor de amilose pode estar relacionada ao fato dos sítios de ligações presentes nas cadeias de amilose passarem a se ligar com o fósforo que foi adicionado ao amido e que se intensificou conforme o aumento do tempo da reação, diminuindo a quantidade de sítios de ligações disponíveis para se ligarem com o iodo. Devido a isso, pode-se dizer que a fosfatação pode alterar a composição química dos amidos, dando origem a amidos modificados com propriedades distintas e, conseqüentemente, a novos produtos industriais.

4.2.5 Poder de inchamento e solubilidade

O poder de inchamento dos amidos de mandioca, batata-doce e araruta (Figura 11) foram afetados positivamente com o aumento do tempo de reação da fosfatação, ou seja, com o aumento da incorporação de grupos fosfatos.

Figura 11- Efeito do tempo de reação da fosfatação sobre o poder de inchamento dos amidos modificados. ** $p < 0,01$ e * $p < 0,05$ pelo teste F



$$\text{Mandioca } y = -0,0068x^2 + 1,1269x + 61,954 \quad R^2 = 0,83 \quad F = 10,08^* \quad CV (\%) = 11,51$$

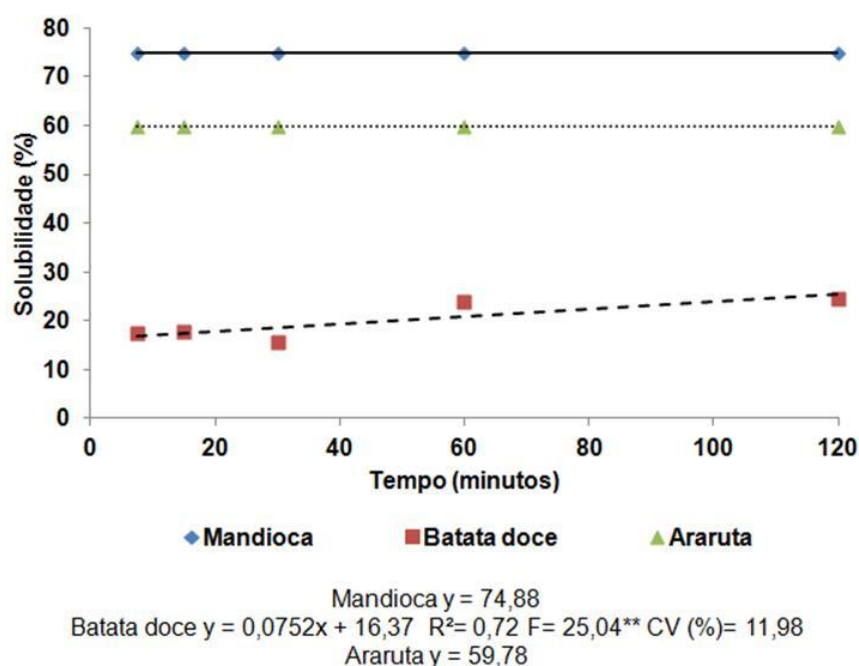
$$\text{Batata doce } y = 0,3279x + 15,47 \quad R^2 = 0,97 \quad F = 375,26^{**} \quad CV (\%) = 8,73$$

$$\text{Araruta } y = -0,0077x^2 + 1,3596x + 47,714 \quad R^2 = 0,81 \quad F = 21,21^{**} \quad CV (\%) = 9,79$$

No amido de mandioca, a partir de 30 minutos de tratamento não foi possível quantificar o poder de inchamento pela metodologia utilizada, pois não ocorreu separação das fases, indicando que o poder de inchamento foi máximo (100 %). O mesmo ocorreu na quantificação do poder de inchamento no amido de araruta, no entanto, essa máxima foi atingida com 60 minutos de reação. O mesmo foi relatado por Silva et al. (2006) e Del Bem (2016) em estudo com amidos modificados de mandioca por intercruzamento e substituição, respectivamente. O valor do poder de inchamento encontrado no amido de batata-doce nativo foi de $21,03 \text{ g g}^{-1}$, enquanto que com 120 minutos de reação esse valor passou para $55,08 \text{ g g}^{-1}$. Mesmo após a fosfatação, o amido de batata-doce apresentou menor poder de inchamento que os outros amidos.

O efeito do tempo de reação da fosfatação sobre a solubilidade dos amidos modificados está apresentado na Figura 12.

Figura 12- Efeito do tempo de reação da fosfatação sobre a solubilidade dos amidos modificados ** $p < 0,01$ pelo teste F



O tempo de reação não afetou a solubilidade dos amidos de mandioca (teor médio de 74,88 %) e araruta (teor médio de 59,78 %), uma vez que com o aumento do tempo os tratamentos dos amidos não apresentaram diferença estatística. No amido de batata-doce a solubilidade teve efeito linear positivo. Ascheri, Pereira e Bastos (2014) também observaram que a introdução de grupos fosfato causou

aumento no poder de inchamento e na solubilidade do amido nativo de *Solanum lycocarpum*. Daniel et al. (2006) relataram que este fenômeno se deve à capacidade dos grupos fosfatos se ligarem às moléculas de água, isto é, eles têm cargas negativas que se repelem mutuamente, facilitando, assim, a penetração e a quimissorção de água (Wang et al., 2003). A quimissorção, também conhecida como adsorção química, é quando as moléculas ou átomos unem-se à superfície do adsorvente (amido) com formação de ligações químicas.

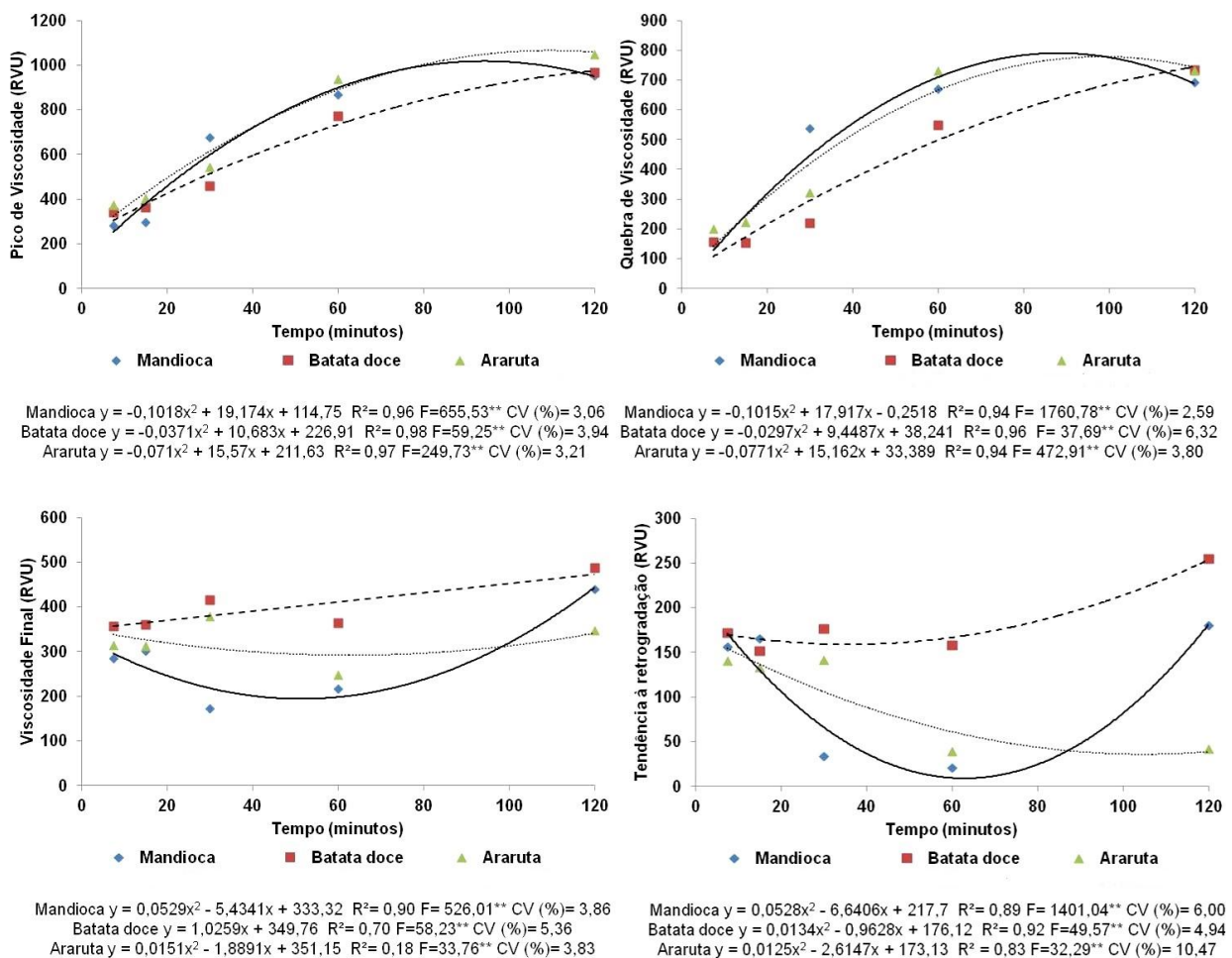
Dessa maneira, pode-se dizer que as diferenças encontradas no poder de inchamento e na solubilidade dos amidos podem estar relacionadas aos diferentes teores de fosfato incorporados aos amidos, assim como o teor de amilose, amilopectina e o tamanho e compactação dos grânulos de amido.

4.2.6 Propriedades de pasta

As propriedades de pasta são as mais importantes na escolha do melhor tipo de amido para utilização nas indústrias, podendo definir suas aplicações e variando consideravelmente entre as fontes botânicas. O conhecimento do comportamento do amido frente às condições de processamento nas indústrias é importante para caracterização e compreensão de suas funções. No ramo alimentício, diversos produtos à base de amido, como maionese, catchup, mostarda, lasanha, iogurtes, sobremesas, pratos prontos, dentre outros, passam por algumas etapas severas durante o processo, como emulsificação, esterilização, congelamento e acidificação; e os amidos presentes nas formulações devem conservar suas características como: textura, não liberar água, manter a coloração, preservar aromas, resistir ao cisalhamento e a baixos valores de pH (MARQUES et al., 2006).

Os amidos fosfatados em diferentes tempos de reação não apresentaram viscosidade inicial a 25 °C, indicando que a introdução de fosfato e o aumento do tempo de reação não provocaram a pré-gelatinização dos amidos. O efeito do tempo de reação da fosfatação sobre as propriedades de pasta dos amidos modificados estão apresentados na Figura 13.

Figura 13- Efeito do tempo de reação da fosfatação sobre as propriedades de pasta dos amidos modificados. ** $p < 0,01$ pelo teste F



As propriedades de pasta dos amidos estudados confirmaram a influência significativa da introdução do fósforo nas propriedades reológicas dos amidos fosfatados. O comportamento apresentado pelo amido de mandioca com o aumento do tempo de reação da fosfatação mostrou um aumento no pico de viscosidade e na quebra de viscosidade. Na viscosidade final e tendência à retrogradação, houve diminuição até o tempo estimado de 51 e 63 minutos, respectivamente, sendo que após esse tempo a viscosidade final e a retrogradação passaram a aumentar.

No amido de batata-doce, assim como no amido de mandioca, houve aumento no pico de viscosidade e quebra de viscosidade, no entanto, houve aumento linear na viscosidade final. O amido de batata-doce apresentou pequena diminuição da tendência à retrogradação até o tempo estimado de 36 minutos.

O aumento do tempo de reação da fosfatação também afetou positivamente o amido de araruta sobre o pico de viscosidade e quebra de viscosidade. Houve

pequena diminuição da viscosidade final até o tempo estimado de 62 minutos de reação e diminuição da tendência à retrogradação até o tempo estimado de 105 minutos de reação, ou seja, maior tempo que dos outros amidos e menor tendência à retrogradação após os 120 minutos de reação.

As cargas negativas dos grupos fosfato são conhecidas por causar repulsão entre as cadeias e reduzir a formação de ligações de hidrogênio entre moléculas adjacentes. Isso permite a penetração extensiva da água e a hidratação dos grânulos de amido, resultando em um pico de viscosidade maior (Li et al., 2011). Ascheri, Pereira e Bastos (2014) encontraram maiores picos de viscosidade em amido fosfatado em comparação com amido nativo, assim como o observado para todos os amidos do presente trabalho.

Os amidos fosfatados estudados mostraram-se pouco estáveis frente ao aquecimento, apresentando aumento da quebra de viscosidade com o aumento do teor de fósforo, ou seja, com o aumento do tempo de reação da fosfatação. Estes resultados concordam com o relatado por Singh et al. (2003), em que altura do pico de viscosidade indica a capacidade dos grânulos de inchar livremente antes da quebra física. Sendo assim, a fosfatação contribuiu negativamente para a estabilidade dos três amidos modificados estudados.

A retrogradação foi afetada negativamente nos amidos de mandioca, batata-doce e araruta com o aumento do tempo de reação da fosfatação. Com a fosfatação houve diminuição de aproximadamente 86 %, 15 % e 76 % da retrogradação nos amidos de mandioca, batata-doce e araruta, respectivamente, no entanto, depois de certo limite os valores passaram a aumentar. De acordo com Acquarone e Rao (2003), ligações intra e intermoleculares, em posições aleatórias no grânulo de amido, estabilizam e reforçam o grânulo, e isso ocorre durante a fosfatação por inter cruzamento, o que dificulta a retrogradação (WURZBURG, 1986).

Há um debate sobre a relação entre o fósforo e a retrogradação em amido de batata. Jane et al. (1996) relataram que uma grande quantidade de grupos fosfato ligados ao amido tendem a suprimir a retrogradação até certo ponto. No entanto, alguns investigadores relataram que o fósforo em grânulos de amido de batata teve correlação positiva com o grau de retrogradação (HOPKINS; GORMLEY, 2000). Essa contradição pode ocorrer por diferentes níveis de amilose em seu amido. Thygesen, Blennow e Engelsen (2003) relataram que amido de batata com teor

normal de amilose e teor de fósforo muito alto, retrograda mais rapidamente que o esperado.

Propriedades como a baixa tendência à retrogradação, obtida com a fosfatação, também podem determinar a funcionalidade e aplicabilidade de um amido. Na indústria alimentícia essa propriedade é de extrema importância para que os amidos possam ser utilizados no preparo de alimentos como sopas, sobremesas (*mousse*, pudim, cremes), molhos (ketchup, mostarda), iogurtes, produtos emulsionados (maionese, molho para salada), produtos que serão congelados (lasanha) entre outros, uma vez que a retrogradação pode desestabilizar e prejudicar a qualidade durante a estocagem devido à perda de água (sinérese).

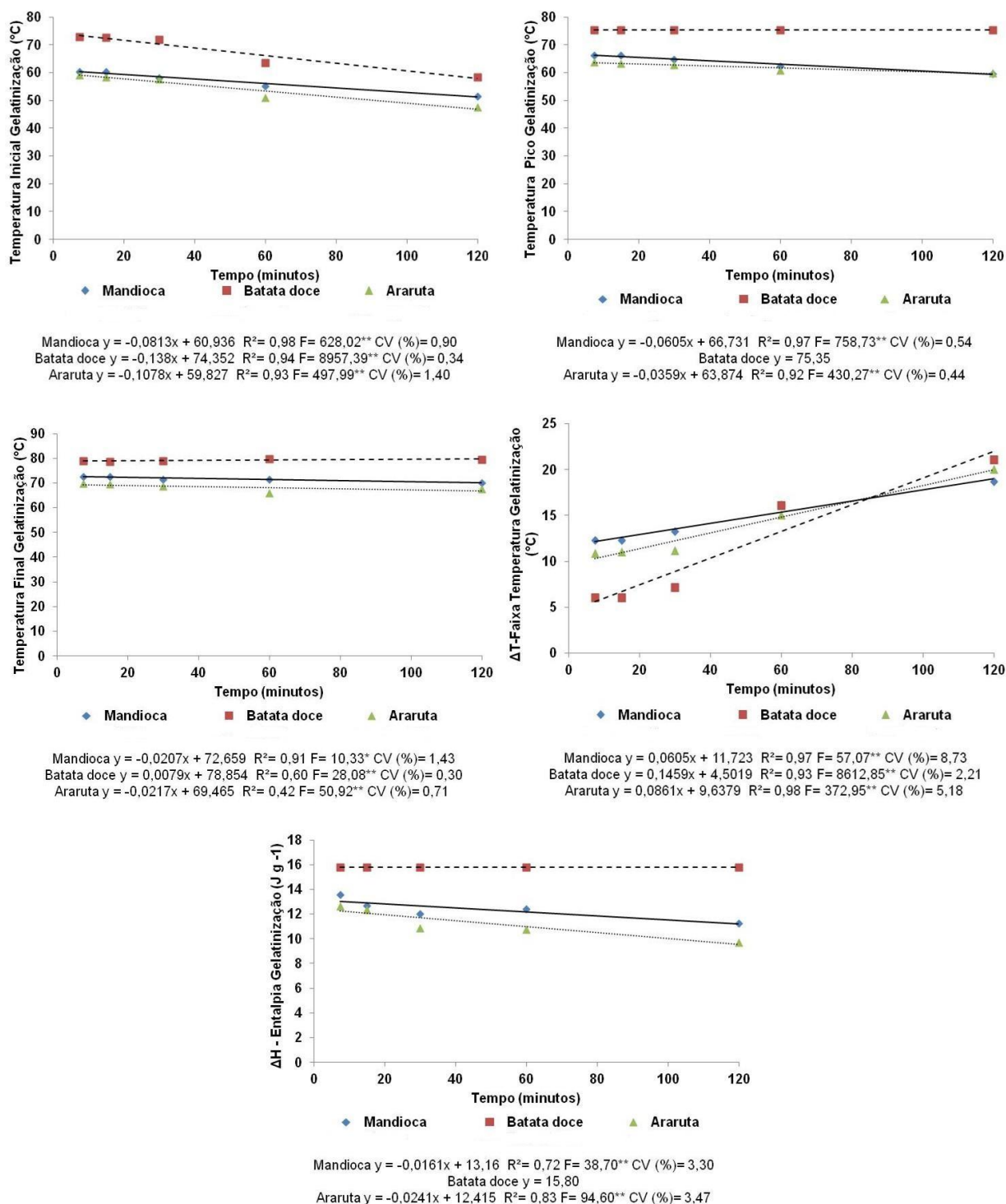
4.2.7 Propriedades térmicas

Após a modificação química por fosfatação e com o aumento do tempo de reação foi observado para os amidos de mandioca e araruta redução da energia requerida para o processo de gelatinização (Figura 14). Houve diminuição das temperaturas de gelatinização (inicial, pico, final), bem como na variação da entalpia de gelatinização (ΔH). No entanto, houve aumento da faixa de temperatura (ΔT), o que indica uma homogeneidade menor de seus cristais com o aumento do tempo de reação devido ao aumento do teor de grupos fosfato ligados aos grânulos.

No amido de batata-doce houve diminuição na temperatura inicial de gelatinização, aumento na temperatura final e aumento da faixa de temperatura (ΔT). O tempo de reação não afetou a temperatura de pico (75,35 °C) e o ΔH (15,80 J g⁻¹), uma vez que com o aumento do tempo os tratamentos dos amidos não apresentaram diferença estatística.

A diminuição nas temperaturas de transição dos amidos estudados pode ser atribuída às diferenças no grau de cristalinidade, pois as baixas temperaturas de transição dos amidos fosfatados são reflexo da diminuição do grau de cristalinidade, proporcionando menor estabilidade estrutural e menor resistência do grânulo ao processo da gelatinização.

Figura 14- Efeito do tempo de reação da fosfatação sobre as propriedades de gelatinização dos amidos modificados. ** $p < 0,01$; * $p < 0,05$ pelo teste F



A entrada do fósforo nos amidos pode ter promovido a ruptura das ligações de hidrogênio da dupla hélice da amilopectina, reduzindo a região cristalina, com consequentes mudanças nas temperaturas de gelatinização e variação de entalpia. Vários autores também relataram que a variação de entalpia está negativamente

correlacionada com o fósforo, exigindo menos energia para a transição do amido granular do estado cristalino para amorfo, de acordo com o aumento dos níveis de fósforo no amido (ASCHERI; PEREIRA; BASTOS, 2014; CHAROENKUL et al., 2011; SITOHY et al., 2000).

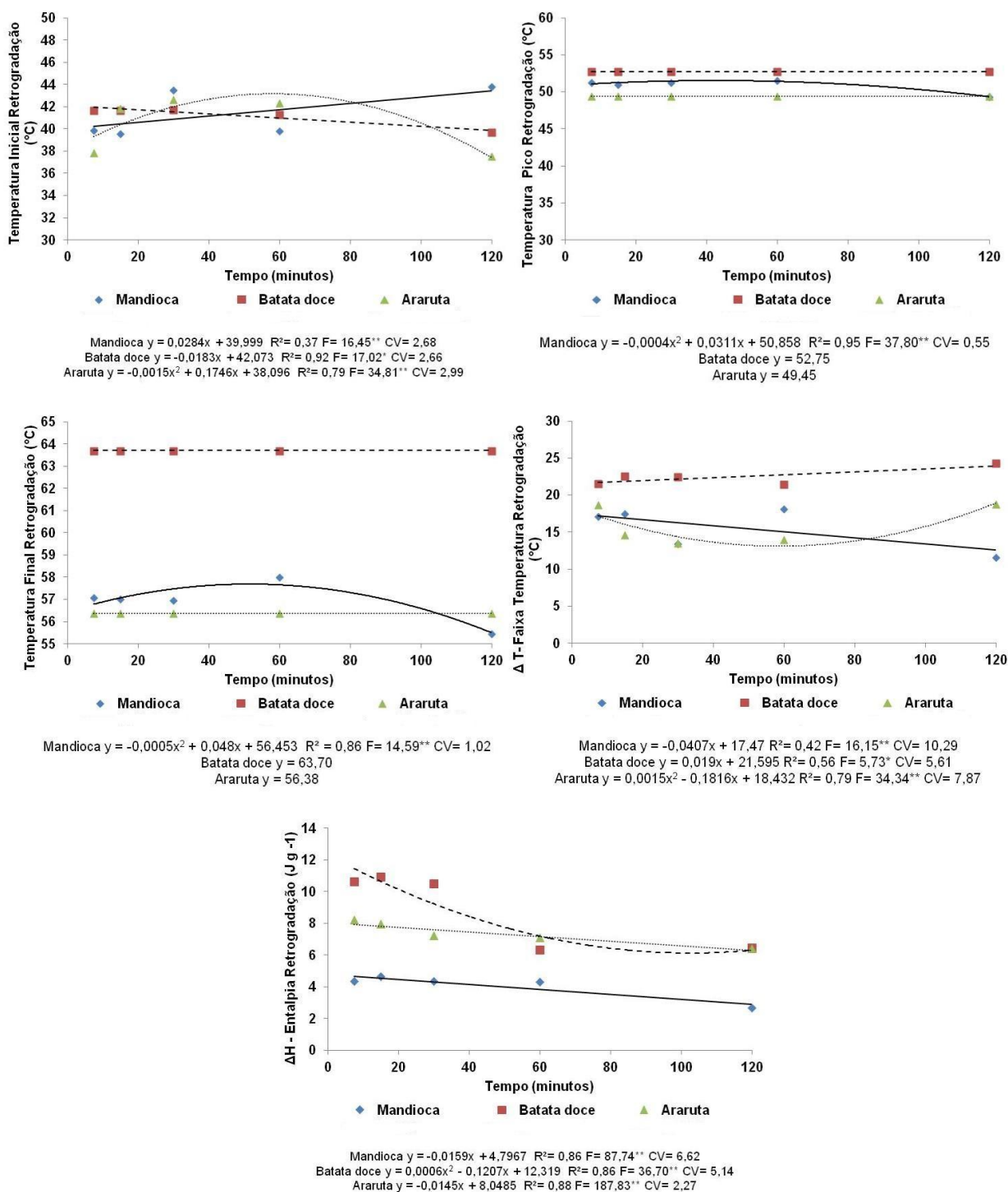
Quando o amido gelatinizado passa por resfriamento, as cadeias que o compõem tendem a se reassociar através de ligações de hidrogênio e interações moleculares, evento conhecido por retrogradação (ZHU, 2015).

Na avaliação das propriedades térmicas dos amidos retrogradados (Figura 15), os valores da temperatura inicial, pico e final, assim como os valores de variação de entalpia (ΔH) foram menores aos apresentados na análise de propriedades térmicas de gelatinização (Figura 14). Essa redução ocorre pelo alinhamento impróprio das cadeias de amilopectina durante a reassociação, formando estruturas cristalinas menos ordenadas e instáveis em relação às existentes anteriormente. Dessa maneira, é necessário menos energia para fundir os cristais reestruturados.

Os dados do DSC mostraram que após a retrogradação, com o aumento do tempo de reação da fosfatação, o amido de mandioca apresentou aumento da temperatura inicial, aumento e posterior queda das temperaturas de pico e final, e diminuição da faixa de temperatura (ΔT) e variação de entalpia (ΔH). No amido de batata-doce o aumento do tempo de reação diminuiu a temperatura inicial e os valores de ΔH , por outro lado aumentou os valores de ΔT . Para o amido de araruta houve aumento e posterior queda da temperatura inicial, o oposto disso para os valores de ΔT , e diminuição da variação de entalpia ΔH . O tempo de reação não afetou a temperatura de pico e final dos amidos retrogradados de batata-doce e araruta.

De acordo com Karim et al. (2007), em amidos retrogradados, o valor de ΔH proporciona a dimensão quantitativa da transformação de energia na fusão da amilopectina recristalizada, assim como a medida precisa das temperaturas de transição do evento endotérmico. Segundo Zhang et al. (2019) o processo da retrogradação é afetado por diversos fatores como origem botânica e estrutura molecular do amido (relação entre amilose/amilopectina e distribuição da massa molecular).

Figura 15- Efeito do tempo de reação da fosfatação sobre as propriedades de retrogradação dos amidos modificados. ** $p < 0,01$; * $p < 0,05$ pelo teste F



Amidos fosfatados com baixa temperatura de gelatinização podem ser utilizados em diversos produtos industriais. Na indústria de alimentos, por exemplo, amidos com essa propriedade, ou seja, que possuem a capacidade de formar gel em

temperaturas mais baixas são indicados para uso em achocolatados em pó, *capuccinos*, cremes, sopas, mingau, recheios, entre outros.

Amido fosfatado vem sendo muito utilizado em produtos cárneos (apresentado, salame, hambúrguer e *nuggets*), pois os grupos hidrofílicos de suas cadeias podem combinar e fixar moléculas de água na estrutura da rede formada com a proteína da fibra muscular, melhorando a qualidade da carne por meio da obtenção de um produto com maior brilho, textura e paladar.

5 CONCLUSÕES

Foram observadas diferentes características físico-químicas, morfológicas e estruturais entre os amidos nativos de mandioca, batata-doce e araruta, os quais apresentaram padrões de qualidade adequados para serem utilizados em diversas aplicações industriais. A fosfatação dos amidos de mandioca, batata-doce e araruta alteraram suas propriedades. O aumento do tempo de reação elevou o teor de fósforo de todos os amidos, possibilitando seu uso na indústria de alimentos, uma vez que apresentaram níveis de fósforo aceitáveis pela legislação.

A fosfatação também ocasionou aumento do tamanho e menor uniformidade dos grânulos, confirmado por meio da análise de diâmetro médio. Houve redução da cristalinidade, aumento do poder de inchamento e quebra de viscosidade, prejudicando a estabilidade dos géis frente às forças mecânicas. Por outro lado, a fosfatação elevou a viscosidade final das pastas, reduziu a temperatura de gelatinização do amido, e o tornou mais resistente à retrogradação.

Para aplicações que requerem baixa temperatura de gelatinização, os amidos fosfatados de mandioca e araruta com 120 minutos de reação seriam os mais aconselhados, enquanto que para aplicações que necessitam de amidos com baixa tendência à retrogradação, os amidos de mandioca (60 minutos de reação), batata-doce (30 minutos de reação) e araruta (120 minutos de reação) seriam os mais indicados.

REFERÊNCIAS

- ABEGUNDE, O. K.; MU, T.-H.; CHEN, J.-W.; DENG, F.-M. Physicochemical characterization of sweet potato starches popularly used in Chinese starch industry. **Food Hydrocolloids**, v. 33, n. 2, p.169-177, 2013.
- ACQUARONE, V. M.; RAO, M. A. Influence of sucrose on the rheology and granule size of cross-linked waxy maize starch dispersions heated at two temperatures. **Carbohydrates Polymers**, v. 51, p. 451-458, 2003.
- AHMED, M.; AKTER, M. S.; EUN, J.-B. Peeling, drying temperatures, and sulphite-treatment affect physicochemical properties and nutritional quality of sweet potato flour. **Food Chemistry**, v. 121, n. 1, p.112-118, 2010.
- AINA, A. J.; FALADE, K. O.; AKINGBALA, J. O.; TITUS, P. Physicochemical properties of caribbean sweet potato (*Ipomoea batatas* (L) Lam) starches. **Food Bioprocess Technology**, v. 5, p. 576-583, 2012.
- ALVES, A. A. C. Cassava botany and physiology. In: HILLOCKS, R. J.; THRESH, J. M.; BELLOTTI, A. (Eds.). **Cassava: Biology, production and utilization**. Wallingford, UK: CABI Publish, 2002. p. 67-89.
- ANTONIO, G. C.; TAKEITI, C. Y.; OLIVEIRA, R. A.; PARK, K. J. Sweet potato: production, morphological, and physicochemical characteristics, and technological process. Fruit, vegetable and cereal. **Science and Biotechnology**, v.5, p.1-18, 2011.
- AOAC- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of Association of Official Analytical Chemists International**. 19. ed. Gaithersburg, 2012.
- ASCHERI, D. P. R.; PEREIRA, L. D.; BASTOS, S. M. C. Chemical, morphological, rheological and thermal properties of *Solanum lycocarpum* phosphorylated starches. **Revista Ceres**, v. 61, n. 4, p. 458-466, 2014.
- ATICHOKUDOMCHAI, N.; SHOBSNGOB, S.; VARAVINIT, S. Morfological properties of acid-modified tapioca starch. **Starch / Stärke**, v. 52, p. 283-289, 2000.
- BATISTA, W. P.; SILVA, C. E. M.; LIBERATO, M. C. Propriedades químicas e de pasta dos amidos de trigo e milho fosforilados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, n. 1, p. 88-92, 2010.
- BELLO-PÉREZ, L. A.; CONTRERAS-RAMOS, S. M.; JÍMENEZ-APARICIO, A.; PAREDES-LÓPEZ, O. Acetylation and characterization of banana (*Musa paradisiaca*) starch. **Acta Científica Venezolana**, v. 51, p. 143-149, 2000.

- BELLO-PÉREZ, L. A.; MONTEALVO, M. G. M.; ACEVEDO, E. A. Almidón: definición, estructura y propiedades. In: LAJOLO, F.M.; MENEZES, E.W. **Carbohidratos em alimentos regionales iberoamericano**. São Paulo: Edusp, 2006. cap. 1, p. 17-46.
- BILIADERIS, C. G. Physical characteristics, enzymatic digestibility, and structure of chemically modified smooth pea and waxy maize starches. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v 30, p. 925-930, 1982.
- BLENNOW, A.; BAY-SMIDT A. M.; OLSEN, C. E.; MOLLER, B. L. The distribution of covalently bound phosphate in the starch granule in relation to starch crystallinity. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 27, p. 211-218, 2000.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Resolução RDC n. 263, de 22 de setembro de 2005**. Aprova o regulamento técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos. Disponível em: <www.e-legis.anvisa.gov.br>. Acesso em: 25 ago. 2018.
- BULÉON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALL, S. Starch granule: structure and biosynthesis – Mini review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 23, n. 2, p. 85-112, 1998.
- BURESOVÁ, I.; SEDLÁCKOVÁ, I.; FAMERA, O.; LIPAVSKÝ, J. Effect of growing conditions on starch and protein content in triticale grain and amylose content in starch. **Plant Soil Environment**, v. 56, n. 3, p. 99-104, 2010.
- CFR (Code of Federal Regulations). Food starch-modified. Title 21, Chapter1, Part 172, Sec. 172.892. In **Food additives permitted for direct addition to food for human consumption**. Washington, DC: U.S. Government Printing Office. 2013.
- CAI, H. R.; LI, Y.; PU, Z. G. et al. Research progress on the practical value and breeding of sweet potato. **Modern Agriculture Science and Technology**, v. 23, p. 236-238, 2008.
- CARLOS-AMAYA, F.; OSORIO-DIAZ, P.; AGAMA-ACEVEDO, E.; YEEMADEIRA, H.; BELLO-PÉREZ, L.A. Physicochemical and digestibility properties of 93 double-modified banana (*Musa paradisiaca* L.) starches. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 4, p. 1376-1382, 2011.
- CARMONA-GARCIA, R.; SANCHEZ-RIVERA, M. M.; MÉNDEZ-MONTEALVO, G.; GARZA-MONTOYA, B.; BELLO-PÉREZ, L. A. Effect of the cross-linked reagent type on some morphological, physicochemical and functional characteristics of banana starch (*Musa paradisiaca*). **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 1, p. 117-122, 2009.
- CAVALLINI, C. M.; FRANCO, C. M. L. Effect of acid-ethanol treatment followed by ball milling on structural and physicochemical characteristics of cassava starch. **Starch/Stärke**, v. 62, p. 236-245, 2010.

CEBALLOS, H.; SÁNCHEZ, T.; DENYIER, K. et al. Induction and Identification of a Small-Granule, High-Amylose Mutant in Cassava (*Manihot esculenta* Crantz). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 7215-7222, 2008.

CEREDA, M. P.; FRANCO, C. M. L.; DAIUTO, E. R.; DEMIATE, I. M.; CARVALHO, L. J. C. B.; LEONEL, M.; VILPOUX, O. F.; SARMENTO, S. B. S. **Propriedades gerais do amido**. Campinas: Fundação Cargill, 2001. v. 1, p. 224 (Série Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas).

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

CHANDANASREE, D.; GUL, K.; RIAR, C. Effect of hydrocolloids and dry heat modification on physicochemical, thermal, pasting and morphological characteristics of cassava (*Manihot esculenta*) starch. **Food Hydrocolloids**, v. 52, p.175-182, 2016.

CHARLES, A. L.; CATO, K.; CHANG, Y.-H.; CIOU, J.-Y.; CHANG, J.-S.; LIN, H.-H. Functional properties of arrowroot starch in cassava and sweet potato composite starches. **Food Hydrocolloids**, v. 53, p.187-191, 2016.

CHAROENKUL, N. et al. Physicochemical characteristics of starches and flours from cassava varieties having different cooked root textures. **LWT-Food Science and Technology**, v. 44, n. 8, p. 1774-1781, 2011.

CHEETHAM, N. W. H.; TAO, L. Variation in crystalline type with amylose content in maize starch granules: a X-ray powder diffraction study. **Carbohydrate Polymers**, v. 36, n. 4, p. 277-284, 1998.

CHEN, Z.H. **Physicochemical Properties of Sweet Potato Starches and Their Application in Noodle Products**. Ph.D. Thesis Wageningen University, The Netherlands, 2003.

CHIU, C. W.; SOLAREK, D. Modification of Starches. In: BeMILLER, J.; WHISTLER, R. **Starch chemistry and technology**. (3 ed). Burlington: Academic Press, 2009, p. 629-655.

COOKE, D.; GIDLEY, M. J. Loss of crystalline and molecular order during starch gelatinisation: origin of the enthalpic transition. **Carbohydrate Research**, v. 227, p.103-112, 1992.

COPELAND, L; BLAZEK, J.; SALMAN, H.; TANG, M. C. Form and functionality of starch. **Food Hydrocolloids**. v. 23, p.1527-1534, 2009.

DANIEL, A. P. et al. Fracionamento a seco da farinha de aveia e modificação química da fração rica em amido. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 4, p. 936-943, 2006.

DEETAE, P.; SHOBSNGOB, S.; VARANYANOND, W.; CHINACHOTI, P.; NAIVIKUL, O.; VARAVINIT, S. Preparation, pasting properties and freeze–thaw stability of dual modified crosslink-phosphorylated rice starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, n. 2, p.351-358, 2008.

DEL BEM, M. S. **Modificação química de amido de mandioca e aplicação em emulsão**. 2016. 117 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2016.

DEMIATE, I. M.; PEDROSO, R. A. Avaliação da influência de amido e carragena nas características físico-químicas e sensoriais de presunto cozido de peru. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 1, p. 24-31, 2008.

DUTTA, H.; PAUL, S. K.; KALITA, D.; MAHANTA, C. L. Effect of acid concentration and treatment time on acid-alcohol modified jackfruit seed starch properties. **Food Chemistry**, v. 128, n. 2, p. 284-291, 2011.

FAOSTAT. On line database, FAO. 2018. Disponível em: <http://faostat3.fao.org/download/Q/QC/E>. Acesso em out. 2018.

FDA- FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. **Food starch modified: code of federal regulation**. Washington, v. 3, 2007.

FERNANDES, D. S.; SANTOS, T. P. R.; FERNANDES, A. M.; LEONEL, M. Harvest time optimization leads to the production of native cassava starches with different properties. **International Journal Of Biological Macromolecules**, v. 132, p.710-721, 2019.

FERRARI, A. C.; LEONEL, M.; MISCHAN, M. M. Physical properties of snacks made from cassava leaf flour. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 35, n. 1, p. 317-326, 2014.

FERRARI, T. B.; LEONEL, M.; SARMENTO, S. B. S. Characteristics of the rhizomes and starch of arrowroot (*Maranta arundinacea*) harvested at different stages of development. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 2, p. 93-98, 2005.

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

FETTKE, J. et al. Eukaryotic starch degradation: Integration of plastidial and cytosolic pathways. **Journal of Experimental Botany**, v. 60, p. 2907–2922, 2009.

FIGUEIREDO JUNIOR, I. Açúcar e gordura: substitutos à altura. **Engenharia de Alimentos**, n. 14, p. 18-23, 1997.

FRANCO, C. M. L. et al. Propriedades do Amido. In: Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas. **Propriedades Gerais do Amido**. Campinas: Fundação Cargill, 2001. v.1.

FRANCO, C. M. L. et al. Structural and functional characteristics of selected soft wheat starches. **Cereal Chemistry**, v. 79, n. 2, p. 243-248, 2002.

FRANKLIN, M. E. E.; PUSHPADASS, H. A.; KUMAR, B.; KULKARNI, S.; MUTHURAYAPPA, M.; KANDASAMY, R.; VENKATACHALAM, P.; VELLINGIRI, P. Physicochemical, thermal, pasting and microstructural characterization of commercial *Curcuma angustifolia* starch. **Food Hydrocolloids**, v. 67, p. 27-36, 2017.

FREITAS, R. A.; PAULA, R. C.; FEITOSA, J. P. A.; ROCHA, S.; SIERAKOWSKI, M.R. Amylose contents, rheological properties and gelatinization kinetics of yam (*Dioscorea alata*) and cassava (*Manihot utilissima*) starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 55, p. 3-8, 2004.

GAO, J.A.. **Technology of Starch and Starch Products**. China Agriculture Press, Beijing, p. 36-44 (in Chinese), 2001.

GARCIA, E. L. **Amidos de tuberosas nativos e modificados por extrusão**. 2017. 153 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2017.

GENKINA, N. K. et al. Effects of structural imperfection on gelatinization characteristics of amylopectin starches with A- and B-type crystallinity. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 7, p. 2329-2335, 2007.

GOMAND, S. V. et al. Structural properties and gelatinisation characteristics of potato and cassava starches and mutants thereof. **Food Hydrocolloids**, v. 24, n. 4, p. 307-317, 2010.

GUNARATNE, A.; HOOVER, R. Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 49, n. 4, p. 425-437, 2002.

HIRSCH, J. B.; KOKINI, J. L. Understanding the mechanism of cross-linking agents (POCl₃, STMP and EPI) through swelling behaviour and pasting properties of cross-linked waxy maize starches. **Cereal Chemistry**, v. 79, p. 102-107, 2002.

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

HOOVER, R. Starch retrogradation. **Food Review International**, v. 11, n. 2, p. 331-346, 1995.

HOPKINS, S.; GORMLEY, R. Rheological properties of pastes and gels made from starch separated from different potato cultivars. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, v. 33, n. 5, p. 388-396, 2000.

HUANG, J.; SHANG, Z.; MAN, J.; LIU, Q.; ZHU, C.; WEI, C. Comparison of molecular structures and functional properties of high-amylose starches from rice transgenic line and commercial maize. **Food Hydrocolloids**, v. 46, p. 172-179, 2015a.

HUANG, T- T.; ZHOU, D- N.; JIN, Z- Y.; XU, X- M.; CHEN, H- Q. Effect of debranching and heat-moisture treatments on structural characteristics and digestibility of sweet potato starch. **Food Chemistry**, v. 187, p. 218-224, 2015b.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Sistema IBGE de recuperação automática. Brasil, 2014. Disponível em: <[HTTP://www.sidra.ibge.gov.br/bda/tabela/protabl.asp?c=1612ez=teo=11ei=P](http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/tabela/protabl.asp?c=1612ez=teo=11ei=P)>. Acesso em: 21 out. 2018.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 6647: norme internationale: riz determination de la teneur en amylose. Geneva, 4p, 1987.

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. Current understanding on starch granule structures. **Journal of Applied Glycoscience**, v.53, n. 3, p. 205-213, 2006.

JANE, J. Structural features of starch granules II. In: BEMILLER, J.; WHISTLER, R. (Ed.). **Starch: chemistry and technology**. 3. ed. Burlington: Academic Press, 2009. chap. 6, p. 193-236.

JANE, J. L. et al. Anthology of starch granule morphology by scanning electron microscopy. **Starch/Stärke**, v. 46, n. 4, p. 121-129, 1994.

JANE, J.; KASEMSUWAN, T.; CHEN, J.; JULIANO, B. Phosphorus in rice and other starches. **Cereal Foods World**, v. 41, n. 11, p. 827-832, 1996.

JANGCHUD, K.; PHIMOLSIRIPOL, Y.; HARUTHAITHANASAN, V. Physicochemical Properties of Sweet Potato Flour and Starch as Affected by Blanching and Processing. **Starch/Stärke**, v. 55, n. 6, p. 258-264, 2003.

JENKINS, P.J.; DONALD, A.M. Gelatinisation of starch: a combined SAXS/WAXS/DSC and SANS study. **Carbohydrate Research**, v. 308, p. 133-147, 1998.

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**, v. 62, n. 1, p. 28-40, 2010.

KAEWATIP, K., THONGMEE, J. The effects of cross-linked starch on the properties of thermoplastic starch. **Material Design**, v. 45, p. 586-589, 2013.

KARIM, A.; NORZIAH, M. H.; SEOW, C. C. Methods for the study of starch retrogradation. **Food Chemistry**, v. 71, n. 1, p. 9-34, 2000.

- KAUR, L.; SINGH, J.; SINGH, N. Effect of cross-linking on some properties of potato (*Solanum tuberosum* L.) starches. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, p. 1945-1954, 2006.
- KITAHARA, A. K.; FUKUNAGA, S.; KATAYAMA, K.; et al. Physicochemical properties of sweet potato starches with different gelatinization temperatures. **Starch/Stärke**, v. 57, p. 473-479, 2005.
- KOO, S. H.; LEE, K. Y.; LEE, H. G. Effect of cross-linking on the physicochemical and physiological properties of corn starch. **Food Hydrocolloids**, v. 24, p. 619-625, 2010.
- LAI, Y. C.; WANG, S. Y.; GAO, H. Y.; NGUYEN, K. M.; NGUYEN, C. H.; SHIH, M. C.; LIN, K. H. Physicochemical properties of starches and expression and activity of starch biosynthesis-related genes in sweet potatoes. **Food Chemistry**, v. 199, p. 556-564, 2016.
- LAWAL, O. S. Studies on the hydrothermal modifications of new cocoyam (*Xanthosoma sagittifolium*) starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 37, n. 5, p. 268-277, 2005.
- LEONEL, M. Análise da forma e tamanho de grânulos de amidos de diferentes fontes botânicas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 3, p. 579-588, 2007.
- LEONEL, M.; FERNANDES, A. M.; FRANCO, C. M. L. **Culturas Amiláceas: batata-doce, inhame, mandioca e mandioquinha-salsa**. Botucatu: Indústria Gráfica Gr e Editora, 2015. 426p.
- LI, W.; ZHANG, F.; LIU, P.; BAI, Y.; GAO, L.; SHEN, Q. Effect of high hydrostatic pressure on physicochemical, thermal and morphological properties of mung bean (*Vigna radiata* L.) starch. **Journal of Food Engineering**, v. 103, n. 4, p. 388-393, 2011.
- LIM, S.; SEIB, P.A. Preparation and pasting properties of wheat and corn starch phosphates. **Cereal Chemistry**, v. 70, p. 137-144, 1993.
- LIU, J.; WANG, B.; LIN, L.; ZHANG, J.; LIU, W.; XIE, J.; DING, Y. Functional, physicochemical properties and structure of cross-linked oxidized maize starch. **Food Hydrocolloids**, v. 36, p. 42-52, 2014.
- LIU, J.; WANG, X.; WEN, F.; ZHANG, S.; SHEN, R.; JIANG, W.; KAN, J.; JIN, C. Morphology, structural and physicochemical properties of starch from the root of *Cynanchum auriculatum* Royle ex Wight. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 93, p.107-116, 2016.
- LU, Y.; DING, Y.; WU, Q. Simultaneous saccharification of cassava starch and fermentation of algae for biodiesel production. **Journal of Applied Phycology**, v. 23, n. 1, p. 115-121, 2011.

MADRUGA, M. S.; DE ALBUQUERQUE, F. S.; SILVA, I. R.; DO AMARAL, D. S.; MAGNANI, M.; QUEIROGA NETO, V. Chemical, morphological and functional properties of Brazilian jackfruit (*Artocarpus heterophyllus* L.) seeds starch. **Food Chemistry**, v. 143, p. 440-445, 2014.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: Princípios e aplicações**. 2.ed. Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 1997, 308p.

MAPA-Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento. **Manual de hortaliças não convencionais**. Secretaria de Desenvolvimento Agropecuário e Cooperativismo. – Brasília, p. 92, 2010.

MAPHALLA, T. G.; EMMAMBUX, M. N. Functionality of maize, wheat, teff and cassava starches with stearic acid and xanthan gum. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 970-978, 2016.

MARQUES, P. T.; PÉRÉGO, C.; LE MEINS, J. F.; R. BORSALI, R.; SOLDI, V. Study of gelatinization process and viscoelastic properties of cassava starch: effect of sodium hydroxide and ethylene glycol diacrylate as cross-linking agent. **Carbohydrate Polymers**, v. 66, n. 3, p. 396-407, 2006.

MARTÍN-MARTÍNEZ, E. S. et al. Starch phosphates produced by extrusion: physical properties and influence on yogurt stability. **Starch/Stärke**, v. 56, n. 5, p.199-207, 2004.

MEI, J- Q.; ZHOU, D- N.; JIN, Z- Y.; XU, X- M.; CHEN, H- Q. Effects of citric acid esterification on digestibility, structural and physicochemical properties of cassava starch. **Food Chemistry**, v. 187, p. 378-384, 2015.

MISHRA, S.; RAI, T. Morphology and functional properties of corn, potato and tapioca starches. **Food Hydrocolloids**, v. 20, n. 5, p. 557-566, 2006.

MOORTHY, S. N. **Tuber Crop Starches**. 2. ed. Thiruvananthapuram: Central Tuber Crops Research Institute, 2001. 52p.

MOORTHY, S. N. Physicochemical and functional properties of tropical tuber starches: a review. **Starch/Stärke**, v. 54, n. 2, p. 559-592, 2002.

MORAES, J. **Obtenção de amido resistente por tratamento hidrotérmico e por inter cruzamento, e sua incorporação em bolos**. 2017. 130 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2017.

MU, T.; SUN, H.; ZHANG, M.; WANG, C. Sweet Potato Starch and its Series Products. **Sweet Potato Processing Technology**, p.1-48, 2017.

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

NETO, R.B. Raio-X. In: CANEVAROLO, S.V. Jr. ed. **Técnicas de Caracterização de polímeros**. São Paulo: Artiber Editora, 2003, p. 41-60.

NEVES, M. C. P.; COELHO, I. S.; ALMEIDA, D. L. Araruta: resgate de um Cultivo Tradicional. **Comunicado Técnico**, Embrapa, Seropédica, 2005. 4p. Disponível em: <<http://www.almanaquedocampo.com.br/>>. Acesso em: 14 ago. 2018.

NOGUEIRA, G. F.; FAKHOURI, F. M.; OLIVEIRA, R. A. Extraction and characterization of arrowroot (*Maranta arundinaceae* L.) starch and its application in edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 186, p.64-72, 2018.

NORANIZAN, M. A.; DZULKIFLY, M. H.; RUSSLY, A. R. Effect of heat treatment on the physicochemical properties of starch from different botanical sources. **Journal International Food Research**, v. 17, p. 127-135, 2010.

NUWAMANYA, E.; BAGUMA, Y.; EMMAMBUX, N. et al. Physicochemical and functional characteristics of cassava starch in Ugandan varieties and their progenies. **Journal of Plant Breeding and Crop Science**, v. 2, n. 1, p. 1-11, 2010.

OSUNDAHUNSI, O. F.; FAGBEMI, T. N.; KESSELMAN, E.; SHIMONI, E. Comparison of the physicochemical properties and pasting characteristics of flour and starch from red and white sweet potato cultivars. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 2232-2236, 2003.

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

PEREIRA, L. H. G. **Obtenção e estudo das propriedades físico-químicas de amidos de mandioca oxidados e ácidos-modificados**. 2008. 108 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008.

PÉREZ, E. E., BORNEO, R., MELITO, C. G., TOVAR, J. Chemical, physical and morphometric properties of peruvian carrot (*Arracacia xanthorrhiza* B.) starch. **Acta Científica Venezolana**, v. 50, p. 240-244, 1999.

PÉREZ, E.; LARES, M. Chemical composition, mineral profile, and functional properties of canna (*Canna edulis*) and Arrowroot (*Maranta* spp.) starches. **Plant Foods for Human Nutrition**, v. 60, p. 113-116, 2005.

PÉREZ, E.; LARES, M.; GONZÁLEZ, Z. Some characteristics of sagu (*Canna edulis*) and zulu (*Maranta* sp) rhizomes. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 45, n. 7, p. 2.546-2.549, 1997.

PÉREZ, S.; BALDWIN, P. M.; GALLANT, D. J. Structural features of starch granules I. In: BEMILLER, J.; WHISTLER, R. (Ed.). **Starch: chemistry and technology**. 3. ed. Burlington: Academic Press, 2009. chap. 5, p. 149-192.

PÉREZ, S.; BERTOFT, E. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: a comprehensive review. **Starch/Starke**, v. 62, n. 8, p. 389-420, 2010.

PERONI, F. H. G. **Características estruturais e físico-químicas de amidos obtidos de diferentes fontes botânicas**. São José do Rio Preto, 2003. Dissertação- (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), IBILCE - UNESP. 2003.

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.

RECHSTEINER, M. S. **Desenvolvimento de amidos fosfatados de batata-doce e mandioca e aplicação como substitutos de gordura em sorvetes**. 2009. 152 f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2009.

REDDY, I.; SEIB, P.A. Modified waxy wheat starch compared to modified waxy corn starch. **Journal of Cereal Science**, v 31, p. 25-39, 2000.

RENGSUTTHI, K.; CHAROENREIN, S. Physico-chemical properties of jackfruit seed starch (*Artocarpus heterophyllus*) and its application as a thickener and stabilizer in chilli sauce. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, n. 5, p. 1309-1313, 2011.

RIBEIRO, A. E. **Fosfatação e caracterização do amido da semente de *Swartzia burchelli***. 2014. 53 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2014.

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.; CUNHA, V. A. G.; JANE, J.; FRANCO, C. M. L. Structural characterization of Peruvian Carrot (*Arracacia xanthorrhiza*) starch and the effect of annealing on its semicrystalline structure. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 4208-4216, 2011.

ROJAS, J. A.; ROSELL, C. M.; BENEDITO, C. Pasting properties of different wheat flour-hydrocolloid systems. **Food Hydrocolloids**, v. 13, p. 27-33, 1999.

ROLLAND-SABATÉ, A.; SÁNCHEZ, T.; BULÉON, A.; COLONNA, P.; JAILLAIS, B.; CEBALLOS, H.; DUFOUR, D. Structural characterization of novel cassava starches with low and high-amylose contents in comparison with other commercial sources. **Food Hydrocolloids**, v. 27, n. 1, p.161-174, 2012.

ROLLAND-SABATE, A.; SANCHEZ, T.; BULÉON, A.; COLONNA, P.; CEBALLOS, H.; ZHAO, S. S.; ZHANG P.; DUFOUR, D. Molecular and supra-molecular structure of waxy starches developed from cassava (*Manihot esculenta* Crantz). **Carbohydrate Polymers**, v.92, p. 1451–1462, 2013.

- SALGADO, S. M.; GUERRA, N. B.; ANDRADE, S. A. C.; LIVERA, A. V. S. Caracterização físico-química do grânulo do amido de feijão caupi. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 3, p. 525-530, 2005.
- SÁNCHEZ, T. et al. Screening of starch quality traits in cassava (*Manihot esculenta* Crantz). **Starch/ Stärke**, v. 61, n. 5, p. 310-310, 2009.
- SANG, Y.; SANG, Y.; SEIB, P. A.; HERRERA, A. I.; PRAKASH, O.; SHI, Y.-C. Effects of alkaline treatment on the structure of phosphorylated wheat starch and its digestibility. **Food Chemistry**, v. 118, n. 2, p. 323-327, 2010.
- SANTOS, T. P. R. **Efeitos de modificações físicas sobre as propriedades de amidos de tuberosas**. 2016. 130 f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2016.
- SANTOS, T. P. R. et al. Spray-drying and extrusion processes: Effects on morphology and physicochemical characteristics of starches isolated from Peruvian carrot and cassava. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 118, p.1346-1353, 2018.
- SANTOS, T. P. R.; FRANCO, C. M. L.; MISCHAN, M. M.; LEONEL, M. Behavior of sweet potato starch after spray-drying under different pretreatment conditions. **Starch/Stärke**, v.1, p. 9-10, 2019.
- SANTOS, T. P. R. **Produção de amido modificado de mandioca com propriedade de expansão**. 2012. 95 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia)- Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2012.
- SCHOCH, T. J. Swelling power and solubility of granular starches. In: WHISTLER, R. L.; SMITH, R. J.; BeMILLER, J. N. **Methods in Carbohydrate Chemistry**. Orlando: Academic Press, 1964. p. 106-108.
- SHI, M.; GU, F.; WU, J.; YU, S.; GAO, Q. Preparation, physicochemical properties, and in vitro digestibility of cross-linked resistant starch from pea starch. **Starch/Stärke**, v. 65, p. 947-953, 2013.
- SILVA, G. O. et al. 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.
- SINGH, N.; SINGH, J.; KAUR, L.; SODHI, N. S.; GILL, B. S. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food Chemistry**, v. 81, p. 219-231, 2003.
- SINGH, S. et al. Relationship of granule size distribution and amylopectin structure with pasting, thermal, and retrogradation properties in wheat starch. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 2, p. 1180-1188, 2010.

SITOHY, M. Z. et al. Physicochemical properties of different types of starch phosphate monoesters. **Starch/Stärke**, v. 52, n. 4, p. 101-105, 2000.

SIVAK, M. N.; PREISS, J. Industrial Applications of starch. In: SIVAK, M. N.; PREISS, J. **Starch: basic science to biotechnology. Advances in Food Nutrition Research**. San Diego: Academic Press, 1998. v. 41, p. 163-170.

SRIBURI, P.; HILL, S. E. Extrusion of cassava starch with either variations in ascorbic acid concentration or pH. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 35, n. 2, p. 141-154, 2000.

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.

STAHL, J. A. et al. Physicochemical properties of Pinhão (*Araucaria angustifolia*, Bert, O. Ktze) starch phosphates. **Lwt - Food Science and Technology**, v. 40, n. 7, p. 1206-1214, 2007.

TAKIZAWA, F. F.; SILVA, G. de O. da; KONKEL, F. E.; DEMIATE, I. M. Characterization of tropical starches modified with potassium permanganate and lactic acid. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 47, n. 6, p. 921-931, 2004.

THITIPRAPHUNKUL, K.; UTTAPAP, D.; PIYACHOMKWAN, K.; TAKEDA, Y. A. Comparative study of edible canna (*Canna edulis*) starch from cultivars. part I. Chemical composition and physicochemical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 53, p. 317-324, 2003.

THYGESEN, L. G.; BLENNOW, A.; ENGELSEN, S. B. The effects of amylose and starch phosphate on starch gel retrogradation studied by low-field 1 H NMR relaxometry. **Starch/ Stärke**, v. 55, n. 6, p. 241-249, 2003.

TIAN, L. **Machinery for Cereals Oil and Food Processing** (China), v. 3, p. 66-68, 2005.

TIRONI, L. F.; UHLMANN, L. O.; STRECK, N. A.; SAMBORANHA, F. K.; FREITAS, C. P. de O. de; SILVA, M. R. Desempenho de cultivares de mandioca em ambiente subtropical. **Bragantia**, v. 74, n. 1, p. 58-66, 2015.

TOMASIK, P.; SCHILLING C. H. Chemical modification of starch. In: **Advances in carbohydrate chemistry and biochemistry**, 2004. v. 59, p. 175-403.

TROMBINI, F. R. M. **Caracterização de produtos extrusados de misturas de farinha de soja, fécula e farelo de mandioca**. 2010. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2010.

TRUNG, P. T. B.; NGOC, L.B.B.; HOA, P. N.; TIEN, N. N. T.; HUNG, P. V. Impact of heat-moisture and annealing treatments on physicochemical properties and digestibility of starches from different colored sweet potato varieties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 105, p.1071-1078, 2017.

VARAVINIT, S.; PAISANJIT, W.; TUKOMANE, T.; PUKKAHUTA, C. Effects of osmotic pressure on the crosslinking reaction of tapioca starch. **Starch/Stärke**, v. 59, p. 290- 296, 2007.

VILLAS-BOAS, F.; FRANCO, C. M. L. Effect of bacterial β -amylase and fungal α -amylase on the digestibility and structural characteristics of potato and arrowroot starches. **Food Hydrocolloids**, v. 52, p.795-803, 2016.

WANG, S. J.; COPELAND, L. Molecular disassembly of starch granules during gelatinization and its effect on starch digestibility: A review. **Food & Function**, v. 4, p.1564 1580, 2013.

WANG, S. et al. Molecular order and functional properties of starches from three waxy wheat varieties grown in China. **Food Chemistry**, v. 181, p.43-50, 2015.

WANG, X.; REDDY, C. K.; XU, B. A systematic comparative study on morphological, crystallinity, pasting, thermal and functional characteristics of starches resources utilized in China. **Food Chemistry**, v. 259, p.81-88, 2018.

WANG, Y.; GE, Q.; HOUSTON, D.; THORNER, J.; ERREDE, B.; DOHLMAN, H. G. Regulation of Ste7 Ubiquitination by Ste11 Phosphorylation and the Skp1-Cullin-F-box Complex. **Journal Of Biological Chemistry**, v. 278, n. 25, p. 22284-22289, 2003.

WANI, A. A.; SINGH, P.; SHAH, M. A.; SCHWEIGGERT-WEISZ, U.; GUL, K.; WANI, I. A. Rice starch diversity: effects on structural, morphological, thermal and physicochemical properties: a review. **Comprehensive Reviews in Food Science & Food Safety**, v. 11, n. 5, p. 417-436, 2012.

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

WEBER, F. H.; COLLARES-QUEIROZ, F. P.; CHANG, Y. K. Caracterização físico-química, reológica, morfológica e térmica dos amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 4, p. 748-753, 2009.

WEI, M. et al. Preparation and application of starch phosphate with a low degree of substitution. **Phosphorus, Sulfur, And Silicon And The Related Elements**, v. 186, n. 4, p.974-982, 2011.

WICKRAMASINGHE, H. A. M.; TAKIGAWA, S.; MATSUURA-ENDO, C.; YAMAUCHI, H.; NODA, T. Comparative analysis of starch properties of different root and tuber crops of Sri Lanka. **Food Chemistry**, v. 112, n. 1, p. 98-103, 2009.

WONGSAGONSUP, R.; PUJCHAKARN, T.; JITRAKBUMRUNG, S.; CHAIWAT, W.; FUONGFUCHAT, A.; VARAVINIT, S.; DANGTIP, S.; SUPHANTHARIKA, M. 106 Effect of cross-linking on physicochemical properties of tapioca starch and its application in soup product. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, p. 656-665, 2014.

WONGSAGONSUP, R.; SHOBSNGOB, S.; OONKHANOND, B.; VARAVINIT, S. Zeta potential (ζ) and pasting properties of phosphorylated or crosslinked rice starches. **Starch/Stärke**, v. 57, p. 32-37, 2005.

WURZBURG, O. B. Cross-linked starches. In: WURZBURG, O. B. (Ed.). **Modified starches: Properties and uses**. Boca Raton, FL: CRC Press, 1986. p. 41-53.

YANG, M. D.; LU, X. L.; QU, M.; LI, Y. R. **Journal of Harbin University of Commerce** (Natural Science Edition) (China), v. 11, p. 43-46, 2001.

YONG, H.; WANG, X.; SUN, J.; FANG, Y.; LIU, J.; JIN, C.. Comparison of the structural characterization and physicochemical properties of starches from seven purple sweet potato varieties cultivated in China. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 120, p.1632-1638, 2018.

YUSSOF, N. S.; UTRA, U.; ALIAS, A. K. Hydrolysis of native and cross-linked corn, tapioca, and sweet potato starches at sub-gelatinization temperature using a mixture of amylolytic enzymes. **Starch/Stärke**, v. 65, p. 285-295, 2013.

ZAIDUL, I. S. M.; NORULAINI, N. A.; MOHD OMAR, A.K.; YAMAUCHI, H.; NODA, T. RVA analysis of mixtures of wheat flour and potato, sweet potato, yam, and cassava starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, p. 784-791, 2007.

ZHANG, L.; ZHAO, L.; BIAN, X.; GUO, K.; ZHOU, L.; WEI, C. Characterization and comparative study of starches from seven purple sweet potatoes. **Food Hydrocolloids**, v. 80, p.168-176, 2018.

ZHANG, Y. J. et al. Material properties of partially pregelatinized cassava starch prepared by mechanical activation. **Starch/Stärke**, v. 65, n. 5-6, p. 461-468, 2013.

ZHANG, W. et al. Study on the retrogradation behavior of starch by asymmetrical flow field-flow fractionation coupled with multiple detectors. **Food Chemistry**, v. 277, p. 674-681, 2019.

ZHENG, Y.; WANG, Q.; LI, B.; LIN, L.; TUNDIS, R.; LOIZZO, M. R.; ZHENG, B.; XIAO, J. Characterization and prebiotic effect of the resistant starch from purple sweet potato. **Molecules**, v. 21, n.7, p. 932-942, 2016.

ZHU, F. Composition, structure, physicochemical properties, and modifications of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p. 456-480, 2015.

ZHU, F.; WANG, S. Physicochemical properties, molecular structure, and uses of sweet potato starch. **Trends in Food Science & Technology**, v. 36, p. 68-78, 2014.

ZHU, L. J.; LIU, Q. Q.; WILSON, J. D.; GU, M. H.; SHI, Y. C. Digestibility and physicochemical properties of rice (*Oryza sativa* L.) flours and starches differing in amylose content. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 4, p. 1751-1759, 2011.

ZOBEL, H.F. Molecules to granule: a comprehensive starch review. **Starch/ Stärke**, v. 40, n. 2, p. 44-50, 1988.