

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CAMPUS DE BOTUCATU

**EFEITOS DE MODIFICAÇÕES FÍSICAS SOBRE AS PROPRIEDADES
DE AMIDO DE TUBEROSAS**

THAÍS PAES RODRIGUES DOS SANTOS

Tese apresentada à Faculdade de Ciências
Agronômicas da UNESP – Campus de
Botucatu, para obtenção do título de Doutora
em Agronomia (Energia na Agricultura).

BOTUCATU – SP

Fevereiro – 2016

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CAMPUS DE BOTUCATU

**EFEITOS DE MODIFICAÇÕES FÍSICAS SOBRE AS PROPRIEDADES
DE AMIDO DE TUBEROSAS**

THAÍS PAES RODRIGUES DOS SANTOS

Orientadora: Dra. Magali Leonel

Co-Orientadora: Prof.^a Dra. Célia Maria Landi Franco

Tese apresentada à Faculdade de Ciências
Agronômicas da UNESP – Campus de
Botucatu, para obtenção do título de Doutora
em Agronomia (Energia na Agricultura).

BOTUCATU – SP

Fevereiro – 2016

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA SEÇÃO TÉCNICA DE AQUISIÇÃO E TRATAMENTO DA INFORMAÇÃO - DIRETORIA TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - UNESP - FCA - LAGEADO - BOTUCATU (SP)

S237e Santos, Thais Paes Rodrigues dos, 1983-
Efeitos de modificações físicas sobre as propriedades de amido de tuberosas / Thais Paes Rodrigues dos Santos.
- Botucatu : [s.n.], 2016
xiv, 130 f. : fots. color., grafs., tabs.

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu, 2016
Orientador: Magali Leonel
Coorientador: Célia Maria Landi Franco
Inclui bibliografia

1. Mandioca. 2. Batata. 3. Batata-baroa. 4. Amidos - Extrusão. 5. Secagem em spray. I. Leonel, Magali. II. Franco, Célia Maria Landi. III. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (Câmpus de Botucatu). Faculdade de Ciências Agrônômicas. IV. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO


TÍTULO DA TESE: EFEITOS DE MODIFICAÇÕES FÍSICAS SOBRE AS PROPRIEDADES DE AMIDO DE TUBEROSAS

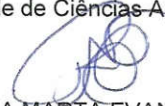
AUTORA: THAÍS PAES RODRIGUES DOS SANTOS

ORIENTADORA: MAGALI LEONEL

COORDENADORA: CÉLIA MARIA LANDI FRANCO


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


Profa. Dra. MAGALI LEONEL
CERAT / Faculdade de Ciências Agrônomicas - UNESP


Profa. Dra. REGINA MARTA EVANGELISTA
Dep de Horticultura / Faculdade de Ciências Agrônomicas - UNESP


Profa. Dra. MARIANA CAMARGO SCHMIDT
Departamento de Alimentos / Instituto Federal de São Paulo


Professor Adjunto IVO MOTTIN DEMIATE
Depto. de Engenharia de Alimentos / UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA


Profa. Dra. ANA PAULA CERINO COUTINHO
Centro de Ciências Exatas e Ciências Sociais / UNIVERSIDADE DO SAGRADO CORAÇÃO

Botucatu, 29 de fevereiro de 2016

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho à minha família, em especial aos meus pais, Jesuino e Cleusa, pelo amor, compreensão e apoio em todos os momentos de minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, que me conduziu durante todo esse curso nos momentos de alegrias, mas, sobretudo nos momentos de dúvidas e incertezas.

À minha família, pela compreensão, paciência e incentivo em todos os momentos da minha vida, principalmente, naqueles de muitas dúvidas, meus irmãos Thiago e Thadeu, minhas cunhadas Lilian e Patrícia e minhas sobrinhas Laura e Lorena. E também a todos os tios e tias, primos e primas que sempre se fizeram presente durante esse trabalho.

À minha orientadora, Dra. Magali Leonel, que me conduziu para a realização desse trabalho. Obrigada pelas longas conversas, diversos conselhos profissionais, e sobretudo pessoais.

À minha co-orientadora, professora Dra. Célia Maria Landi Franco, que mesmo de longe me incentivou muito a sempre buscar mais conhecimento sobre essa grande área.

À essas duas orientadoras, meu eterno agradecimento pela ajuda em realizar um grande sonho, realizar minha experiência no Doutorado Sanduiche. Período em que aprendi muito, seja no âmbito profissional como pessoal, e também me dando a enorme oportunidade de trabalhar com a Dr Jay-lin Jane.

À Dra Jay-lin Jane pela oportunidade de trabalhar em seu laboratório na *Iowa State University em Ames/USA*, pelo apoio e convivência durante este período, além de todo conhecimento dividido entre as reuniões e as aulas que participei. Pessoa admirável e grande profissional.

Ao CERAT, que além de contribuir para meu crescimento profissional e pessoal, disponibilizou toda estrutura e equipamentos para realização desse projeto, assim como à equipe: Luiz Henrique Urbano, Juliana Eburneo, Alessandra Silva, Danilo Rosa, Elder Mattos, Dr. Adalton Mazzetti, pela atenção e suporte no decorrer desse trabalho. Agradeço também aos amigos que fiz no centro durante esse período: Alessandra Silva, Juliana Eburneo, Felipe Curcelli, Camila Mesquita, Elder Mattos, Ezequiel do Carmo, Emerson Garcia, Amanda Rodrigues, Daiana Fernandes, Marília Delbem, Nice, Débora, e muitos outros pela amizade e companheirismo em todos os momentos.

Aos alunos do Laboratório de Amido e Panificação do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos do IBILCE/ UNESP, de São José do Rio Preto,

Jefferson Barros, Flávia Villas Boas, Jaqueline Moraes e Mariana Costa, pela grande ajuda na análises e também pelo companheirismo e ensinamentos.

Ao professor Dr. Adriano Wagner Ballarin, coordenador do programa de Energia na Agricultura, Faculdade de Ciências Agrárias, pelo auxílio e atenção em diversos momentos durante o curso, e, principalmente, em relação a bolsa do PDSE.

Ao professor Dr. Ivo Mottin Demiate, pelas sugestões e longas conversas no laboratório nos Estados Unidos.

À professora Dra. Silene Bruder Silveira Sarmiento e à técnica Carlota do Laboratório de Produtos Amiláceos e Engenharia de Processos do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição da ESALQ, pela ajuda nas análises de RVA.

À professora Dra. Martha Maria Mischan, do Instituto de Bioestatística do IB/UNESP, Botucatu, pela realização das análises estatísticas.

Aos funcionários da biblioteca, seção de pós-graduação da FCA e secretária do programa, Débora, pelo auxílio, atenção e ajuda, durante esse curso.

À CAPES, pela concessão da bolsa de doutorado e também pela concessão da bolsa de PDSE – Doutorado Sanduíche.

À Flor de Lotus, pela doação do amido de mandioca nativo.

À empresa Labmaq do Brasil, pela disponibilidade dos secadores *spray dryer*, para a realização desse trabalho.

As bancas examinadoras da qualificação e defesa.

Aos meus amigos que com todo apoio e amizade me ajudaram, em diversos momentos durante a realização dessa dissertação, Raquel, Débora, Andréa, Juliana, Mariana, Miriam, Larissa, Flávia, Juliane, Carol, Isabela, Vanessa e Felipe, e também aos amigos, diria até, à minha família em *Ames/EUA*, Caroline Pissetti, Marcela Castro, Luana Darben, Augusto Souza, Leandro Mendes, Daiane Fausto, Sara Coser, Thales Henrique, Renan Kobayashi, Lígia Serrano, Leon Cheung, Panchan Sithicharoenchai e Yatzi. Pessoas que tornaram essa experiência ainda mais valiosa. E também meus amigos de laboratório, professor Dr Ivo Demiate, Manoela Zortéa, Hanyu, Fengdan, Dr Kim, Dr Li, Dr Zhao, e Dr Jane.

A todos que de alguma maneira me ajudaram e contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

	Páginas
LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE FIGURAS	XII
RESUMO	1
SUMMARY	3
1 INTRODUÇÃO.....	6
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
2.1 Matérias-prima	9
2.1.1 Mandioca.....	9
2.1.2 Mandioquinha-salsa.....	10
2.1.3 Batata-doce.....	12
2.2 Amido	13
2.2.1 Estrutura dos amidos.....	14
2.2.2 Propriedades dos amidos.....	19
2.3 Amidos modificados.....	23
3 MATERIAL E MÉTODOS	31
3.1 Matérias-primas.....	31
3.2 Extração dos amidos.....	31
3.3 Análises dos amidos nativos	32
3.3.1 Composição físico-química.....	32
3.3.2 Teor de fósforo	33
3.3.3 Amilose aparente	33
3.3.4 Massa molar e raio de giro da amilopectina.....	34
3.3.4.1 Preparo da amostra para a determinação de massa molecular e raio de giro da amilopectina	34

3.3.4.2	Cromatografia de alta performance de exclusão de tamanho com espalhamento multi-ângulo de luz laser e detectores de índice de refração (HPSEC-MALLS-RI)	34
3.3.5	Distribuição dos comprimentos de cadeias ramificadas de amilopectina através de eletroforese capilar de fluorescência	35
3.3.5.1	Isolamento da amilopectina por Cromatografia por Permeação a Gel (Gel Permeation Chromatography - GPC)	35
3.3.5.2	Desramificação das amostras com isoamilase	36
3.3.5.3	Preparo das amostras desramificadas para eletroforese capilar de fluorescência	36
3.3.5.4	Eletroforese capilar de fluorescência.....	37
3.3.6	Difração por Raios X e cristalinidade relativa	37
3.3.7	Análises microscópicas	38
3.3.7.1	Microscopia óptica e óptica com luz polarizada	38
3.3.7.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	38
3.3.8	Diâmetro médio e distribuição de tamanho dos grânulos.....	38
3.3.9	Poder de inchamento e solubilidade	39
3.3.10	Propriedade de pasta	40
3.3.11	Propriedades térmicas do amido.....	40
3.4	Modificação física dos amidos.....	41
3.4.1	Experimento 1: modificação física por <i>spray drying</i> e por extrusão.....	42
3.4.1.1	Processos de modificação dos amidos.....	42
3.4.1.2	Análises dos amidos modificados	45
3.4.1.3	Análise dos dados	45
3.4.2	Experimento 2: otimização de processo de modificação física por <i>spray drying</i> dos amidos de mandioca e batata-doce	45
3.4.2.1	Processo de modificação.....	45
3.4.2.2	Análise dos amidos modificados.....	46

3.4.2.3	Análise dos dados	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1	Amidos nativos.....	48
4.1.1	Composição físico-química.....	48
4.1.2	Amilose aparente	50
4.1.3	Massa molecular e raio de giro da amilopectina	51
4.1.4	Distribuição dos comprimentos das cadeias ramificadas de amilopectina	53
4.1.5	Padrão de Raios X e Cristalinidade relativa.....	56
4.1.6	Morfologia e distribuição de diâmetros de grânulos	58
4.1.7	Poder de inchamento e solubilidade	61
4.1.8	Propriedade de pasta	62
4.1.9	Propriedades térmicas	64
4.2	Resultados do Experimento 1: Caracterização dos amidos modificados por <i>spray dryer</i> e por extrusão.	67
4.2.1	Massa molecular e raio de giro da amilopectina e amilose aparente.....	67
4.2.2	Distribuição dos comprimentos das cadeias ramificadas da amilopectina	68
4.2.3	Padrão de Raios X e Cristalinidade relativa.....	71
4.2.4	Morfologia e distribuição de diâmetro de grânulos de amido.....	73
4.2.5	Poder de inchamento e solubilidade	78
4.2.6	Propriedades de pasta.....	80
4.2.7	Propriedades térmicas	83
4.3	Resultados do Experimento 2: modificação física por <i>spray drying</i>	87
4.3.1	Ensaio 1: amido de mandioca.....	87
4.3.1.1	Cristalinidade relativa	87
4.3.1.2	Microscopia óptica e sob luz polarizada.....	89
4.3.1.3	Diâmetro médio dos grânulos	91
4.3.1.4	Poder de inchamento e solubilidade	92

4.3.1.5	Propriedade de pasta	93
4.3.1.6	Propriedades térmicas	96
4.3.2	Ensaio 2: amido de batata-doce.....	101
4.3.2.1	Cristalinidade relativa	101
4.3.2.2	Microscopia óptica e sob luz polarizada.....	102
4.3.2.3	Diâmetro médio dos grânulos	104
4.3.2.4	Poder de inchamento e solubilidade	104
4.3.2.5	Propriedade de pasta	105
4.3.2.6	Propriedades térmicas	107
5	CONCLUSÃO	111
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112

LISTA DE TABELAS

	Páginas
Tabela 1. Parâmetros do <i>Rapid Visco Analyser</i> (RVA) utilizados para determinação das propriedades de pasta dos amidos, programação <i>Extrusion 1</i>	40
Tabela 2. Níveis das variáveis do planejamento experimental do processo de modificação física por <i>spray drying</i> , Experimento 2.....	46
Tabela 3. Composição química centesimal dos amidos nativos.....	49
Tabela 4. Teor de amilose dos amidos nativos.....	51
Tabela 5. Massa molecular (Mw) e raio médio de giro (Rz) da amilopectina dos amidos nativos.	52
Tabela 6. Distribuição dos comprimentos das cadeias ramificadas de amilopectina dos amidos nativos.	55
Tabela 7. Cristalinidades relativas dos amidos nativos.	57
Tabela 8. Diâmetro médio dos grânulos dos amidos nativos.....	59
Tabela 9. Poder de inchamento e de solubilidade dos amidos nativos, a 95 °C.....	61
Tabela 10. Propriedade de pasta dos amidos nativos.....	63
Tabela 11. Propriedades térmicas de gelatinização e após retrogradação dos amidos nativos.	64
Tabela 12. Massa molecular (Mw) e raio médio de giro (Rz) da amilopectina e teores de amilose dos amidos nativos e modificados.	68
Tabela 13. Distribuição do comprimento das cadeias ramificadas de amilopectina dos amidos nativos e modificados.	69
Tabela 14. Cristalinidades relativas dos amidos nativos e modificados por <i>spray drying</i> . .	72
Tabela 15. Diâmetro médio dos grânulos dos amidos nativos e modificados por <i>spray drying</i>	76
Tabela 16. Poder de inchamento e de solubilidade a 95 °C dos amidos nativos e modificados.	79
Tabela 17. Propriedades de pasta dos amidos nativos e modificados.	80
Tabela 18. Propriedades térmicas de gelatinização dos amidos nativos e modificados por <i>spray drying</i>	83
Tabela 19. Propriedades térmicas dos amidos nativos e modificados após a retrogradação.	86

Tabela 20. Coeficientes de regressão dos modelos ajustados das variáveis de índice de cristalinidade do Ensaio 1.	88
Tabela 21. Coeficientes de regressão dos modelos ajustados das variáveis de distribuição de diâmetro de grânulos do Ensaio 1.....	91
Tabela 22. Coeficientes de regressão do modelo ajustado de poder de inchamento e de solubilidade.	92
Tabela 23. Coeficientes de regressão dos modelos ajustados das variáveis de propriedade de pasta do Ensaio 1.	94
Tabela 24. Coeficientes de regressão dos modelos ajustados das variáveis de propriedade de gelatinização do Ensaio 1.....	97
Tabela 25. Coeficientes de regressão dos modelos ajustados das variáveis de propriedades térmicas de retrogradação do Ensaio 1.	99
Tabela 26. Coeficientes de regressão do modelo ajustado da cristalinidade relativa.....	101
Tabela 27. Coeficientes de regressão do modelo ajustado das variáveis de propriedade de pasta do Ensaio 2.	105
Tabela 28. Coeficientes de regressão do modelo ajustado da propriedade de gelatinização do Ensaio 2.....	107
Tabela 29. Coeficientes de regressão dos modelos ajustados das variáveis de propriedades térmicas de retrogradação.....	109

LISTA DE FIGURAS

	Páginas
Figura 1. Estrutura da amilose (A) e amilopectina (B).....	15
Figura 2. Representação esquemática do grânulo de amido, ilustrando a relação entre o crescimento dos anéis, regiões amorfas e cristalinas, e estrutura da amilopectina.	16
Figura 3. Difractograma dos padrões de cristalinidade de amido tipo A (<i>Manihot esculenta</i>) e tipo B (<i>Solanum tuberosum</i>).....	18
Figura 4. Empacotamento cristalino das duplas hélices do tipo A e tipo B. Projeção da estrutura para o plano (a,b).....	18
Figura 5. Curvas de gelatinização de amido a partir da análise por calorimetria exploratória diferencial (<i>Differential Scanning Calorimetry</i> - DSC).....	21
Figura 6. Extrusora: esquema (A) e extrusora completa Inbramaq (B).....	27
Figura 7. Secador pulverizador, <i>spray dryer</i> : esquema (A) e <i>spray dryer</i> Labmaq, modelo MSD05 (B).	28
Figura 8. Fluxograma do processo de extração do amido de raízes de mandioca-salsa e batata-doce no laboratório de processo do CERAT/UNESP.	32
Figura 9. Fluxograma do processo de modificação <i>spray drying</i>	42
Figura 10. Secador <i>spray dryer</i> utilizado para a modificação física do amido.	43
Figura 11. Fluxograma do processo de modificação por extrusão.	44
Figura 12. Linha completa de extrusão INBRA RX da Inbramaq S/A no laboratório de processo do CERAT/UNESP.	44
Figura 13. Distribuição dos comprimentos das cadeias ramificadas de amilopectina dos amidos nativo de mandioca (A), mandioca-salsa (B) e batata-doce (C). GP, grau de polimerização.....	54
Figura 14. Difractograma de raios X e índice de cristalinidade dos amidos nativo de mandioca, mandioca-salsa e batata-doce.	57
Figura 15. Micrografias dos grânulos de amido: nativo de mandioca (A), mandioca-salsa (B) e batata-doce (C) observados em microscópio eletrônico de varredura (aumento de 5000x).	58
Figura 16. Distribuição dos diâmetros de grânulos dos amidos nativos de mandioca, mandioca-salsa e batata-doce.	60
Figura 17. Gráfico de viscosidade dos amidos nativo de mandioca, mandioca-salsa e batata-doce.....	63

Figura 18. Perfis de gelatinização (DSC) dos amidos nativo de mandioca, mandioquinha-salsa e batata-doce.	65
Figura 19. Distribuição dos comprimentos das cadeias ramificadas de amilopectina dos amidos de mandioca, mandioquinha-salsa e batata-doce nativos e modificados. SD, <i>spray drying</i> e EXT, extrusão.	70
Figura 20. Difratogramas de Raios X dos amidos nativos e modificados de mandioca (A), mandioquinha-salsa (B) e batata-doce (C).	71
Figura 21. Micrografias dos grânulos de amido de mandioca: nativo (A), modificado por <i>spray drying</i> (B) e modificado por extrusão (C) (aumento de 5000x).	74
Figura 22. Micrografias dos grânulos de amido de mandioquinha-salsa: nativo (A), modificado por <i>spray drying</i> (B) e modificado por extrusão (C) (aumento de 5000x).	74
Figura 23. Micrografias dos grânulos de amido de batata-doce: nativo (A), modificado por <i>spray drying</i> (B) e modificado por extrusão (C) (aumento de 5000x).	74
Figura 24. Distribuição de diâmetro de grânulo dos amidos de mandioca (A), mandioquinha-salsa (B) e batata-doce (C) nativos e modificados por <i>spray drying</i>	77
Figura 25. Gráfico de viscosidade dos amidos de mandioca (A), mandioquinha-salsa (B) e batata-doce (C) nativos e modificados.	81
Figura 26. Perfis de gelatinização (DSC) dos amidos nativos e modificados de mandioca (A), mandioquinha-salsa (B) e batata-doce (C).	84
Figura 27. Efeito das condições da modificação do amido de mandioca por <i>spray drying</i> sobre o índice de cristalinidade relativa.	88
Figura 28. Efeito das condições da modificação do amido de mandioca por <i>spray drying</i> sobre a morfologia dos grânulos por microscopia óptica e sob luz polarizada, respectivamente A e B.	90
Figura 29. Efeito das condições da modificação do amido de mandioca por <i>spray drying</i> sobre a distribuição de diâmetro de grânulos dos amidos.	91
Figura 30. Efeito das condições da modificação do amido de mandioca por <i>spray drying</i> sobre a solubilidade.	93
Figura 31. Efeito das condições da modificação do amido de mandioca por <i>spray drying</i> sobre as variáveis de propriedade de pasta, RVA.	95
Figura 32. Efeito das condições da modificação do amido de mandioca por <i>spray drying</i> sobre as variáveis de propriedade térmica, DSC.	98

Figura 33. Efeito das condições da modificação do amido de mandioca por <i>spray drying</i> sobre as variáveis de propriedade térmica, DSC.	100
Figura 34. Efeito das condições da modificação do amido de batata-doce por <i>spray drying</i> sobre a cristalinidade relativa.	102
Figura 35. Efeito das condições da modificação do amido de batata-doce por <i>spray drying</i> sobre a morfologia dos grânulos por microscopia óptica e sob luz polarizada, respectivamente, A e B.	103
Figura 36. Efeito das condições da modificação do amido de batata-doce por <i>spray drying</i> sobre a propriedade de pasta, RVA.	106
Figura 37. Efeito das condições da modificação do amido de batata-doce por <i>spray drying</i> sobre as propriedades de gelatinização, DSC.	108
Figura 38. Efeito das condições da modificação do amido de batata-doce por <i>spray drying</i> sobre as variáveis de propriedade térmica nos amidos após retrogradação, DSC.	109

RESUMO

Amidos pré-gelatinizados podem ser usados em aplicações de produtos de conveniência pela indústria de alimentos, pois apresentam maior solubilidade em água fria e menor temperatura de gelatinização. As modificações físicas por *spray drying* e por extrusão são métodos que podem resultar em alterações na região cristalina, com mudanças nas propriedades térmicas e de pasta dos amidos. Objetivou-se neste trabalho verificar as alterações estruturais e funcionais provocadas, pelos métodos de modificações físicas citados, nos amidos de mandioca, mandioquinha-salsa e batata-doce. A modificação por *spray drying* foi realizada com aquecimento da suspensão à 57 °C e concentração de 8 % de amido, com temperatura de saída e vazão no *spray dryer*, respectivamente, de 105 °C e 0,5 L h⁻¹. A modificação por extrusão foi realizada no amido a 20 % de umidade, temperaturas de 25, 50 e 75 °C, respectivamente, na 1ª zona, 2ª zona e 3ª zona do extrusor e rotação de 245 rpm. Após a finalização deste experimento, os resultados evidenciaram que a modificação por *spray drying* provocou alterações menos severas nas características dos amidos estudados. Sendo assim, foi realizado um segundo experimento com os amidos de mandioca e batata-doce a fim de determinar as melhores condições de processo da modificação por *spray drying*, seguindo planejamento experimental central composto rotacional nos dois ensaios experimentais. Os amidos modificados no primeiro experimento foram analisados em relação as características estruturais e propriedades de pasta e térmica. A modificação por *spray drying* não provocou alterações no teor de amilose, massa

molecular e raio médio de giro, assim como na distribuição dos comprimentos das cadeias ramificadas de amilopectina, mostrando que não houve degradação das ligações glicosídicas. Houve redução dos picos do padrão de difração de Raios X dos amidos, refletindo na diminuição na cristalinidade relativa. A morfologia dos grânulos apresentou aglomerados para os amidos de mandioca e mandioquinha-salsa, indicando gelatinização parcial dos grânulos. O amido de mandioquinha-salsa modificado por *spray drying* apresentou aumento na viscosidade a frio e diminuição da viscosidade de pico e final. Para todos os amidos, houve aumento no *setback* (tendência a retrogradação). As temperaturas de gelatinização não sofreram alterações significativas, porém a variação da temperatura diminuiu, assim como a variação da entalpia. Os amidos modificados por extrusão não apresentaram alteração no teor de amilose e na distribuição dos comprimentos das cadeias ramificadas da amilopectina, no entanto, houve alteração na massa molecular e no raio médio de giro, indicando provável rompimento das ligações glicosídicas. Os amidos modificados por extrusão apresentaram redução total dos picos do padrão de difração dos amidos, indicando total gelatinização. Nas imagens de microscopia eletrônica de varredura não foram observados grânulos para todos os tratamentos, confirmando a gelatinização total do amido com perda da estrutura granular durante o processo de extrusão, o que também foi observado pela ausência de curva de gelatinização na análise de propriedade térmica. Tais alterações levaram a um aumento na viscosidade a frio. As modificações por *spray drying* e extrusão resultam em amidos com diferentes propriedades, sendo que o amido modificado por *spray drying* seria indicado para produtos que necessitem de consistência mais firme, enquanto o amido modificado por extrusão seria indicado para produtos com viscosidade a frio e com consistência mais fluída. Em relação aos amidos estudados, o amido de mandioquinha-salsa apresentou maior sensibilidade ao processo, devido sua temperatura de gelatinização ser próxima às temperaturas utilizadas, e também, pelo defeito na área cristalina. Os resultados obtidos no segundo experimento evidenciaram que as melhores condições de modificação dos amidos de mandioca e de batata-doce por *spray drying* são: alta temperatura (60 °C) e baixa concentração (5 %). Nas condições citadas, podem ser obtidos amidos modificados por *spray drying* com boas características de pasta e térmica, como leve viscosidade a frio, consistência no produto final e temperatura de gelatinização uniforme, refletindo em melhor utilização de energia no processo.

Palavras chave: *Manihot esculenta*, *Arracacia xanthorrhiza*, *Ipoema batatas*, gelatinização, extrusão, *spray dryer*.

EFFECTS OF PHYSICAL MODIFICATION ON PROPERTIES OF STARCH OF TUBEROUS. Botucatu, 2016. 130p. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista.

Author: THAÍS PAES RODRIGUES DOS SANTOS

Adviser: Profa. Dra. MAGALI LEONEL

Co-Adviser: Profa. Dra. CÉLIA MARIA LANDI FRANCO

SUMMARY

Pregelatinized starches can be used in applications of convenience products by the food industry, since they have greater solubility in cold water and low gelatinization temperature. The physical modification by spray drying and extrusion are methods which can result in changes in the crystalline region, with changes in the thermal and pasting properties of starch. The aim of this work was to verify the structural and functional changes caused by physical modification methods mentioned in starches from cassava, Peruvian carrot and sweet potato. The modification by spray drying was performed using temperature of 57 °C and concentration of 8 %, with outlet temperature and feed rate in spray dryer of 105 °c and 0.5 L h⁻¹, respectively. The modification by extrusion was carried out with 20 % of starch moisture, with temperatures of 25 °C, 50 °C and 75 °C in the 1st zone, 2nd zone and 3rd zone respectively, and rotation 245 rpm. After completion of this

experiment, the results show that the modification by spray drying caused less severe changes in the characteristics of the studied starches. Thus, it was conducted a second experiment with starches from cassava and sweet potato, in order to determine the best process conditions of modification by spray drying, following experimental design central composite rotational in both experimental tests. The modified starches of the first experiment were analyzed for structural characteristics and thermal and pasting properties. The modification by spray drying caused no changes in the amylose content, molecular weight and the average gyration radius, and distribution branch chains-length of amylopectin showing that there was no degradation of glycosides bonds. There was reduction of the peaks of the diffraction pattern of starches, reflecting in decrease of relative crystallinity. The morphology of the granules showed agglomerates for the starches of cassava and Peruvian carrot, indicating partial gelatinization of the granules. Modified starch of Peruvian carrot by spray drying showed increase in cold viscosity and decrease in peak and final viscosity. For all starches, there was increase in setback. The temperatures of gelatinization no showed significant changes, although the temperature range decrease, as well as the enthalpy change. Modified starches by extrusion no show change in the amylose content and the distribution of branch chains-length of amylopectin, however, changes were observed in the molecular weight and the average gyration radius, indicating likely breaking of glycosidic bonds. Modified starches by extrusion showed total reduction in peaks of the diffraction pattern of the starches, indicating complete gelatinization of starches. In scanning electron microscopy observed no granules, confirming complete gelatinization of the starch, with loss of granular structure during the extrusion process, which also were observed by absence of gelatinization curve in thermal analysis. These changes led to increase of cold viscosity. The modifications by spray drying and extrusion resulted in starches with different properties, being the modified starch by spray drying can be indicated to apply in products that need of firmness consistency, and the modified starch by extrusion may be indicated to apply in products with cold viscosity and less consistency. Among of studied starches, Peruvian carrot starch showed be more susceptible for both process, due to its gelatinization temperature to be near the temperatures used in these experiments, and due to its defect in crystalline area. The results obtained in the second experiment show that the best conditions for modification of starches of cassava and sweet potato by spray drying are: high temperature (60 °C) and low concentration (5%). In these conditions can be obtained modified starches by spray drying with good pasting and thermal properties, as the cold

viscosity, consistency in final product and gelatinization temperature uniform between the granules, reflecting in better utilization of energy by process.

Keywords: *Manihot esculenta*, *Arracacia xanthorrhiza*, *Ipoema batatas*, gelatinization, extrusion, spray drying.

1 INTRODUÇÃO

Os amidos naturais ou nativos, usualmente, não são os mais adequados para processamentos específicos, pois hidratam facilmente, intumescem rapidamente, rompem-se, perdem viscosidade e produzem uma pasta pouco espessa, elástica e coesiva. Então, torna-se necessário modificar o amido nativo para proporcionar características desejáveis aos alimentos, pois o desenvolvimento de novos produtos e a necessidade de controle rigoroso de qualidade dos alimentos nas indústrias requer amidos com propriedades específicas, e que sejam capazes de resistir às condições adversas do processamento.

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

A variação na fonte de amido, composição e estrutura, e as diversidades nas propriedades, torna o amido adequado para várias aplicações que contribuem para diferentes funcionalidades. Os amidos nativos tem utilização limitada na

indústria de alimentos, devido à sua fraca estabilidade térmica e ácida, bem como alta tendência a retrogradação. Assim, os mesmos podem ser modificados visando adquirir maior estabilidade, melhoria das características reológicas das pastas, textura dos géis e retenção de água.

As modificações físicas (tratamento calor-umidade, *annealing*, pré-gelatinização, de alta pressão, de radiação, de ultrassom) e químicas (*cross-linking*, substituição, hidrólise ácida, oxidação) melhoraram, significativamente, as propriedades de amidos nativos e estendem a gama de aplicações do amido em alimentos, indústria têxteis, papel e produtos farmacêuticos.

A maioria dos amidos atualmente incorporados em alimentos são quimicamente modificados. No momento presente, existe um grande interesse na utilização de métodos de modificação física, os quais alteram a estrutura do amido e as propriedades sem destruir a sua estrutura granular.

A modificação física do amido tem sido relacionada com o emergente conceito de “tecnologia verde” para aplicações ambientalmente amigáveis. Estas modificações não empregam reagentes químicos ou enzimas e não exigem tratamento de resíduos. Além de apresentarem menores custos, quando comparados aos métodos químicos e enzimáticos.

Amido modificado por processos físicos tem sido muito requisitado no mercado industrial devido sua classificação como ingrediente nos alimentos industrializados, podendo assim, ser utilizado em quantidade indeterminada. Conjugado a isso, os amidos derivados de raízes e tuberosas estão sendo valorizados pelo fato de não serem modificados geneticamente, o que pode ser um fator atual extremamente importante para as indústrias.

Amido pré-gelatinizado é um produto obtido por modificação física, a partir de métodos que visam o aquecimento, compressão, atrito ou suspensão do mesmo a fim de aquecê-lo a temperaturas acima da temperatura de gelatinização para realizar a solubilização parcial ou total dos grânulos de amido. Os métodos mais citados são realizados a partir de secadores *drum dryer* e *spray dryer*, extrusora e, com menor utilização, por tratamento calor-umidade (HMT) e moinho de bolas. Amidos pré-gelatinizados são amplamente utilizados na indústria, em virtude de seus atributos, tais como dispersibilidade em água fria, alta viscosidade e textura suave.

No processo por extrusão, o amido é modificado a partir da compressão do material contra uma matriz, já no secador *drum dryer*, a suspensão de amido é distribuída na superfície de um rolo o qual é aquecido internamente, onde a gelatinização e secagem do material acontece por condução, em seguida é necessário a moagem do material. O método com secador *spray drying* necessita de uma etapa de pré-aquecimento, em que a suspensão de amido é aquecida e em seguida é seca, podendo ser obtido um pó bastante fino. No tratamento térmico calor-umidade, o amido é mantido a um nível de umidade e temperatura específica, durante um determinado período, sendo em seguida seco em estufa, já a modificação por moinho de bolas é realizada a partir do aumento da temperatura devido ao atrito das bolas com amido a uma umidade fixa, em torno de 40%.

O processo mais utilizado para a produção de amido pré-gelatinizado é o *drum drying*, mas, como citam Fu et al. (2012), o amido pré-gelatinizado preparado por *spray drying* tem propriedades melhores do que os secos em *drum dryer*. Sendo assim, considerando os estudos recentes, o interesse da indústria é adequar o processo utilizado com *spray dryer*, otimizando a etapa de pré-gelatinização.

Considerando que a demanda mundial por amidos tem aumentado nos últimos anos; toda tecnologia industrial disponível para o processamento de mandioca, aliada às pesquisas com fontes amiláceas não convencionais e métodos de modificações físicas, permitirão um grande diferencial ao Brasil no setor de produção de amidos especiais para as indústrias de alimentos.

Frente ao exposto, objetivou-se neste trabalho avaliar os efeitos de modificações físicas (*spray drying* e extrusão) em amidos de tuberosas (mandioca, mandioquinha-salsa e batata-doce), na produção de amidos pré-gelatinizados. Sendo assim, foram realizadas modificações nos amidos de mandioca, mandioquinha-salsa e batata-doce, por *spray drying* e por extrusão, avaliando os efeitos de cada uma delas sobre os amidos das diferentes matérias-primas. Diante dos resultados obtidos, foi realizado um segundo experimento com os amidos de mandioca e batata-doce a fim de determinar as melhores condições de processo da modificação por *spray drying*, seguindo planejamento experimental central composto rotacional nos dois ensaios.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Matérias-prima

O Brasil é o quinto maior produtor mundial de amido e o segundo maior produtor de amido de mandioca. Além da mandioca, o Brasil tem produção de tuberosas amiláceas com grande potencial de utilização como fontes de amidos comerciais, como por exemplo, a mandioquinha-salsa e a batata-doce.

2.1.1 Mandioca

A cultura da mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) tem origem no continente americano, provavelmente no Brasil, na região amazônica fronteira da Venezuela. Foi disseminada pelo mundo através dos negociantes portugueses, antes de 1600, que a levaram ao continente africano e depois até a África Oriental e Ásia. (CEREDA et al., 2002)

O amido de mandioca apresenta características físico-químicas de grande interesse industrial (APLEVICZ; DEMIATE, 2007). Quando aquecido em água este amido apresenta alta viscosidade a quente, alta viscosidade de quebra (*breakdown*) e baixa tendência a retrogradação (*setback*). Sua pasta é transparente e apresenta boa claridade.

Apresenta temperatura inicial de gelatinização baixa e forma gel pouco estável, no entanto sua baixa temperatura de pasta, sabor neutro, baixa tendência a retrogradação, alta claridade da pasta o tornam um bom ingrediente para utilização em produtos alimentícios (SERRANO; FRANCO, 2005).

Nos estados de São Paulo, Paraná e Mato Grosso do Sul a cadeia produtiva utiliza-se de uma tecnologia de produção agrícola e industrial de amido de mandioca que é referência mundial. O maior produtor nacional é o estado do Paraná, com produção correspondente a 70 % do total, seguido do Mato Grosso do Sul (20 %) (CEPEA/ABAM, 2014b), sendo que este último tem grande parte de sua produção direcionada à produção industrial de amido.

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de mandioca, ocupando, em 2013, o quarto lugar, atrás da Nigéria, Tailândia e Indonésia (FAOSTAT, 2013). A produção nacional brasileira somou, em 2015, aproximadamente, 24,2 milhões de toneladas de raízes, (IBGE, 2015). A produção brasileira, de amido de mandioca em 2013 foi de 473,72 mil toneladas, (ABAM, 2014b), sendo que 24 % deste total foram destinados às indústrias de massa, biscoito e panificação e 22 % aos frigoríficos (ABAM, 2014a).

A exportação do amido nativo de mandioca foi em torno de 6,2 mil toneladas em 2014 (FAOSTAT, 2014). A exportação brasileira vem diminuindo desde 2007, quando o país exportou 15 mil toneladas (ABAM, 2014c). A importação de 2014, por sua vez, foi de 25 mil toneladas, a qual vem aumentando nos últimos anos (ABAM, 2014c). Esses dados podem sinalizar uma crescente utilização de amido pelo país, seja na forma nativa ou investindo em modificações, para agregar valor ao mesmo.

2.1.2 Mandioquinha-salsa

A mandioquinha-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*) é uma planta com cultivo comum no Brasil, principalmente nas regiões Sul, Sudeste (HEREDIA ZÁRATE et al., 2009; PÁDUA, 2010) e Centro-Oeste (SEDIYAMA et al., 2009; PÁDUA, 2010). Sendo uma planta tipicamente sul-americana, dos altos da cadeia dos Andes, seu centro de origem é a região andina da Colômbia, Venezuela, Equador, Peru e Bolívia, onde ainda é cultivada de forma rudimentar. A introdução da cultura no Brasil ocorreu em 1907, por meio de mudas doadas à Sociedade de Agricultura do Brasil pelo general colombiano Rafael Uribe y Uribe (HERMINIO, 2005).

No Brasil, essa raiz pode receber diferentes nomes, como, batatabaroa, batata-salsa e cenoura amarela. As raízes de reserva da mandioquinha-salsa apresentam elevado valor nutricional, são ricas em carboidratos, minerais e vitaminas A e C (ROCHA; DEMIATE; FRANCO, 2008; PÁDUA, 2010), além de apresentarem amido de alta digestibilidade (PERONI et al., 2006; ROCHA, DEMIATE; FRANCO, 2008; NUNES et al., 2010; CARMO; LEONEL, 2012).

De acordo com Rocha, Demiate e Franco (2008), o amido de mandioquinha-salsa apresenta fácil cozimento, com baixa temperatura de gelatinização e alta viscosidade de pico, apresenta também baixa tendência a retrogradação e sinérese, contribuindo para sua alta digestibilidade. Devido a suas características especiais, é uma matéria-prima bastante utilizada no preparo de sopas, papinhas infantis, pães, purês e bolos.

A área cultivada com mandioquinha-salsa vem aumentando em várias regiões do Brasil, contribuindo para uma maior oferta desta raiz, que ainda é pouco conhecida, apesar de ser rica em nutrientes e de fácil digestibilidade (PORTZ et al., 2006).

O Brasil é o maior produtor mundial de mandioquinha-salsa. Minas Gerais é atualmente o estado com maior produção, mas a raiz também é bastante cultivada nos estados do Paraná, Santa Catarina, Espírito Santo, São Paulo e Distrito Federal. A área cultivada no país está estimada em 23 mil hectares, com uma produção média de 250 mil toneladas anuais (CARVALHO, 2008; SEDIYAMA et al., 2009; PÁDUA, 2010). A maior parte dessa produção é destinada para o mercado de raízes *in natura* e uma estimativa aponta que apenas 5% dessa produção seja destinada às indústrias de processamento. (CAMARGO FILHO; MAZZEI; ALVES, 2001; SEDIYAMA et al., 2005; CARVALHO, 2008; PÁDUA, 2010);

Dentre os principais tipos de processamento da mandioquinha-salsa destaca-se a produção de purê desidratado empregados na fabricação de sopas instantâneas (PEREIRA, SANTOS 1997; PÁDUA, 2010), a produção de flocos, farinhas, amido, produtos pré-cozidos, produção de chips (PÁDUA, 2010) e também exportação para o Japão na forma pré-cozida e conservada à temperatura ambiente e pré-cozida congelada (SANTOS, 2000). Alguns autores citam também a possibilidade de desidratação das raízes via concentração osmótica seguida de congelamento e fritura como uma nova alternativa viável para a comercialização da mandioquinha-salsa (PÁDUA, 2010).

2.1.3 Batata-doce

A batata-doce, (*Ipomoea batatas* L. (Lam.)) é originária das Américas Central e do Sul, sendo encontrada desde a Península de Yucatam, no México, até a Colômbia (EMBRAPA, 2004).

A batata-doce é uma hortaliça de importância social, econômica e alimentar, principalmente, para as regiões mais pobres do planeta, onde se constitui uma das mais importantes fontes de alimento. Globalmente, a batata-doce é a sexta cultura alimentar mais importante depois do arroz, trigo, batata, milho e mandioca, e nos países em desenvolvimento é a quinta cultura alimentar mais importante, desempenhando um papel crucial na segurança alimentar (ZHU; WANG, 2014). Possui raízes tuberosas comestíveis e destaca-se das demais culturas por apresentar alto rendimento por hectare, além de apresentar custo de produção relativamente baixo e retorno elevado.

O consumo dessa raiz apresenta diversos benefícios para a saúde devido à presença de vários componentes funcionais, tais como fibras dietéticas, carotenoides, ácidos fenólicos, antocianinas, vitaminas e minerais (ZHU et al., 2010; INTERNATIONAL POTATO CENTER, 2013). Contém elevado valor calórico (carboidratos), além de ferro, cálcio e fósforo e de ser rica em vitaminas (A, B e C). Está entre as amiláceas com maior teor de matéria seca, apresenta um elevado teor de açúcares totais e redutores (6,99 e 5,74 %), o que a elege como uma matéria-prima utilizável não somente para a extração do amido, mas também para a produção de hidrolisados e fermentados. Sendo assim, sua raiz é utilizada como matéria-prima em processos industriais na obtenção de álcool, amido, pães, doces, farinhas e flocos (SANTOS; SOUSA; SANTOS, 2009).

Essa tubérculo é consumido de diversas formas, sendo que a forma mais tradicional é a cozida, consumida com ou sem uso de temperos, substituindo o pão e outros alimentos no café da manhã, também pode ser amassada e utilizada na confecção de doces e salgados. À semelhança do que se faz com mandioca, a batata-doce pode ser transformada em amido ou farinha, utilizando, praticamente, o mesmo processamento e com a mesma destinação (EMBRAPA, 2004).

A batata-doce é uma das mais importantes fontes de amido na Ásia e África. No Japão, cerca de um milhão de toneladas são produzidas por ano e 20 a 30 % desse volume é usado para produção de amido. O amido de batata-doce tem propriedades

únicas como baixo conteúdo de amilose e baixa temperatura de gelatinização (KITAHARA et al., 2007). Entre as aplicações do amido de batata-doce no Japão, destaca-se o uso na indústria de sacarificação e o restante para o recheio de alimentos como confeitados tradicionais japoneses.

Interesses na utilização de amido de batata-doce, nativo e modificado, para usos industriais alimentares e não-alimentares aumentaram durante a última década na China. O uso mais comum desse amido, nativo ou modificados é como ingredientes de *noodles* de amido (CHEN; SCHOLS; VORAGEN, 2003a, 2003b), pois este amido é um potencial substituto, mais barato, para o amido de feijão *Mung bean*, para a produção de *noodles* (ZHU; WANG, 2014).

A oferta potencial de amido de batata-doce é grande. A literatura dos últimos anos mostrou que o amido de batata-doce está ganhando maior atenção de pesquisas. A China é o maior produtor e consumidor mundial de batata-doce, onde é usado como alimento *in natura*, ração animal, e para o processamento (INTERNATIONAL POTATO CENTER, 2013).

A produção global anual representa mais de 105 milhões de toneladas métricas (INTERNATIONAL POTATO CENTER, 2013). A China se destaca com o volume de sua produção que, em 2014, atingiu 70,8 milhões de toneladas, bem acima dos demais produtores. A produção brasileira foi de 525,8 mil toneladas (FAOSTAT, 2014), que se destaca como o principal produtor latino americano. No país, a região sul é a maior produtora com o estado do Rio Grande do Sul tendo uma produção de, aproximadamente, 30 % da produção nacional (IBGE, 2010).

2.2 Amido

O amido é a principal substância de reserva nas plantas superiores, presentes em sementes, raízes, tubérculos, cereais e frutas, e fornece de 70 a 80 % das calorias consumidas pelo homem. A matéria-prima é disponível em quantidades suficientes, e os processos industriais permitem que o amido seja extraído com elevada pureza, sendo também uma matéria-prima renovável e não tóxica (VLIEGENTHART et al., 2000). Em razão das suas propriedades físico-químicas e funcionais exclusivas, este carboidrato tem grande importância nos mais diversos setores industriais (FRANCO et al., 2001).

A composição do amido é apenas de carboidratos. No entanto, o produto apresenta outras substâncias, tais como lipídeos, proteínas e cinzas, que são originárias da própria planta. As quantidades dessas substâncias dependem da composição química da planta e do método de extração e purificação do amido (CEREDA et al., 2002).

Cada amido possui características próprias e, tendo isso reconhecido, a pesquisa e desenvolvimento de novos produtos têm caminhos abertos. A composição do amido influencia diretamente suas propriedades funcionais. Devido as diferenças estruturais dos diversos tipos de amidos, não se pode generalizar nada sobre as propriedades e o comportamento dos amidos de diferentes fontes botânicas.

O amido influencia as propriedades funcionais de muitos alimentos, contribui para o controle da umidade, viscosidade, textura, consistência, sensação na boca (*mouth-feel*), e a vida de prateleira, durante o processamento e nos produtos acabados (COPELAND et al., 2009; HOOVER, 2010).

Na indústria de alimentos o amido tem sido tradicionalmente utilizado como ingrediente que, ao mesmo tempo, possui valor calórico e melhora as propriedades funcionais em sistemas alimentícios (SMITH, 1982). Dependendo da aplicação os amidos nativos tem seu campo de utilização reduzido, pois hidratam facilmente, intumescem rapidamente, rompem-se, perdem viscosidade e produzem uma pasta pouco espessa, elástica e coesiva. Então, torna-se necessário modificar o amido nativo, pois as modificações são feitas para proporcionar produtos amiláceos com propriedades específicas (CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003), para superar uma ou mais limitações dos amidos nativos e, assim, aumentar a utilidade deste polímero nas aplicações industriais (APLEVICZ; DEMIATE, 2007; ZAVAREZE et al., 2009).

2.2.1 Estrutura dos amidos

Estruturalmente, o amido é um homopolissacarídeo composto por cadeias de amilose e amilopectina. A amilose é formada por unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas α (1,4), originando uma cadeia linear. Enquanto a amilopectina é formada por unidades de glicose unidas em α (1,4) e α (1,6), formando uma estrutura ramificada.

A amilose (Figura 1A) é composta de unidades de glicose com ligações glicosídicas α (1,4) formando assim unidades de maltose. É uma molécula

essencialmente linear, apresentando um pequeno número de ramificações (FRENCH, 1973; 1984; HIZUKURI; TAKEDA; YASUDA, 1981; BULÉON et al., 1998). Takeda et al. (1987) citam que a amilose apresenta um pequeno grau de ramificações de 9-20 pontos de ramificações de ligações α (1,6) por molécula. A amilose tem menor massa molecular, apresentando o tamanho médio da cadeia de 10^2 - 10^3 unidades de glicose (MANNERS, 1985; BILIADERIS, 1991).

A amilopectina (Figura 1B) é constituída por unidades de glicose unidas em α (1,4) com cadeias de glicose ligadas em α (1,6) de modo que, além de unidades de maltose, tem-se, em menor proporção, isomaltose nos pontos de ramificação (FRENCH, 1973; 1984; HIZUKURI; TAKEDA; YASUDA, 1981; BULÉON et al., 1998). Sendo uma molécula altamente ramificada, é uma das maiores moléculas biológicas, com alto peso molecular, podendo conter de centenas de milhares a milhões de unidades de glicose por molécula (JANE, 2003).

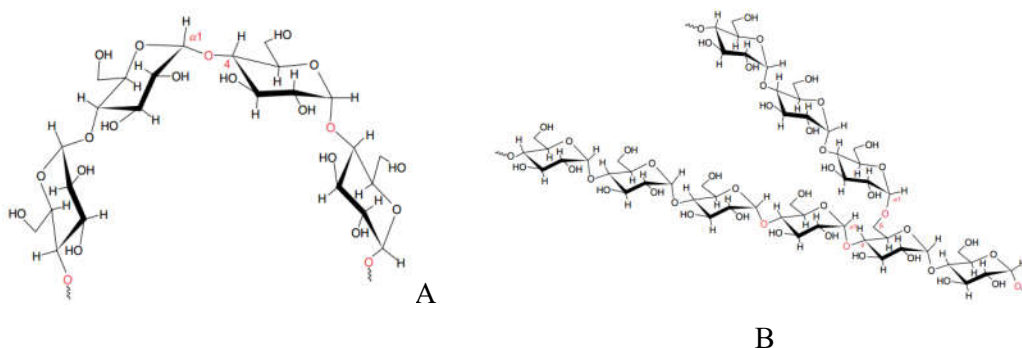


Figura 1. Estrutura da amilose (A) e amilopectina (B).
Fonte: Berghaller et al. (2007).

As proporções entre esses polímeros podem ser diferenciadas em relação às fontes botânicas, variedades de uma mesma espécie e, mesmo numa mesma variedade, de acordo com o grau de maturação da planta (ELIASSON, 2004; TESTER; KARKALAS; QI, 2004), podendo também variar entre plantas naturais e modificadas geneticamente, assim como, a forma e o tamanho dos grânulos de amidos nativos variam de acordo com a fonte botânica, indo do esférico ao poliédrico (TESTER; QI; KARKALAS, 2006). Perry e Donald (2000) relatam que amilose e amilopectina estão presentes numa taxa aproximada 20 e 80 %, respectivamente.

O amido deve muito de sua funcionalidade a estas duas macromoléculas, assim como a organização física das mesmas dentro da estrutura granular (BILIADERIS, 1991). A proporção entre a amilose e amilopectina é variável com a fonte botânica e a forma como elas são organizadas dentro dos grânulos, o que irá conferir características específicas no tamanho e na forma dos grânulos, e também à pasta de amido, como viscosidade, capacidade de absorção de água e inchamento, comportamento e temperatura de gelatinização e susceptibilidade enzimática (WANG; COPELAND, 2013).

Os grânulos de amido são estruturas semicristalinas organizadas em áreas amorfas e regiões de maior e menor cristalinidade, e a transição entre os dois é gradual. A área cristalina é constituída de frações lineares de amilopectina, enquanto que os pontos de ramificação e amilose são os principais componentes de áreas amorfas (OATES 1997; JANE, 2006). As áreas estão arranjadas no grânulo formando uma estrutura de camadas, que se superpõem ao redor de um ponto denominado hilo (Figura 2), o qual pode estar no centro do grânulo ou deslocado lateralmente. As camadas que circundam o hilo são resultantes da deposição de amido de diferentes graus de hidratação. Devido a isto têm regiões alternadas de alto e baixo índice de refração, densidade, cristalinidade e resistência ao ácido e a enzimas (FRANCO et al., 2001).

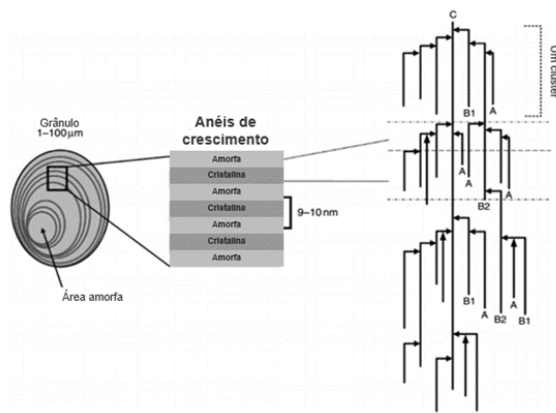


Figura 2. Representação esquemática do grânulo de amido, ilustrando a relação entre o crescimento dos anéis, regiões amorfas e cristalinas, e estrutura da amilopectina.

Fonte: Adaptada de Bergthaller et al. (2007).

Assim, quando observados através de luz polarizada, os grânulos de amido nativo apresentam-se claros e exibem uma "cruz de malta". Tal fato se deve ao fenômeno denominado de birrefringência, não implicando, obrigatoriamente, em uma forma

cristalina e sim, em um alto grau de organização molecular nos grânulos. (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004; TAGGART, 2004; YONEMOTO; CALORI-DOMINGUES; FRANCO, 2007; PÉREZ; BERTOFT, 2010).

A nível molecular, as cadeias ramificadas de amilopectina interagem umas com as outras e com moléculas de água para formar duplas hélices que são, posteriormente, cristalizadas (PÉREZ; BERTOFT, 2010). Estes cristais são dispostos em duas formas básicas e dão origem ao padrão de difração tipo A e do tipo B, como revelado por polimorfismo da análise de difração de Raios X (KATZ; VAN ITALLIE, 1930; ZOBEL, 1988; COLONNA et al., 1982; PÉREZ; BERTOFT, 2010) e o padrão do tipo C é uma mistura dos tipos A e B (BILIADERIS, 1992; PÉREZ; BERTOFT, 2010). Os padrões de Raios X dependem do comprimento das cadeias ramificadas da amilopectina e refletem a diferença no empacotamento da amilopectina na forma de dupla hélice (JANE, 2006).

As moléculas de amilopectina contêm várias distribuições de cadeias (A, B e C) que diferem entre si pelo comprimento. As cadeias A (não ramificadas) estão ligadas às cadeias B e não se ligam a nenhuma outra cadeia; as cadeias B (B1-B4) estão ligadas a uma ou mais cadeias A e/ou cadeias B, e é a cadeia C que possui o grupo não redutor na molécula (KOBAYASHI; SCHUARTZ; LINEBACK, 1986). O comprimento das cadeias A e B1 é de 14 a 18 unidades de glicose e das cadeias B2-B4 é de 45 a 55. A taxa ou razão molar de cadeias curtas e longas é influenciada pela fonte do amido e varia entre 3:1 ou 2:1 (HIZUKURI, 1985).

As cadeias foram divididas em quatro diferentes frações com variação de Grau de polimerização (GP) em intervalos de 6-12, 13-24, 25-36 e maior igual a 37 (≥ 37). Amilopectina com maiores e menores proporções de GP 6-12 apresentam padrão de difração, respectivamente, tipo A e tipo B dos grânulos de amido (BULÉON et al., 1998). Hizukuri et al. (1997) sugerem que aquelas cadeias curtas com GP entre 6-12 determinam a região cristalina do amido, essa fração desempenharia um importante papel no padrão de difração do amido.

Nos difratogramas uma avaliação quantitativa das intensidades dos picos e do ângulo de difração 2θ facilitam a interpretação dos gráficos e permitem a classificação de amidos. O amido com padrão de cristalinidade do tipo A apresenta picos intensos nos espaços interplanares 15, 17, 18 e 23° em 2θ . Enquanto, os amidos com padrão cristalino do tipo B apresentam os picos principais em 5,6; 15, 17, 22 e 23° em 2θ (Figura 3)

e o tipo C, com picos em 5,5; 15, 17, 22 e 23° em 2θ (MARCON et al., 2009; SHIN et al., 2005).

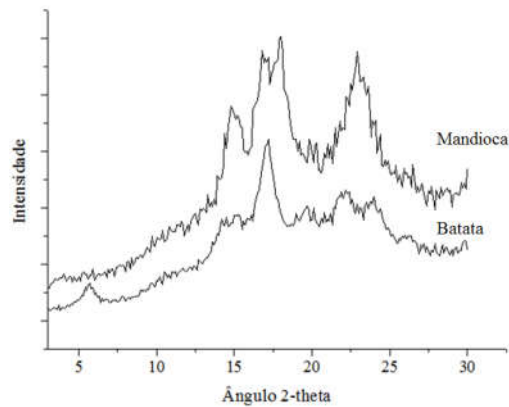


Figura 3. Difratograma dos padrões de cristalinidade de amido tipo A (*Manihot esculenta*) e tipo B (*Solanum tuberosum*).

Fonte: Imagem de Thaís Paes Rodrigues dos Santos.

As estruturas dos tipos A e B apresentam-se similares, com arranjos de duplas hélices, porém a diferença entre os tipos se deve ao fato de que no tipo A o empacotamento é mais fechado do que no tipo B e, assim, esse tipo possui menos espaços para moléculas de água (Figura 4). No tipo B, além do empacotamento menos denso, existe água junto à estrutura, o que proporciona a esse tipo uma menor estabilidade termodinâmica em relação ao tipo A (DONALD, 2004; LIU, 2005; KUAKPETOON; WANG, 2006).

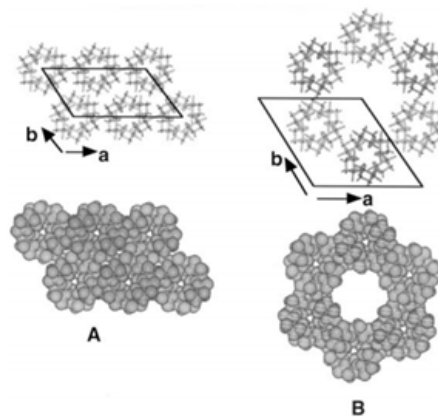


Figura 4. Empacotamento cristalino das duplas hélices do tipo A e tipo B. Projeção da estrutura para o plano (a,b).

Fonte: Buléon et al. (1998).

A cristalinidade relativa dos grânulos de amido nativos varia de 15 a 45 % (ZOBEL, 1988). Devido a esta razão, a cristalinidade desempenha um papel importante na arquitetura do grânulo de amido e nas características físico-químicas, tais como a susceptibilidade à degradação enzimática e a fraca solubilidade em água fria (TANG; MITSUNAGA; KAWAMURA, 2006). Sendo assim, as modificações ocorridas na estrutura cristalina dos grânulos de amido podem influenciar nas suas propriedades funcionais, tais como inchamento do grânulo, desenrolamento e dissociação da dupla hélice, perda de birrefringência óptica e solubilidade do amido (SINGH et al., 2003; YONEMOTO; CALORI-DOMINGUES; FRANCO, 2007).

De acordo com Lindeboom, Chang e Tyler (2004), a composição de amido, propriedades de gelatinização e de pasta, a susceptibilidade enzimática, a cristalinidade, o poder de inchamento e a solubilidade são afetados pelo tamanho do grânulo. Além disso, a forma e o tamanho dos grânulos são características muito importantes para a indústria de extração de amido uma vez que definem o tamanho de malha das peneiras para extração e purificação (LEONEL; SARMENTO; CEREDA, 2003).

O tamanho dos grânulos varia de 1 a 100 μm , dependendo da origem do amido. A maioria dos grânulos é oval, embora apresentem formas redondas, esféricas, poligonais e também formas irregulares. Quando observados por microscópio eletrônico de varredura, todos os grânulos apresentam superfície lisa, sem nenhuma fissura. (HOOVER, 2001). Grânulos de amidos nativos podem ser reconhecidos pela forma, tamanho, e posição do hilo (FRANCO et al., 2001). Os grânulos de amidos de tuberosas são geralmente volumosos e elipsoidais com hilos excêntricos ou poliédricos (GUILBOT; MERCIER, 1985). O tamanho e forma dos grânulos de amido estão entre os fatores de importância na determinação de usos potenciais. A determinação do tamanho de partículas e sua distribuição têm obtido crescente interesse das indústrias alimentícias, devido à influência sobre as propriedades de processamento de alimentos em pó (LEONEL; GARCIA; REIS, 2004).

2.2.2 Propriedades dos amidos

A relação entre as características estruturais e propriedades funcionais de amidos tem recebido muita atenção, por ser de grande importância para o entendimento de como essas propriedades podem ser afetadas pelas suas características

estruturais. Esta informação poderia prover uma base para manipulação mais adequada de atributos de qualidade (FRANCO; CABRAL; TAVARES, 2002).

O teor de água, a razão entre amilopectina e amilose, suas estruturas, o empacotamento das cadeias de amilose e amilopectina nos grânulos, a presença de componentes menores (fósforo e lipídeos), o ambiente (taxas de pressão, resfriamento e aquecimento) têm grande influência sobre as mudanças físicas de amido durante o aquecimento e refrigeração (HOOVER, 2001; SRICHUWONG; JANE, 2007).

O comportamento térmico dos amidos que ocorre durante o aquecimento de amidos ou produtos amiláceos que envolvem gelatinização, fusão, transição vítrea, cristalização, mudanças da estrutura cristalina, inchamento dos grânulos, degradação molecular e movimentação da água, dependem do teor de umidade e da quantidade de água contida no amido durante o aquecimento (YU; CHRISTIE, 2001), proporção e tipo de cristalinidade e estrutura do grânulo de amido (LINDEBOOM; CHANG; TYLER, 2004).

Os grânulos de amido começam a absorver água e inchar quando aquecidos na presença de água. Alguns componentes, como a amilose lixiviam dos grânulos e solubilizam. À medida que há aumento de temperatura e absorção de água, os grânulos rompem, resultando no desordenamento da organização das cadeias. Em termo geral, a gelatinização se aplica a este processo. Quando o amido gelatinizado é submetido ao resfriamento, as cadeias desordenadas são reordenadas e reassociadas através de interações moleculares e ligações de hidrogênio. Esse processo é denominado retrogradação (ZHU, 2015).

As mudanças que acontecem nos grânulos de amido devido à gelatinização e retrogradação são os principais fatores que influenciam o comportamento de pasta do amido e sua posterior aplicação (GOESAERT; LEMAN; DELCOUR, 2008; ZAVAREZE et al., 2009; ZHU; WANG, 2014).

Os grânulos de amido não têm exatamente a mesma temperatura de gelatinização. Em uma população de grânulos de amidos nativos, a transição ocorre a um intervalo de 5 a 15 °C (RICKARD; ASAOKA; BLANSHARD, 1991) e a variação de entalpia de gelatinização é de cerca de 15 J g⁻¹ para todos os amidos nativos, mas é geralmente mais elevada para amidos de tuberosas. A temperatura de pico da endoterma de gelatinização dos amidos nativos é, em geral, 65 °C, mas pode variar com a fonte botânica, com a variedade e as condições de campo.

Um método comumente utilizado para a quantificação de gelatinização de amidos é a calorimetria exploratória diferencial (*Differential Scanning Calorimetry* - DSC), pois quando aplicado ao amido fornece medidas quantitativas do fluxo de calor associado à gelatinização pela detecção das fases de transição, do tipo ordem/desordem dos cristais presentes em extensos arranjos ordenados internos e em regiões de menor ordem cristalina do grânulo (curvas de DSC) (Figura 5). Os parâmetros de gelatinização geralmente incluem temperaturas de início (T_0), pico (T_p) e conclusão/final (T_c ou T_f), e variação de entalpia (ΔH). A variação de entalpia observada por DSC geralmente são relacionadas à transição. Esse método tem vantagem de ser independente da birrefringência dos grânulos. É sabido, que o teor de umidade influi nas temperaturas encontradas na técnica de DSC. Para o amido, também o teor de amilose é de fundamental importância (LIU et al., 2006).

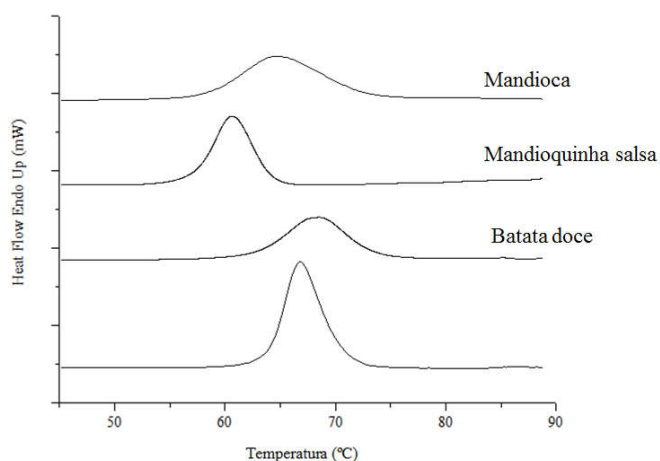


Figura 5. Curvas de gelatinização de amido a partir da análise por calorimetria exploratória diferencial (*Differential Scanning Calorimetry* - DSC).

Fonte: Imagem de Thaís Paes Rodrigues dos Santos.

No decorrer da gelatinização, quando uma suspensão de amido e água é aquecida ou submetida à certa quantidade de energia, a composição cristalina do amido é rompida. Tal fato ocorre devido ao enfraquecimento das ligações de hidrogênio, e assim, as moléculas de água podem interagir com os grupos hidroxilas da amilose e da amilopectina, causando um aumento do tamanho dos grânulos, solubilização parcial do amido e, ainda, promovendo a expansão tangencial e hidratação gradativa para formar uma rede de moléculas que são mantidas unidas pelas micelas remanescentes. Nestas condições,

o intumescimento dos grânulos de amido torna-se irreversível, resultando no desaparecimento da ordem estrutural, que pode ser observada pela perda de birrefringência ou por modificações no difratograma de Raios X (LEONEL; SARMENTO; FERRARI, 2005; BREUNINGER; PIYACHOMKWAN; SRIROTH, 2009; ZAVAREZE et al., 2009).

A extensão da interação entre os componentes das regiões cristalinas e amorfas é influenciada pela razão entre amilose e amilopectina, e pelas características da amilose e amilopectina em termos de peso e distribuição molecular, grau e tamanho das ramificações (HOOVER, 2001).

As propriedades de gelatinização e poder de inchamento são controlados em partes pela estrutura da amilopectina. Como as regiões cristalinas do grânulo de amido são geralmente compostas de amilopectina e não de amilose, amidos com alto teor de amilose apresentam baixas temperaturas de gelatinização (inicial e de pico) e variação de entalpia (NODA et al., 1998). Por outro lado, a maior proporção de cadeias longas na amilopectina contribui para aumentar a temperatura de gelatinização, devido a essas cadeias formarem duplas hélices longas resultando em regiões cristalinas mais longas, e, assim, mais energia térmica é necessária para romper a barreira cinética, para que ocorra completa dissociação (YUAN et al., 1993; FRANCO et al., 2002).

A ação reversa de gelatinização é a retrogradação, explicada pela associação intramolecular. Quando a pasta de amido é deixada em repouso, sem agitação, antes ou depois de esfriar, a tendência é que se estabeleçam ligações intramoleculares, formando um gel. O número de tais ligações aumenta nos géis durante o período de repouso, tornando a rede mais fina e compacta em diferentes graus, segundo o número, tamanho e distribuição das regiões micelares (HODGE; OSMAN, 1985).

A retrogradação é basicamente um processo de cristalização das moléculas de amido que ocorre pela forte tendência de formação de ligações de hidrogênio entre moléculas adjacentes. A associação das moléculas do amido propicia o desenvolvimento de uma rede tridimensional mantida coesa pelas áreas cristalinas (WANG; COPELAND, 2013). Esta rede é formada por grânulos de amido parcialmente inchados e componentes do amido em solução. A formação desta rede durante o resfriamento resulta na formação de géis (HOOVER, 2001). Com o tempo, este gel formado se torna gomoso e tem a tendência de liberar água. Esta liberação de água é conhecida como sinérese e é comumente encontrada em alguns produtos, como molhos em geral (FRANCO et al., 2001).

A retrogradação do amido resulta em alterações consideráveis, tais como aumento de viscosidade, opacidade e firmeza do gel, separação de fases entre o polímero e água (a sinérese), e o aparecimento de um padrão de difração de Raios X tipo B (HOOVER, 2010; KARIM; NORZIAH; SEOW, 2000).

A velocidade de retrogradação das pastas de amido depende de fatores inerentes ao grânulo e seus componentes, como o tipo de amido, massa molecular e linearidade, além de fatores como umidade, concentração, temperatura, pH e constituição do meio (CIACCO; CRUZ, 1982). Os mesmos autores citam que o amido de cereais apresenta maior tendência a retrogradação que amidos de raízes. De maneira geral, as moléculas não ramificadas têm maior tendência à retrogradação.

O teor de amilose no amido é conhecido por afetar suas propriedades funcionais, como gelatinização, retrogradação, empastamento, inchamento dos grânulos e susceptibilidade a hidrólise enzimática (GÉRRARD et al., 2001; YOU; IZYDORCZYK, 2002). A tendência a retrogradação tem sido tradicionalmente associada à quantidade de amilose do amido, contudo a amilopectina e materiais intermediários também desempenham importante papel durante armazenamento refrigerado.

2.3 Amidos modificados

O amido processado, industrialmente, pode ser modificado por via química, enzimática e física ou combinações entre elas. A produção de amidos modificados é uma alternativa que vem sendo utilizada com o objetivo de superar uma ou mais limitações dos amidos nativos e, assim, promover o aumento da utilidade deste polímero em aplicações industriais (APLEVICZ; DEMIATE, 2007; LACERDA, et al., 2008), podendo com isso aumentar sua valorização. Os amidos modificados têm ampla aplicação em diversos setores industriais, como têxtil, papelero e alimentício.

As modificações químicas têm sido muito aplicadas na indústria. Existem diversos tipos de modificação química de amido, tais como modificação por ligações cruzadas, hidrólise ácida, hidrólise ácida em álcool, oxidação, substituição e acetilação (ZHU, 2015).

A modificação física do amido tem sido relacionada com o emergente conceito de “tecnologia verde” para aplicações ambientalmente amigáveis. Estas modificações não empregam reagentes químicos ou enzimas e não exigem tratamento de

resíduos. Além de apresentarem menores custos, quando comparados aos métodos químicos e enzimáticos. Torna-se mais atraente, especialmente no contexto de que registrar qualquer novo amido modificado química ou geneticamente para aplicações alimentos é muito difícil (HOOVER, 2010).

Conforme a Portaria nº 540 (SVS/MS de 27 de outubro de 1997) os amidos naturais/nativos e modificados por modificação física devem ser mencionados na lista de ingredientes como amidos, já os amidos modificados quimicamente não são considerados como aditivos alimentares, devendo ser mencionados na lista de ingredientes como amidos modificados, e quando utilizados pela indústria de alimentos, deverão obedecer às especificações estabelecidas pelo *Food Chemical Codex* (última edição) (BRASIL, 1997).

Diversas modificações físicas e as suas combinações com algumas modificações químicas foram realizadas para criar novas propriedades e estrutura de amido. As mais conhecidas utilizam processos que fazem o uso do calor, radiações e cisalhamento, sendo o primeiro o mais importante, pois afeta o amido de diferentes formas, dependendo da umidade. A principal característica dos amidos modificados fisicamente é a obtenção de amidos pré-gelatinizados, os quais têm em comum a característica de serem dispersíveis em água fria, necessitando de menos energia para serem gelatinizados, quando comparados aos amidos nativos de mesma fonte botânica. Existe uma necessidade industrial de produtos instantâneos que dispersam prontamente, dando vários tipos de textura, sendo elas, lisa, polpuda ou granulada (BEMILLER, 1993; LOISEL; MAACHE-REZZOUG; DOUBLIER, 2004).

Existem inúmeros tratamentos físicos que conduzem a novas propriedades funcionais do amido, por meio da modificação da estrutura cristalina do grânulo de amido, enquanto a sua integridade é preservada. Entre eles, os processos mais investigados são: *annealing* (MAACHE-REZZOUG; ALLAF, 1999; LEWANDOWICZ; JANKOWSKI; FORNAL, 2000) e tratamento por calor-umidade (*Heat-moisture treatment* - HMT) (COLONNA et al., 1984; DOUBLIER; COLONNA; MERCIER, 1986; ABRAHAM, 1993; COLLADO; CORKE, 1999; GONZALEZ; PEREZ, 2002; WU et al., 2002; SZYMONSKA et al., 2003), que podem ser realizados em condições de processo variadas. Outros tratamentos físicos também usados são: moagem com bolas (*ball milling*), secagem em tambor (*drum drying*), extrusão, secagem por pulverização (*spray drying*).

O tratamento em excesso de água é referido como *annealing*, enquanto que a tratamento em condições semi-seco é renomeado "tratamento por calor-umidade" (HMT). As propriedades dos amidos resultantes desses processos são um aumento da temperatura de gelatinização associada a uma diminuição no poder de inchamento. Estas mudanças são acompanhadas de uma melhoria da estabilidade ao cisalhamento e ao calor dos grânulos de amido (HAGHAYEGH; SCHOENLECHNER, 2011). Estas modificações ocorrem em ambos os processos e têm sido atribuídas a uma reorganização física das zonas amorfas e cristalinas dentro dos grânulos de amido (LOISEL; MAACHE-REZZOUG; DOUBLIER, 2004).

A modificação *annealing* é conhecida há mais de três décadas, é um processo com aplicação controlada de calor e umidade que pode modificar as propriedades do amido sem alteração visível no tamanho, forma e birrefringência do grânulo (HAGHAYEGH; SCHOENLECHNER, 2011). Este processo é realizado a uma temperatura abaixo da temperatura inicial de gelatinização com uma quantidade limitada de teor de umidade (HOOVER, 2010). *Annealing* de amidos diminui o poder de inchamento e a solubilidade, a viscosidade de pico, *breakdown* (viscosidade de quebra) e o *setback* (tendência a retrogradação) com um aumento da temperatura de pasta, e aumento da variação da entalpia de gelatinização e também das temperaturas, apresentando pequena variação entre as temperaturas de pico e inicial (ZHU, 2015). O padrão de difração de Raios X pode mudar do tipo C_a para tipo A (GOMES et al., 2004; GOMES; DA SILVA; RICARDO, 2005).

O tratamento por calor-umidade (HMT) é geralmente conduzido num intervalo de temperaturas de 100 a 130 °C com um teor de umidade do amido menor do que 35 % (JACOBS; DELCOUR, 1998. GUNARATNE; HOOVER, 2002; HOOVER, 2010). Os efeitos do HMT nas propriedades do amido são relativamente menos compreendidos (HOOVER, 2010) do que os de muitas outras modificações físicas. Através da seleção de condições adequadas de processamento de HMT, podem ser obtidos baixo poder de inchamento e viscosidade de pasta, e uma elevada estabilidade térmica do amido (MORAES; BRANZANI; FRANCO, 2014; KLEIN et al., 2013).

A modificação física com moinho de bolas envolve o atrito dos grânulos, uns contra os outros, da bola, e da parede do recipiente, quebrando mecanicamente os grânulos em pedaços menores (MARTÍNEZ-BUSTOS et al., 2007). A moagem com bolas induz a decomposição das moléculas e da estrutura cristalina e a gelatinização parcial dos

grânulos, reduz o tamanho dos grânulos, a viscosidade aparente, a temperatura de transição vítrea, e as temperaturas e a variação da entalpia de gelatinização, o aumento da absorção de água e a solubilidade em água fria, sem a criação de novos grupos químicos como revelado por análise de espectroscopia de infravermelho (SANGUANPONG et al., 2003; CHE et al., 2007; HUANG et al., 2007; MARTÍNEZ-BUSTOS et al., 2007; REN et al., 2010; MORAES; ALVEZ; FRANCO, 2013; ZHANG et al., 2013).

Os tratamentos físicos de amido podem ser classificados de acordo com a preservação da estrutura granular. A secagem em tambor (*drum drying*) ou cozimento por extrusão são processos comuns para produzir amidos pré-gelatinizados; sendo que esses tratamentos são acompanhados pela perda de integridade dos grânulos, juntamente com uma parcial despolimerização de seus componentes (PÉREZ-SIRA; GONZÁLEZ-PARADA, 1997; HAGHAYEGH; SCHOENLECHNER, 2011). O *drum dryer* é essencialmente um secador em tambor onde a troca de calor acontece por condução, em que ocorre a transferência de calor do vapor condensado através do corpo metálico do cilindro/tambor para a película do material que cobre a superfície exterior do mesmo (KALOGIANNI et al., 2002).

O processo de pré-gelatinização com *drum dryer* ocorre em um ou dois passos. Para o processo de um só passo, a pasta de amido (até 45 % de matéria seca) é distribuída sobre o tambor que a gelatiniza e a desidrata. Para o processo em duas etapas, a suspensão de amido é gelatinizada, principalmente, em *jet-cooker* (cozedor), de alta temperatura, e posteriormente desidratada por secagem em tambor (LOISEL; MAACHE-REZZOUG; DOUBLIER, 2004). O processo é simples e direto, mas na prática apresenta difícil controle nas condições de funcionamento, o que explica a dificuldade de obtenção de produtos padronizados. Este processo apesar de ser o mais comum, apresenta uma série de limitações, tais como altos custos operacionais e de manutenção (CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003).

A modificação por *drum drying* é capaz de proporcionar modificação intensa do amido, podendo resultar em um produto com diferentes texturas e características, que serão ditadas pela intensidade do tratamento realizado (BONAZZI et al., 1996). Este amido apresenta alta absorção de água, poder de inchamento e solubilização, e baixa viscosidade aparente (ZHU, 2015).

Entre os métodos físicos de modificação, a extrusão e o *spray drying*, tem grande destaque por serem facilmente realizados em equipamentos industriais

disponíveis e resultarem em mudanças significativas, com diferentes intensidades nas propriedades dos amidos, como mudança na temperatura de gelatinização, assim como na quantidade de energia necessária para realizar a gelatinização dos mesmos, sendo então possíveis de serem aplicados em alimentos instantâneos.

A extrusão é um processo contínuo que combina força, alta pressão e alta temperatura em curto espaço de tempo (BERK, 2009; VARGAS-SOLÓRZANO et al., 2014). As modificações por extrusão (extrusoras simples/monorosca e dupla-rosca) são usadas para preparar amido pré-gelatinizado (LEONEL; FREITAS; MISCHAN, 2009; NABESHIMA; GROSSMANN, 2001) (Figura 6).

Essa técnica tem um fator positivo quando comparada a outros processos que utilizam altas temperaturas, pois o material é sujeito a intensa força mecânica. Sendo assim, o processo de extrusão permite produzir modificações pela compressão da matéria-prima amilácea, a qual é forçada no interior do extrusor contra uma matriz ou molde, em condições de mistura, aquecimento e pressão, que levam a gelatinização do amido. Com isso, o processo é capaz de quebrar as ligações dos polímeros, quebrando a estrutura e facilitando a modificação das propriedades dos amidos. O controle das condições de extrusão, tais como temperatura, taxa de compressão da rosca, taxa de alimentação, teor de umidade e componentes de alimentação é essencial para garantir a boa qualidade do produto.

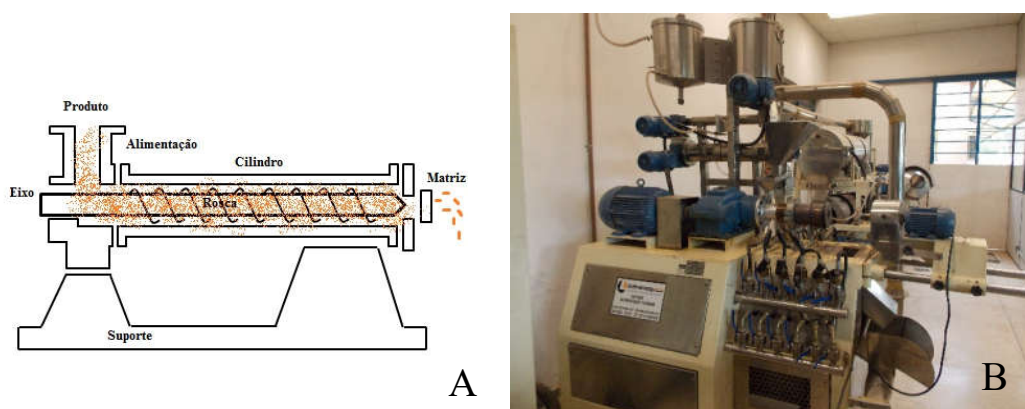


Figura 6. Extrusora: esquema (A) e extrusora completa Inbramaq (B)
Fonte: Ilustração e foto de Thaís Paes Rodrigues dos Santos.

A modificação por extrusão pode produzir amidos pré-gelatinizados com diferentes graus de gelatinização e degradação. O amido extrusado absorve água rapidamente, formando uma pasta à temperatura ambiente, que é constituída por

macromoléculas solubilizadas, incluindo também partículas de amido intumescidas por água (gel).

Comparando-se o efeito da modificação por *drum drying* e por extrusão em amido de trigo, foi verificado maior solubilidade para o amido modificado obtido através de extrusão, podendo ser explicada pela implicação de forças de cisalhamento que dispersam completamente os componentes do amido, interrompendo envolvimentos moleculares. Isso também explica o baixo poder inchamento e da solubilidade de dispersões na aplicação deste processo (HAGHAYEGH; SCHOENLECHNER, 2011).

O efeito comum de ambos os processos, *drum drying* e extrusão, é o de induzir uma degradação macromolecular da amilose e amilopectina (DOUBLIER; COLONNA; MERCIER, 1986), pela quebra aleatória da cadeia, que produz dispersões de amido que são muito menos viscosas que com os amidos nativos (LOISEL; MAACHE-REZZOUG; DOUBLIER, 2004).

A modificação por *spray drying* (secagem por pulverização) é realizada a partir do contato entre soluções ou suspensões de amido e ar quente, no interior da câmara de secagem (Figura 7).

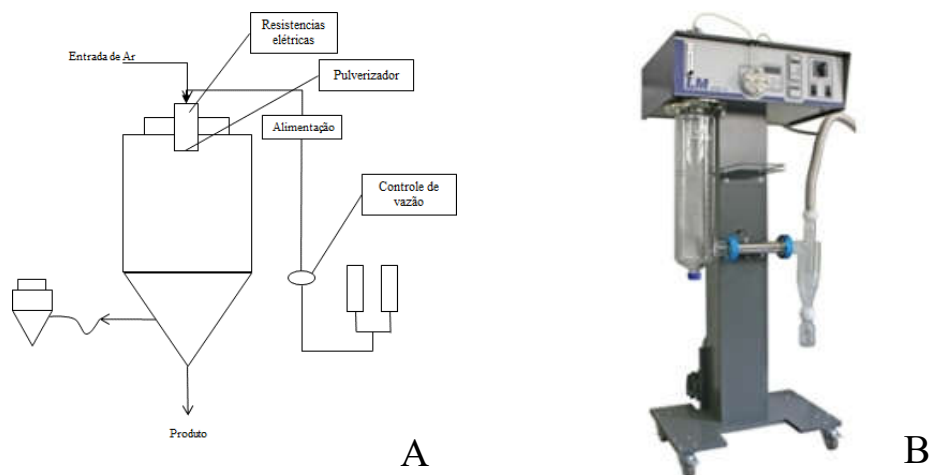


Figura 7. Secador pulverizador, *spray dryer*: esquema (A) e *spray dryer* Labmaq, modelo MSD05 (B).

Fonte: Ilustração de Thaís Paes Rodrigues dos Santos. Foto de Labmaq do Brasil, disponível em: <http://www.labmaq.com.br/home/index.php>.

A secagem por pulverização é uma operação unitária em que um líquido é atomizado numa corrente de gás, ou ar, quente para instantaneamente se obter um

pó, é a técnica mais comum em várias aplicações de engenharia, especialmente, em indústrias de alimentos (SOOTTITANTAWAT, et al., 2004; SOOTTITANTAWAT et al., 2005; YOSHII et al., 2006; GHARSALLAOUI, 2007). Com isso, é obtido um material com partículas esféricas com superfície de contato muito reduzida, minimizando assim o aprisionamento de ar entre as partículas.

Pela redução ou destruição da fração cristalina do amido, pode ocorrer alteração significativa na distribuição de tamanho do grânulo, na natureza cristalina/amorfa, no poder de inchamento e nas temperaturas de gelatinização (LIU et al., 2010). Durante essa modificação, os grânulos de amido são submetidos à degradação, hidratação, inchamento (radial e tangencial), perda de birrefringência, perda de cristalinidade e alterações na viscosidade (LI et al., 2004). O processo resulta em amido pré-gelatinizado 100 % granular (JANE, 1992).

A morfologia das partículas, principalmente, a estrutura oca e a superfície granular são muito importantes, pois estas afetam a fluidez do pó, a redispersibilidade e a densidade. A morfologia das partículas é afetada diretamente pelas condições de projeto e operação do *spray dryer*, como por exemplo, o tipo de atomizador, a temperatura do ar de secagem, taxa de alimentação, ou a viscosidade e natureza da matriz de suporte (WALTON; MUMFORD, 1999a; WALTON; MUMFORD, 1999b; WALTON, 2000).

Estudos sobre a morfologia dos grânulos de amidos submetidos a diferentes métodos de modificação física, revelaram diferenças conforme o método utilizado; grânulos de amidos secos em *spray dryer* eram ocos e com forma regular, enquanto que amidos extrusados mostraram forma irregular e furos internos; os secos em *drum dryer* tinham estrutura irregular de camadas (YAN; ZHENGBIAO, 2010). O amido pré-gelatinizado modificado por *spray drying* tem propriedades melhores do que os modificados por *drum drying*, que produz amido granulado e consistência espessa (FU et al., 2012).

O amido pré-gelatinizado é usado no preparo de muitos alimentos instantâneos de cocção rápida e fácil digestão, uma vez que é mais miscível em água que os amidos nativos (MOORTHY, 1994). Seu uso em alimentação se faz em produtos de panificação e confeitaria, sopas, cremes, em pudins e sobremesas instantâneas. Pudins feitos a partir do amido são suaves, contínuos, homogêneos e não-granulado, e têm um bastante brilho e desejáveis sensação na boca (*mouth-feel*) e viscosidade; antigamente, a preparação de pudins com tais características exigia a utilização de amidos fortemente modificados

(*cross linked* ou substituídos) (JANE, 1992). Além da grande utilização em indústrias de alimentos, esses amidos têm função específica nas indústrias não alimentícias, como têxtil, papel e papelão, fundição, e também extração de petróleo. (CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Matérias-primas

O amido nativo de mandioca usado foi doado pela Lotus Comércio e Indústria de Produtos de Mandioca Ltda, situada em Cândido Mota/São Paulo, e os amidos nativos de batata-doce (Cultivar Canadense) e mandioquinha-salsa (Cultivar Amarela de Senador Amaral) foram extraídos de raízes provenientes dos campos experimentais do Centro de Raízes e Amidos Tropicais - CERAT/UNESP, situados na cidade de São Manuel/SP (48°34'O, 22°46'S, a 740 m acima do nível do mar), em um Latossolo Vermelho distrófico.

3.2 Extração dos amidos

A extração dos amidos de mandioquinha-salsa e batata-doce foi realizada conforme fluxograma mostrado na Figura 8.

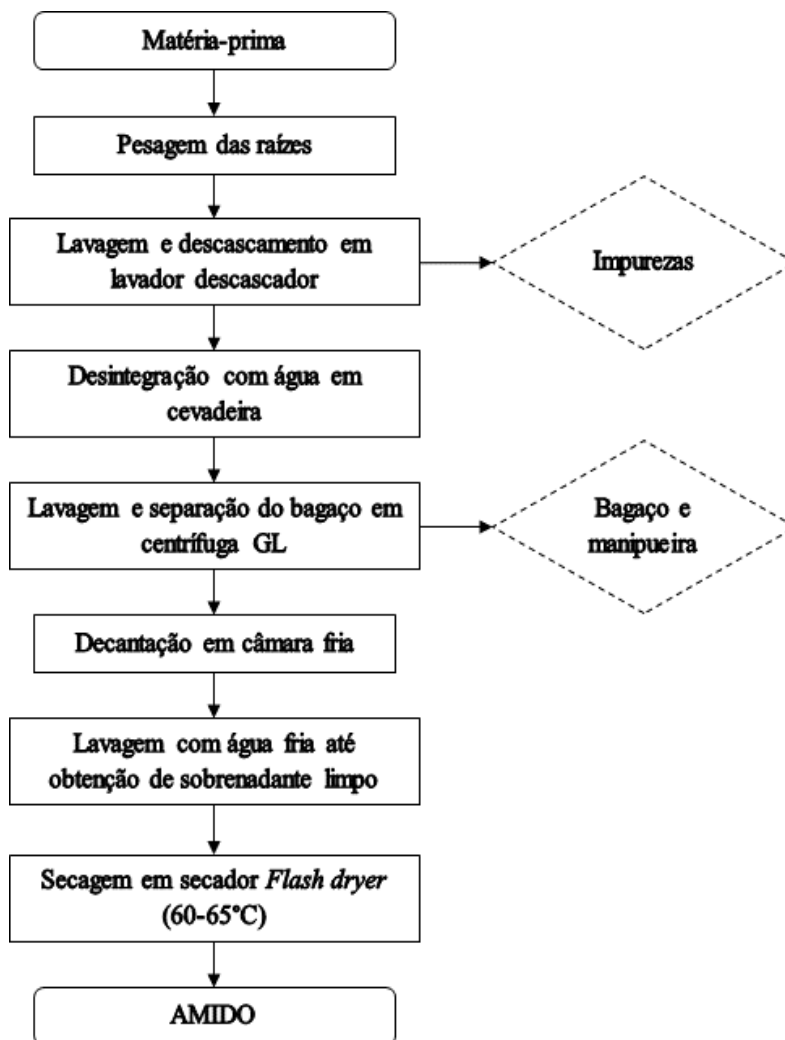


Figura 8. Fluxograma do processo de extração do amido de raízes de mandioca-salsa e batata-doce no laboratório de processo do CERAT/UNESP.
 Fonte: Ilustração de Thaís Paes Rodrigues dos Santos.

3.3 Análises dos amidos nativos

3.3.1 Composição físico-química

Os teores de umidade, lipídeos, proteínas, fibra bruta e cinzas foram determinados de acordo com Métodos Oficiais de Análises da AOAC Internacional (*Official Methods of Analysis of AOAC INTERNATIONAL*) (AOAC, 2012); acidez e pH de acordo com métodos físico-químicos para análise de alimentos do Instituto Adolfo Lutz (BRASIL, 2008); teor de açúcares redutores foi determinado pelo método de Somogyi adaptado por

Nelson (1944). O teor de amido foi determinado por hidrólise enzimática segundo método da ISO-6647 (1987), seguido da determinação de açúcares pelo método de Nelson (1994), sendo feita a conversão para amido pela multiplicação da porcentagem de açúcar obtida pelo fator 0,9.

3.3.2 Teor de fósforo

Foram pesados 250 mg de amostra em tubos de digestão e adicionados 3 mL de solução nitroperclórica. Em seguida, os tubos foram deixados em bloco digestor até atingir temperatura de 220 °C. O ponto ideal para as amostras estarem prontas pôde ser evidenciado através da cor límpida do material. O extrato foi transferido para balão volumétrico de 50 mL e o volume ajustado com água deionizada. Posteriormente, alíquota de 1 mL do extrato diluído foi transferida para tubo de vidro e foram adicionados 4 mL de água deionizada e 2 mL da mistura de Molibdato de Amônio e Metavanadato de Amônio, e deixado em repouso por 5 minutos. A absorbância foi medida em espectrofotômetro a 420 nm e os resultados foram expressos em % (MALAVOLTA et al., 1974).

3.3.3 Amilose aparente

A afinidade do iodo com o amido foi determinada por um titulador potenciométrico automático (702 SM Titrino, Brinkmann Instrument, Westbury, NY) de acordo com a metodologia descrita por Schoch (1964a) e empregado por Song e Jane (2000). O amido foi desengordurado com metanol a 85 % (v/v) em refluxo em extrator Soxhlet por 24 h. Amostras, 100 mg de amido desengordurado, foram agitadas por 30 min em um béquer de 250 mL contendo 1 mL de água deionizada e 5 mL de KOH 1 N. Em seguida, 2 a 3 gotas de corante alaranjado de metila foram adicionadas e a solução foi neutralizada com HCl 0,5 N. Após este procedimento 10 mL de solução de KI 0,5 M foram adicionadas e a massa da solução final no béquer foi ajustada para 100,9 g. Esse béquer, com a amostra preparada, foi colocado em banho de água a 30 °C e foi titulada utilizando um titulador potenciométrico com uma solução estoque de iodo (8,3 g KI, 0,2 g I₂ e 3,7 g KCl para 100 mL, diluída 10 vezes (em 1000 mL)). O equipamento foi calibrado com solução EMF (373 mg KCl, 830 mg KI e 100 mL de água deionizada em um béquer de 250 mL. O conteúdo de amilose

aparente do amido foi calculado pela divisão da afinidade por iodo dos amidos desengordurados por 20 % (TAKEDA et al., 1987), conforme Equação (1).

$$\% \text{ Amilose aparente} = \frac{100 \times \text{afinidade por iodo}}{20} \quad (1)$$

3.3.4 Massa molar e raio de giro da amilopectina

3.3.4.1 Preparo da amostra para a determinação de massa molecular e raio de giro da amilopectina

Amostra de amido (50 mg) foi pesada em tubo plástico com tampa de 50 mL, adicionado 0,5 mL de água deionizada e 4,5 mL de dimetilsulfóxido (DMSO 90 %). Os tubos foram mantidos em banho com água em fervura com agitação magnética leve durante 1 h, e então o aquecimento foi desligado e a suspensão permaneceu sob agitação por 16 h em temperatura ambiente, garantindo a dispersão completa das macromoléculas de amido (YOO; JANE, 2002). Uma alíquota (0,5 mL) de amostra de amido disperso (1,0 %) foi misturada com 5 volumes de etanol (2,5 mL) e então centrifugado (6,750 g/20 min) para precipitação do amido. O amido precipitado foi então redissolvido em água destilada-deionizada fervente (12 mL), previamente filtrada em filtro de membrana de 0,22 μm e, na sequência, mantido com agitação magnética por 30 min em banho de água fervente. A solução ainda quente foi filtrada em filtro de membrana de nylon (5,0 μm) (Millipore, Bedford, MA) e utilizada (YOO; JANE, 2002; JIANG et al., 2010).

3.3.4.2 Cromatografia de alta performance de exclusão de tamanho com espalhamento multi-ângulo de luz laser e detectores de índice de refração (HPSEC-MALLS-RI)

A determinação da massa molar média (M_w) e a média do raio de giro (R_z) da amilopectina foram avaliadas empregando-se as técnicas de cromatografia de alta performance de exclusão de tamanho e detectores de espalhamento multi-ângulo de luz laser e de índice de refração (HPSEC-MALLS-RI), conforme detalhado por Yoo e Jane (2002) e Jiang et al. (2010). O sistema HPSEC consiste de uma bomba isocrática (HP 1050

series, Hewlett Packard, Valley Force, PA) com válvula de injeção Rheodyne (Modelo 7125, 100 μL sample loop), um detector multi-ângulo de espalhamento de luz laser (Dawn DSP-F, Wyatt Technology Corporation, Santa Barbara, CA) com fonte de laser He-Ne (632,8nm), uma célula de fluxo de K-5, e um detector de índice de refração (G1362A, Agilent, Santa Clara, CA). Para a separação da amilopectina da amilose foi utilizada uma pré-coluna Shodex OH pak KB-guard seguida de outras duas colunas analíticas: KB-806 e KB-804 (Showa Denko KK, Tóquio, Japão). A fase móvel foi água destilada-deionizada previamente filtrada em membrana de 0,22 μm e desageificada com gás hélio durante 30 minutos e a taxa de fluxo foi de 0,6 mL min^{-1} , pressão de 96-107 psi a 50 $^{\circ}\text{C}$. A temperatura do injetor e das colunas foi mantida a 50 $^{\circ}\text{C}$ utilizando um aquecedor de coluna CH-460 e um controlador de TC-50 (Eppendorf, Madison, WI). A análise foi realizada utilizando-se injeções de 100 μL de amostra (0,417 mg mL^{-1}). Para obtenção e interpretação dos resultados o software utilizado foi o ASTRA versão 4.7.07 (Wyatt Technology Corporation, Santa Barbara, EUA).

3.3.5 Distribuição dos comprimentos de cadeias ramificadas de amilopectina através de eletroforese capilar de fluorescência

3.3.5.1 Isolamento da amilopectina por Cromatografia por Permeação a Gel (Gel Permeation Chromatography - GPC)

Amostra de amido (50 mg) foi pesada em tubo plástico com tampa de 50 mL, adicionado 0,5 mL de água deionizada e 4,5 mL de dimetilsulfóxido (DMSO 90 %). Os tubos foram mantidos em banho com água em fervura com agitação magnética leve durante 1 h, e então o aquecimento foi desligado e a suspensão permaneceu sob agitação por 16 h em temperatura ambiente, garantindo a dispersão completa das macromoléculas de amido (YOO; JANE, 2002). As amilopectinas foram isoladas da amilose por cromatografia de permeação a gel como descrito por Jane e Chen (1992). Amostra de amido disperso (5 mL), que continha 5 mg de amido, foi adicionada em tubo plástico com tampa e precipitada com cinco volumes de etanol por centrifugação (6750 g por 20 min^{-1}). O sedimento de amido foi dissolvido em 2 mL de água deionizada quente e os tubos seguiram para banho de água fervente durante 15 minutos sob agitação magnética suave. Depois disso, a amostra quente foi filtrada através de uma membrana de nylon 5,0 μm para aplicação numa coluna (1,5 cm de diâmetro x 50 cm de comprimento) empacotada com gel Sepharose CL-2B (Pharmacia

Inc., Piscataway, NJ, EUA), com NaOH 1 mM e 25 mM de NaCl com 0,02 % (p / v) de azida de sódio como fase móvel. As frações (n = 50 tubos) foram recolhidos utilizando um coletor de frações automático (Modelo 2110 Fraction Collector, Bio-Rad Laboratories Inc., Hercules, CA, EUA) com 50 gotas de cada e imediatamente analisados para carboidrato total, pelo método fenol-sulfúrico (DUBOIS et al., 1956), e para a coloração de iodo / valor azul (ROBYT; BEMIS, 1967; JULIANO, 1971; FRANCO et al, 2002), a 490 e 630 nm, respectivamente, usando um leitor de microplacas (Biotek ELx808 Ultra leitor de microplacas, Bio-Tek Instruments, Winooski, VT, EUA) (SETIAWAN et al., 2010). Após estas análises foram identificados os picos de amilopectina, os quais foram reunidos e a amilopectina concentrada por evaporador rotativo (Rotavapor R Brinkmann, BÜCHI Labortechnik AG, Flawil, Suíça). A amilopectina concentrada foi armazenada em 20 mL de etanol absoluto em refrigerador.

3.3.5.2 Desramificação das amostras com isoamilase

Amostras de amilopectina concentrada (4 mg) por cromatografia por permeação a gel foram centrifugadas (6750 g por 20 min) e a amilopectina precipitada foi então suspensa com 2 mL de em água deionizada fervente (previamente filtrada em filtro de membrana de 0,22 µm) e então mantidas em banho de água fervente com agitação mecânica suave por 30 minutos. Depois de resfriadas, foram adicionados ao tubo 200 µL de tampão acetato (10 mM pH 3,5), contendo 0,02 % de azida sódica, e 2 µL de isoamilase (E-ISAMY, 260 U mg⁻¹; 1000 U mL⁻¹, Megazyme, Wicklow, Ireland), em seguida os tubos foram incubados em banho de água a 45 °C por 16h (LI et al., 2008). Após esse período, os tubos foram colocados em banho de água fervente para desnaturar a enzima, por 15 min.

3.3.5.3 Preparo das amostras desramificadas para eletroforese capilar de fluorescência

Amostra de amilopectina desramificada como descrito em 3.3.4.3 foi filtrada com microfiltro de membrana de 0,45 µm; em seguida alíquotas de 80 µL de cada amostra foram transferidas para *Eppendorf* (1,5 mL) e realizou-se a secagem da amostra usando centrífuga a vácuo (Centrivap Concentrator, LABCONCO, Kansas City, MO, USA) a 45 °C durante 3 a 4 h (JIANG et al, 2010). Como detalhado por Jiang et al. (2010), após a

secagem, 2 μL de 0,2 M APTS (8-amino-1,3,6-piyrenetrisulfonic acid, Cat. No. 09341, Sigma Chemical CO., St. Louis, MO, EUA) e 2 μL de cianoboro-hidreto de sódio (1 M NaBH_3CN in tetra-hidrofurano, Cat. No. 296813, Sigma, Chemical CO., St. Louis, MO, EEUA) (catalisador) foram adicionados à amostra seca. A mistura foi incubada a 40 °C durante 16 h, em seguida, adicionou-se 46 μL de água deionizada. Uma alíquota de 25 μL foi diluída para 200 μL com água deionizada (25 μL de amostra e 200 μL de água deionizada) e utilizada.

3.3.5.4 Eletroforese capilar de fluorescência

A distribuição dos comprimentos das cadeias ramificadas da amilopectina foi analisada como descrito por Morell, Samuel e O'Shea (1998), utilizando eletroforese capilar assistida por fluoróforo (FACE). A amostra marcada com APTS foi injetada no sistema FACE (P/ACE MDQ, Beckman Coulter, Fullerton, CA, USA) a 0,5 psi durante 5 segundos. Um tubo capilar revestido N-CHO (50mm ID, 50 cm de comprimento, Cat. No. 477601, Beckman Coulter, Fullerton, CA, USA) foi usado para separar as moléculas marcadas com APTS. A separação foi realizada a 23,5 kV a 25 °C e um módulo de laser 488 nm (Beckman Coulter, Fullerton, CA, USA) foi acoplado ao sistema para a detecção.

3.3.6 Difração por Raios X e cristalinidade relativa

Amostras dos amidos foram mantidos em dessecador contendo solução de BaCl_2 saturada (cloreto de bário, 25 °C, $a_w = 0,9$) durante 10 dias para equilíbrio da umidade. As amostras foram então compactadas em suporte de alumínio e analisadas, a temperatura ambiente. Os padrões de difração de Raios X destes amidos foram determinados utilizando-se um difratômetro de bancada (Rigaku MiniFlex 300, Rotaflex, Tokyo, Japan), com radiação de Cu (cobre), linha Ka, comprimento de onda utilizado foi de 1,542 Å. A velocidade de varredura utilizada foi de 1° por minuto e as condições de uso foram voltagem de 30 kV, corrente de 100 mA e potência 0,8 kW. A cristalinidade relativa foi quantitativamente estimada baseada na relação entre a área sob os picos e a área total dos difractogramas (como sendo a razão entre a área da região cristalina (A_c) e área total coberta pela curva ($A_c + A_a$), composta pela área da região cristalina (A_c) e a área da região amorfa

(Aa)) seguindo o método de Nara e Komiya (1983) utilizando o software Origin versão 7.5 (Microcal Inc., EUA).

3.3.7 Análises microscópicas

3.3.7.1 Microscopia óptica e óptica com luz polarizada

Para avaliar a birrefringência dos grânulos dos amidos nativos e modificados as amostras foram dispersas em solução aquosa de glicerol 50 %, aplicadas em lâmina, e avaliadas em microscópio óptico binocular (Nikon, Japão) equipado com luz polarizada. O software utilizado para captação das imagens foi o *Infinity Capture Application* versão 6.2.0.

3.3.7.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O aspecto geral dos amidos foi observado por um microscópio eletrônico de varredura (Microscópio Eletrônico de Varredura Tecnai Spirit, marca Fey Company). As amostras foram secas em estufa e em seguida colocadas em um suporte (“*stubs*”) com fita adesiva dupla face, onde os amidos foram fixados e cobertos com uma camada de ouro de 20 nm em metalizador “Balzers”.

3.3.8 Diâmetro médio e distribuição de tamanho dos grânulos

O diâmetro médio e a distribuição de tamanho dos grânulos de amido foram determinados através da espectroscopia de difração a laser, utilizando-se um analisador de tamanho de partículas Mastersizer 2000 (*Laser Scattering Spectrometer Mastersizer S*, modelo MAM 5005 - Malvern Instruments Ltd., Malvern, UK). Esta técnica baseia-se no fato de que o ângulo de difração é inversamente proporcional ao tamanho de partícula. O funcionamento deste equipamento é baseado em um laser de He-Ne que produz um feixe de luz monocromática com comprimento de onda $\lambda = 0,63 \mu\text{m}$, o qual ilumina a célula de medida onde se encontram as partículas. Podem ser determinadas partículas no intervalo de $0,02 \mu\text{m}$ a $200 \mu\text{m}$. O diâmetro médio foi determinado a partir $D[4,3]$ ou diâmetro médio de *Brouker*, volume médio das partículas.

Para essa análise, as amostras de amido foram coletadas com a ponta de uma espátula e colocadas no fundo de um tubo de ensaio de vidro e dispersas em aproximadamente 10 mL álcool anidro. As amostras foram agitadas em agitador de tubos, tipo Vórtex (IKA modelo Lab Dancer), a 1750 rpm por 10 segundos ou até que o amido estivesse inteiramente disperso. Em seguida, foram pipetados cerca de 1,5 a 2 mL da amostra diluída e adicionada no recipiente do equipamento, para a realização da leitura. Os resultados do diâmetro médio volumétrico (expresso em μm) e da distribuição de tamanho dos grânulos (expressa em porcentagem) foram determinados através do software acoplado ao equipamento (Malvern Application version 5.60, Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, UK).

3.3.9 Poder de inchamento e solubilidade

O poder de inchamento e a solubilidade dos amidos nativos e modificados foram determinados a 95 °C de acordo com o método de Schoch (1964b), com algumas modificações.

Amostras de 0,2 g (base úmida) dos amidos foram pesadas em tubos de centrífuga com tampa de 50 mL, tarados, e adicionou-se 20 mL de água considerando a água presente na amostra. Essas suspensões foram agitadas e levadas a banho de água sob leve agitação por 30 min a uma temperatura constante de 95 °C. Os tubos foram centrifugados a 3000 g por 15 min. Uma alíquota de 5 mL do sobrenadante, em duplicata, foi colocada em cadinhos, previamente tarados, e levados à estufa com circulação de ar a 105 °C por 24 h, para determinação do peso do amido solúvel. O amido precipitado no tudo de centrífuga foi pesado. O poder de inchamento e a solubilidade foram determinados de acordo com as Equações (2) e (3), em base seca (b.s.).

$$\% \text{ Sólidos Solúveis} = \frac{\text{peso do amido solúvel} \times 400}{\text{peso da amostra (b.s.)}} \quad (2)$$

$$\text{Poder de Inchamento} = \frac{\text{peso do material sedimentado} \times 100}{\text{peso da amostra (b.s.)} \times (100 - \% \text{ sólidos solúveis})} \quad (3)$$

3.3.10 Propriedade de pasta

As propriedades de pasta dos amidos foram avaliadas em aparelho *Rapid Visco Analyser* (RVA), série S4A (RVA Super 4, Newport Scientific, Austrália), utilizando a programação *Extrusion 1* (Tabela 1), do software *Thermocline for Windows*, versão 3.0. A análise foi realizada utilizando-se 2,5 g de amostra em 25 g de água destilada, colocadas no porta amostras do equipamento. A correção no peso da amostra e da água para se obter os 14 % de umidade foi realizada conforme descrita no manual do fabricante.

Tabela 1. Parâmetros do *Rapid Visco Analyser* (RVA) utilizados para determinação das propriedades de pasta dos amidos, programação *Extrusion 1*.

Tempo (Minuto: Segundo)	Tipo	Valor
00:00	Temperatura	25 °C
00:00	Velocidade	960 rpm
00:10	Velocidade	160 rpm
02:00	Temperatura	25 °C
07:00	Temperatura	95 °C
10:00	Temperatura	95 °C
15:00	Temperatura	25 °C

Os resultados são avaliados a partir dos parâmetros fornecidos pelo programa: viscosidade inicial a 25 °C (ou viscosidade a frio), pico de viscosidade (máxima), quebra de viscosidade ou *breakdown* ($breakdown = \text{pico de viscosidade} - \text{hold}$), viscosidade final a 25 °C e tendência à retrogradação ou *setback* ($setback = \text{viscosidade final} - \text{hold}$). As unidades de viscosidade geradas pelo equipamento foram em RVU (*Rapid Visco Units*). Cada unidade RVU corresponde a 12 cP.

3.3.11 Propriedades térmicas do amido

As propriedades térmicas de gelatinização e retrogradação foram analisadas através da calorimetria exploratória diferencial (*Differential Scanning Calorimetry* - DSC) *Pyris 1* - (Perkin Elmer - USA). Foram pesadas 2,5 mg dos amidos nativo e modificados, em recipientes apropriados de alumínio, adicionado 7,5 µL de água deionizada e posteriormente seladas. As amostras foram mantidas por 4 horas em

temperatura ambiente para equilíbrio da umidade e em seguida colocadas no calorímetro, a taxa de aquecimento foi de 10 °C por minuto, de 25 a 100 °C, um cadinho de alumínio vazio foi utilizado como referência. Após a varredura nas amostras, estas foram armazenadas em temperatura de refrigeração a 4 °C por 15 dias. Sequencialmente, foram avaliadas as propriedades térmicas dos amidos retrogradados seguindo as mesmas condições de análise para gelatinização. As temperaturas inicial, de pico, final e a variação de entalpia dos amidos foram determinadas através do software *Pyris 1* (Perkin Elmer - USA), seguindo a metodologia descrita por Franco et al. (2002). A retrogradação foi calculada pela razão entre a variação da entalpia do amido retrogradado pela variação da entalpia do amido gelatinizado, multiplicado por 100.

O grau de gelatinização (GG) dos amidos foi determinado a partir da variação de entalpia de gelatinização dos amidos nativos e modificados, conforme Di Paola, Asis e Aldao (2003), segundo a Equação (4):

$$GG (\%) = \left[1 - \left(\frac{\Delta H_m}{\Delta H_g} \right) \right] \times 100 \quad (4)$$

Onde:

ΔH_g = variação da entalpia do amido nativo;

ΔH_m = variação da entalpia do amido modificado.

3.4 Modificação física dos amidos

A partir de ensaio prospectivo de modificação de amido de mandioca por *spray drying* com diferentes condições de processo, conforme um planejamento experimental central composto rotacional, foi observado as condições na qual poderia ser realizada a modificação por *spray drying*, então assim, foi determinada as condições para a realização do Experimento 1. As condições para a modificação por extrusão foram determinadas a partir de trabalhos já realizados pelo grupo de pesquisa, as quais já era de conhecimento que poderiam ser utilizadas para o sucesso dessa modificação.

Com isso, foi realizado o Experimento 1 com o objetivo de avaliar o comportamento de amidos de diferentes fontes quanto a dois tipos de modificação física, as quais objetivam a produção de amido pré-gelatinizado.

O Experimento 2, foi realizado com o objetivo de otimização de processo de modificação física por *spray drying*, utilizando-se os amidos de mandioca e

batata-doce, pois são fontes já utilizadas industrialmente, para tal fim. As condições avaliadas foram a temperatura de pré-gelatinização e a concentração da suspensão de amido.

3.4.1 Experimento 1: modificação física por *spray drying* e por extrusão

Nesse experimento realizaram-se as modificações física dos amidos nativos de mandioca, mandioquinha-salsa e batata-doce por *spray drying* e por extrusão, em equipamento mono-rosca. Os processos de modificação seguiram os mesmos parâmetros para todos os amidos e foram realizados em triplicata.

3.4.1.1 Processos de modificação dos amidos

Para a realização da modificação por *spray drying* nos amidos seguiu-se a metodologia de Fu et al. (2012), com modificações em específico nas temperaturas de pré-gelatinização (Figura 9).



Figura 9. Fluxograma do processo de modificação *spray drying*.
Fonte: Fluxograma de Thaís Paes Rodrigues dos Santos.

O amido nativo foi suspenso em água destilada, previamente aquecida em torno de 40 °C, e aquecido em banho maria, com agitação constante, para a realização da etapa de pré-gelatinização (aquecimento). Nesta etapa foram utilizados os seguintes parâmetros fixos: concentração (8 % p/p), temperatura de aquecimento (57 °C) e

tempo de 10 minutos. Logo em seguida, a suspensão foi seca em secador tipo *spray dryer*, da marca LABMAQ (modelo MSD0,5) (Figura 10). As condições de operação do secador foram: bico atomizador-duplo fluído, temperatura de saída de ar quente a 105 °C, vazão de alimentação do produto de 0,5 L h⁻¹, vazão de ar comprimido de 0,40 L min⁻¹, vazão de ar quente de 3,8 m³ min⁻¹, pressão do ar comprimido de 6 bar. Os ensaios foram realizados em triplicata para cada fonte de amido.



Figura 10. Secador *spray dryer* utilizado para a modificação física do amido.
Fonte: Labmaq do Brasil, disponível em: <http://www.labmaq.com.br/home/index.php>.

Para a realização da modificação por *extrusão* seguiu-se a metodologia de Leonel, Freitas e Mischán (2009), com modificações umidade do amido e nas temperaturas da utilizada na extrusora (Figura 11).

Inicialmente, foi realizada a determinação do teor de umidade dos amidos de cada matéria-prima (mandioca, mandioquinha-salsa e batata-doce). Em seguida, os amidos foram condicionados a 20 % de umidade. O condicionamento foi realizado com água destilada adicionada lentamente com pipeta misturando-se manualmente as amostras. A quantidade de água adicionada às amostras foi calculada pela Equação (5):

$$Y = \left(\frac{(U_f - U_i) \times P_a}{100 - U_f} \right) \quad (5)$$

Onde:

Y = quantidade de água a ser adicionada (mL)

U_f = umidade final da amostra

U_i = umidade inicial da amostra

P_a = peso da amostra (g)

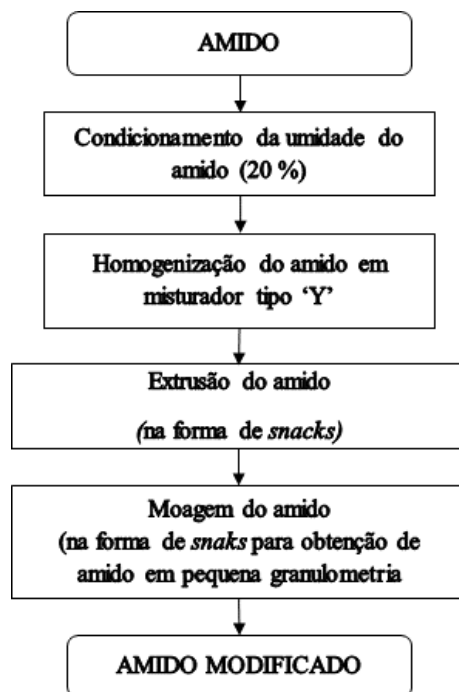


Figura 11. Fluxograma do processo de modificação por extrusão.
Fonte: Fluxograma de Thaís Paes Rodrigues dos Santos.

A modificação dos amidos por extrusão foi efetuada em uma linha completa de extrusão INBRA RX da Inbramaq S/A (com motor de 10 HP acoplado a um redutor de velocidade, sistema de extrusão através de fricção mecânica, rosca simples, sistema de refrigeração hidráulica para controle de temperatura na camisa de extrusão, velocidade variável e capacidade de produção de 50 Kg h⁻¹ (Figura 12).



Figura 12. Linha completa de extrusão INBRA RX da Inbramaq S/A no laboratório de processo do CERAT/UNESP.

Fonte: Imagem de Thaís Paes Rodrigues dos Santos.

As condições de processamento foram: taxa de compressão da rosca (4,5 mm profundidade e 14 mm de largura); taxa de alimentação: 150 g min⁻¹; abertura da matriz: 4 mm; temperaturas na 1^a zona, 2^a zona e 3^a zona: 25, 50 e 75 °C, respectivamente; rotação da rosca: 245 rpm. As modificações foram realizadas em triplicata para cada fonte de amido.

3.4.1.2 Análises dos amidos modificados

Os amidos de mandioca, mandioquinha-salsa e batata-doce modificados pelas duas metodologias foram analisados para: teor de amilose; massa molar e raio médio de giro da amilopectina; distribuição dos comprimentos de cadeias ramificadas de amilopectina; difração por Raios X; forma, diâmetro médio e distribuição de tamanho dos grânulos; poder de inchamento e solubilidade; propriedades de pasta e térmicas seguindo as metodologias descritas nos itens 3.3.3 a 3.3.11.

3.4.1.3 Análise dos dados

Para a comparação do efeito das modificações (*spray drying* e extrusão) nos amidos de mandioca, mandioquinha-salsa e batata-doce, foram realizados a análise de variância (ANOVA) e o teste de comparação de médias de Tukey. O nível de significância adotado foi de 5 %.

3.4.2 Experimento 2: otimização de processo de modificação física por *spray drying* dos amidos de mandioca e batata-doce

3.4.2.1 Processo de modificação

As modificações físicas por *spray drying* dos amidos de mandioca e batata-doce seguiram a mesma metodologia do Experimento 1 (item 3.4.1.1; Figura 9).

O processo de modificação dos amidos seguiu o planejamento experimental central composto rotacional, com duas variáveis independentes, sendo as mesmas: concentração de sólidos (%) e temperatura de pré-gelatinização (aquecimento) (°C), com tempo de manutenção na temperatura requerida fixo em 10 minutos (Tabela 2).

Tabela 2. Níveis das variáveis do planejamento experimental do processo de modificação física por *spray drying*, Experimento 2.

Variáveis independentes	Níveis				
	$-\alpha$	-1	0	1	α
T (°C)	54,0	55,0	57,0	59,0	60,0
C (%)	5,0	6,0	8,0	10,0	11,0

T: temperatura de pré-gelatinização (aquecimento); C: concentração da suspensão de amido.

Os parâmetros fixos do processo de secagem foram: bico atomizador-duplo fluido, temperatura de saída de ar quente a 105 °C, vazão de alimentação do produto de 0,5 L h⁻¹, vazão de ar comprimido de 0,40 L min⁻¹, vazão de ar quente de 3,8 m³ min⁻¹, pressão do ar comprimido de 6 bar. Este procedimento foi repetido para todos os tratamentos do planejamento experimental.

3.4.2.2 Análise dos amidos modificados

Os amidos de mandioca, mandioquinha-salsa e batata-doce, modificados foram analisados para: difração por Raios X; forma e diâmetro médio dos grânulos; poder de inchamento e solubilidade; propriedades de pasta e térmicas, seguindo as metodologias descritas nos itens: 3.3.6, 3.3.7.1, 3.3.8 a 3.3.11.

3.4.2.3 Análise dos dados

Para a análise estatística dos resultados experimentais foi utilizado o modelo exposto na Equação (6):

$$y_k = b_0 + \sum_{i=1}^2 b_i x_{ik} + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i}^2 b_{ij} x_{ik} x_{jk} + e_k, \quad (6)$$

Onde:

y_k = valor observado da variável dependente no nível k , $k = 1, \dots, 11$;

x_{ik} = i -ésima variável independente, no nível k , $i = 1, 2$;

b_0 = parâmetro do modelo, independente de x ;

b_i = parâmetros correspondentes aos efeitos lineares de x_i ;

b_{ij} = parâmetros correspondentes aos efeitos de 2ª ordem de $x_i x_j$, $i = 1, 2$, $j = 1, 2$;
 e_k = erro experimental associado à k-ésima parcela.

O processamento dos dados e a análise estatística foram realizados pelo programa SAS versão 8.2. A significância do modelo foi testada pela análise de variância (ANOVA), sendo adotado o nível de significância alfa de 5 %.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Amidos nativos

4.1.1 Composição físico-química

Os resultados obtidos na análise de composição centesimal dos amidos nativos de mandioca, mandioquinha-salsa e batata-doce estão apresentados na Tabela 3.

Os constituintes menores do amido como lipídeos, proteínas e cinzas quando presentes em baixos níveis revelam um amido com elevado grau de pureza. A quantidade dessas substâncias no amido é dependente da variedade, da planta e principalmente do processo de extração realizado.

As composições químicas dos amidos nativos de mandioca, mandioquinha-salsa e batata-doce encontram-se dentro dos limites estabelecidos pela Resolução RDC nº263/2005 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) (BRASIL, 2005). Como esperado para amidos de raízes, os amidos estudados exibiram pequenas proporções destes constituintes menores (< 1%) (Tabela 3), indicando que estes apresentam alto grau de pureza.

Tabela 3. Composição química centesimal dos amidos nativos.

Parâmetros	Amidos nativos		
	Mandioca	Mandioquinha-salsa	Batata-doce
Umidade	13,20±0,01b	17,05±0,03a	11,78±0,03c
Amido	94,36±2,64a	95,92±1,53a	96,55±2,12a
Açúcares	0,09±0,03b	0,04±0,01c	0,16±0,01a
Lipídeos	0,88±0,12a	0,29±0,10b	0,89±0,06a
Proteína	0,14±0,02b	0,12±0,01b	0,22±0,01a
Cinzas	0,47±0,04b	0,54±0,01a	0,45±0,02b
Fibras	0,76±0,12a	0,18±0,02b	0,65±0,03a
Fósforo	0,002±0,000b	0,009±0,000a	0,009±0,001a
*Acidez	0,66±0,07b	0,86±0,14a	0,74±0,01b
pH	6,23±0,68a	6,04±0,02a	6,12±0,24a

*Acidez, unidade mL de NaOH 100g⁻¹, os demais parâmetros a unidade é porcentagem (g g⁻¹, b.s.), exceto pH. Análises realizadas em triplicata, com apresentação das médias e seus respectivos desvio padrão.

Valores seguidos de mesma letra em linha não diferem estatisticamente entre si, teste de Tukey (p<0,05).

Os teores de cinzas e proteínas dos amidos de mandioca, mandioquinha-salsa e batata-doce apresentaram valores em quantidade reduzidas o que concorda com o Hoover (2001), que relata que os valores desses parâmetros se encontram em quantidades reduzidas em amidos de raízes não apresentando influência pronunciada nas suas propriedades funcionais. Rocha, Carneiro e Franco (2010) encontraram teores menores para cinzas (0,18 a 0,21 %) e teores similares para proteínas (0,12 a 0,18 %) em amidos de mandioca, mandioquinha-salsa e batata-doce. Outros autores relataram valores mais altos para proteína em amido de mandioca (0,30 a 0,60 %) e também para batata-doce (0,28 a 0,75 %) (RICKARD; ASAOKA; BLANSHARD, 1991; MOORTHY, 2002; ABEGUNDE et al., 2013).

Os lipídeos são a fração mais importante associada aos grânulos de amido (BULÉON et al., 1998), devido a esses exercerem influência nas suas propriedades. Nos amidos de tuberosas os lipídeos são encontrados em pequenas quantidades, tornando esses mais neutros e menos sujeitos a formação de complexos (FRANCO et al., 2001). Os amidos estudados apresentaram baixo teor de lipídeos, assim como encontrado na literatura (PERONI; ROCHA; FRANCO, 2006; CAVALINI; FRANCO, 2010; ROCHA et al., 2011), em que amidos de raízes e tubérculos são geralmente caracterizados pelo seu baixo teor de

lipídeo (< 0,40 %), não tendo um efeito pronunciado nas propriedades funcionais comparado aos amidos de cereais (MOORTHY, 2002).

O fósforo é outro componente importante que pode interferir nas propriedades funcionais do amido. Nos amidos de raízes e tubérculos o fósforo está presente principalmente na forma de monoéster fosfato, localizado principalmente no C₆ de suas unidades glicosídicas da amilopectina (KASEMSUWAN et al., 1995). O monoéster fosfato tem papel importante na claridade de pasta, viscosidade, consistência e estabilidade de pasta (FRANCO et al., 2001). O teor de fósforo encontrado nos amidos estudados é pequeno. Os amidos de mandioca, mandioquinha-salsa e batata-doce apresentaram valores menores que os relatados por Peroni, Rocha e Franco (2006) que revelou valores de 0,07, 0,018 e 0,014 % para amido de mandioca, mandioquinha-salsa e batata-doce, respectivamente. Diferenças nos valores de teor de fósforo podem ser justificadas pela metodologia empregada na quantificação, além da quantidade no solo em que as raízes foram cultivadas.

4.1.2 Amilose aparente

O teor de amilose do amido contribui para as propriedades funcionais e usos potenciais do amido (SRICHUWONG; JANE, 2007), sendo altamente correlacionados à susceptibilidade enzimática, parâmetros de propriedade térmicas e de pasta, e também propriedades de inchamento e solubilização (GÉRRARD et al, 2001; YOU; IZYDORCZYK, 2002; SRICHUWONG; JANE, 2007 WARAMBOI et al., 2011; ZHU; CORKE; BERTOFT, 2011). Portanto, é muito importante que o teor de amilose seja quantificado para processamento de alimentos e de qualidade. O teor amilose constitui cerca de 15 a 30 % de amido total em amidos regulares (HOOVER, 2010).

O teor de amilose dos amidos nativos de mandioquinha-salsa apresentou diferença estatística em relação aos amidos nativos de mandioca e batata-doce (Tabela 4).

O teor de amilose do amido de mandioca foi similar aos encontrados na literatura, que variam de 18,6 % e 28,6 % (HOOVER, 2001; PERONI; ROCHA; FRANCO, 2006; ROCHA et. al., 2011; MORAES; ALVEZ; FRANCO, 2013).

O amido de mandioquinha-salsa apresentou o menor teor de amilose, de 18,11 %, valor similar aos obtidos por Peroni, Rocha e Franco (2006), Rocha, Demiate e Franco (2008), Vieira e Sarmiento (2008), Rocha et al. (2011), Moraes, Alves e Franco

(2013), que foram entre 15,64 e 20,43 %. Estes valores indicam que o amido de mandioca-salsa apresenta grande proporção de cadeias longas de amilopectina.

Tabela 4. Teor de amilose dos amidos nativos.

Amidos nativos	Teor de amilose (%)
Mandioca	21,78±1,72a
Mandioquinha-salsa	18,11±0,20b
Batata-doce	22,00±0,13a

Valores seguidos de mesma letra em coluna não diferem estatisticamente entre si, teste de Tukey ($p < 0,05$).

O amido de batata-doce apresentou teor de amilose semelhante ao relatado por diversos estudos (HOOVER, 2001; MOORTHY, 2002; NODA et al., 2009; PERONI; ROCHA; FRANCO, 2006; ROCHA; CARNEIRO; FRANCO, 2010; ZHU et al., 2011; ABEGUNDE et al., 2013), os quais relataram valores entre 19,1 e 26, 83 %.

As diferenças no teor de amilose encontrados por diferentes autores estão relacionados com os diferentes métodos analíticos utilizados, a idade e diferentes variedades de plantas. Quando a amilose é determinada por colorimetria com titulação por iodo ou pelo método de *Blue value*, o teor da mesma pode ser superestimado pois cadeias ramificadas longas de amilopectina podem formar complexo com o iodo (JANE et al., 1999), já os métodos por espectrofotometria apresentam muita variabilidade nos resultados.

4.1.3 Massa molecular e raio de giro da amilopectina

A estrutura molecular da amilopectina (massa molecular, distribuição de comprimento de cadeia) obtida por análise química/bioquímica em combinação com técnicas cromatográficas contribui com informações fundamentais sobre a biossíntese, estruturas granulares, propriedades funcionais, usos industriais e alimentares de amido (SRICHUWONG; JANE, 2007; PÉREZ; BERTOFT, 2010; BERTOFT, 2013).

A massa molecular (M_w) e o raio médio de giro (R_z) da amilopectina dos amidos nativos estão apresentados na Tabela 5.

A massa molecular de amilopectina de mandioca está coerente com relatado por Moorthy (2002) ($4,5 \times 10^8 \text{ g mol}^{-1}$). Outros autores relataram valores menores

do que os encontrados no presente trabalho (YOO; JANE, 2002; TETCHI et al., 2007), valores de $0,70 \times 10^8$ e $1,88 \times 10^8$ g mol⁻¹.

Tabela 5. Massa molecular (Mw) e raio médio de giro (Rz) da amilopectina dos amidos nativos.

Amidos nativos	Mw (g mol ⁻¹)	Rz (nm)
Mandioca	4,544 x10 ⁸ a	315,7a
Mandioquinha-salsa	1,328 x10 ⁸ c	254,36c
Batata-doce	2,915 x10 ⁸ b	284,73b

Valores seguidos de mesma letra em coluna não diferem estatisticamente entre si, teste de Tukey (p<0,05).

A amilopectina de mandioquinha-salsa apresentou massa molecular menor que a do amido de mandioca e de batata-doce, o que também foi observado em estudo anterior (ROCHA et al., 2011). Estes autores relataram valores de $2,2 \times 10^8$ e $5,1 \times 10^8$ g mol⁻¹, respectivamente, para amilopectina de mandioquinha-salsa e mandioca.

O amido de batata-doce apresentou valor maior de massa molecular de amilopectina quando comparado com os encontrados na literatura ($0,50 \times 10^8$ a $1,77 \times 10^8$ g mol⁻¹) (HUANG et al., 2015).

O raio médio de giro é relatado como o volume ocupado pela molécula em uma solução (MILLARD et al., 1997). O comprimento das cadeias ramificadas da amilopectina e o padrão de difração do amido afetam o raio médio de giro de amilopectina na solução (YOO; JANE, 2002). Quando analisados dados de massa molecular e raio médio de giro, o padrão tipo A mostrou correlação linear com raio médio de giro, enquanto para o padrão tipo B não ocorreu o mesmo (YOO; JANE, 2002).

O raio médio de giro da amilopectina de amido de mandioca foi o maior dos encontrados na literatura, 87 nm e 188 nm (TETCHIE et al., 2007; JUNA; HUBER, 2012). O raio médio de giro da amilopectina do amido de mandioca apresentou maior valor em relação aos amidos de mandioquinha-salsa e batata-doce. Estes resultados eram esperados devido a relação positiva entre a massa molecular e o raio médio de giro (YOO; JANE, 2002).

Os amidos de mandioca e mandioquinha-salsa apresentaram relação direta entre os resultados de massa molecular e raio médio de giro da amilopectina e teor de amilose.

4.1.4 Distribuição dos comprimentos das cadeias ramificadas de amilopectina

Os perfis das distribuições dos comprimentos das cadeias ramificadas de amilopectina dos amidos nativos são mostrados na Figura 13 e suas proporções são apresentadas na Tabela 6. Os perfis dos amidos de mandioca, mandioquinha-salsa e batata-doce foram semelhantes, todos eles apresentando distribuição bimodal.

A proporção de cadeias ramificadas curtas e longas da amilopectina é responsável pela forma da molécula, o que afeta diretamente seu empacotamento, além de afetar sua morfologia e o tamanho do grânulo (SINGH et al., 2010). O comprimento dessas ramificações influencia as propriedades de gelatinização, retrogradação e de pasta dos amidos.

Estes amidos mostraram que do Grau de polimerização (GP) 6 a 11, a quantidade de cadeias aumentava gradativamente apresentando um pico em GP 9, 10 e 11, respectivamente para amido de mandioca, mandioquinha-salsa e batata-doce.

Os amidos de mandioca e mandioquinha-salsa apresentaram no GP 16 a formação de ombros, com a intensidade dos mesmos sendo diferentes para cada fonte de amido. De acordo com Jane et al. (1999) o comprimento das cadeias de GP 18 a 21 estaria entre 6,3 a 7,4 nm, considerando 0,35 nm como o comprimento de cada unidade de glicose anidra. Esta faixa de comprimento seria próxima à espessura da lamela cristalina da amilopectina, com isso as cadeias de GP 18 a 21 representariam a extensão total da lamela cristalina, e a razão entre o primeiro pico da distribuição e o ombro indicaria a proporção de cadeias curtas nos cristais que resultam em defeitos. Ombros na distribuição do comprimento das cadeias ramificadas da amilopectina são indicativos de que cadeias muito curtas (GP<10), que não são hábeis a formar duplas hélices, podem estar localizadas nas regiões cristalinas como cadeias suspensas, produzindo defeitos na estrutura (JANE et al., 1999; GENKINA et al., 2007). O amido de batata-doce praticamente não apresentou ombro.

O perfil da distribuição das cadeias ramificadas de amilopectina do amido de mandioca é similar àqueles encontrados por Jane et al. (1999), Santa Cruz et al. (2002) e Rocha et al. (2011).

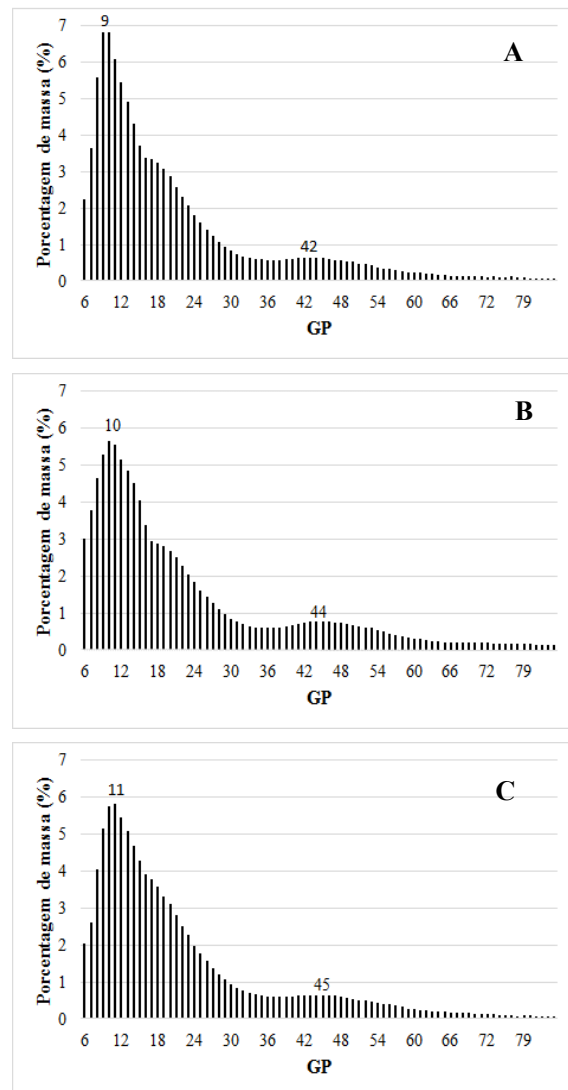


Figura 13. Distribuição dos comprimentos das cadeias ramificadas de amilopectina dos amidos nativo de mandioca (A), mandioquinha-salsa (B) e batata-doce (C). GP, grau de polimerização.

No amido de mandioquinha-salsa o ombro se apresentou de forma mais marcante indicando uma estrutura cristalina mais defeituosa que a do amido de mandioca, assim como observado por Rocha et al (2011) e Moraes, Alves e Franco (2013).

O perfil da distribuição das cadeias de amilopectina do amido de batata-doce apresentou perfil similar ao encontrado por Noda et al. (2009), não observando ombro na distribuição. Enquanto, Zhu et al. (2011) observaram um ombro saliente em GP 19 na distribuição da amilopectina de amido de batata-doce.

Tabela 6. Distribuição dos comprimentos das cadeias ramificadas de amilopectina dos amidos nativos.

Amidos nativos	GP 6-12	GP 13-24	GP 25-36	GP \geq 37	GP Médio
Mandioca	36,89 \pm 0,26a	37,21 \pm 2,62b	10,97 \pm 1,18a	15,31 \pm 1,34b	21,06 \pm 0,68b
M. Salsa	33,10 \pm 1,62b	36,67 \pm 0,96b	11,11 \pm 0,36a	19,12 \pm 0,30a	22,87 \pm 0,37a
Batata-doce	31,11 \pm 0,26b	41,76 \pm 0,60a	12,13 \pm 0,09a	15,00 \pm 0,91b	21,58 \pm 0,39ab

*GP, grau de polimerização. Valores seguidos de mesma letra em coluna não diferem estatisticamente entre si, teste de Tukey ($p < 0,05$).

A amilopectina dos amidos de mandioca, mandioquinha-salsa e batata-doce mostram nos perfis de distribuição do comprimento de cadeias ramificadas o segundo pico entre os GPs 42-45.

Os diferentes comprimentos de cadeias ramificadas de amilopectina dos amidos podem ser divididos em GP 6-12, GP 13-24, GP 25-36, e GP \geq 37 e são correlacionados com diversas propriedades físicas do amido (HANASHIRO; ABE; HIZUKURI, 1996; ZHU et al., 2011). As áreas relativas totais foram usadas para calcular a porcentagem de distribuição.

A distribuição de cadeias ramificadas de amilopectina do amido de mandioca apresentou alta proporção de cadeias curtas e o amido de mandioquinha-salsa apresentou alta proporção de cadeias longas. Maior proporção de cadeias curtas já poderia ser esperada para a amilopectina de mandioca pois a mesma apresentou padrão de difração tipo A, o qual apresenta maior proporção de cadeias curtas, e maior estabilidade da estrutura (HIZUKURI; KANEKO; TAKEDA, 1983; VERMEYLEN et al., 2004). Seguindo a mesma relação, maior proporção de cadeias longas é esperada para a amilopectina de mandioquinha-salsa pois a mesma apresentou padrão de cristalinidade tipo B, o que foi confirmado nos presentes resultados.

Os comprimentos das cadeias de amilopectina dos amidos de mandioca e mandioquinha-salsa encontrados por Rocha et al. (2011) foram similares aos obtidos no presente estudo, maiores proporções de cadeias curtas para o amido de mandioca e de cadeias longas para o amido de mandioquinha-salsa. No entanto, Moraes, Alves e Franco (2013) encontraram proporções maiores de cadeias curtas para amido de mandioquinha-salsa do que para o amido de mandioca.

A distribuição dos comprimentos de cadeias das amilopectinas do amido de batata-doce apresentou distribuição similar ao encontrado em estudo com

amilopectinas de 11 diferentes genótipos de batata-doce originários da China (ZHU et al., 2011).

O comprimento médio das cadeias (GP médio) de amilopectina de amidos em geral varia de 17 a 24 (MORRISON; KARKALAS, 1990). As amilopectinas analisadas apresentaram valores dentro dessa faixa. O comprimento médio das cadeias dos amidos de mandioca e mandioquinha-salsa apresentaram diferença estatística entre si, sendo que resultados similares foram relatados por Rocha et al. (2011), os autores citados também relacionaram que a alta proporção de cadeias longas do amido de mandioquinha-salsa levou a um maior comprimento médio em relação aos demais amidos, o que também foi observado no presente trabalho.

4.1.5 Padrão de Raios X e Cristalinidade relativa

Os difratogramas dos amidos nativos de mandioca, mandioquinha-salsa e batata-doce estão apresentados, na Figura 14, e as cristalinidades relativas dos amidos citados são mostradas na Tabela 7.

O amido nativo de mandioca apresentou padrão tipo A, estando de acordo com o observado na literatura (GUNARATNE; HOOVER, 2002; ROCHA et al., 2011), pois apresentou picos em 15, 17, 18 e 23° em 2θ . Outros autores observaram pico em 5,5° em 2θ (HOOVER, 2001) para amido de mandioca classificando-o como padrão de difração C_a . Segundo o mesmo autor, esse amido também pode ser classificado como padrão de difração A, C e C_a ,

O amido de mandioquinha-salsa mostrou padrão de difração tipo B, com picos principais exibidos, em ângulo 2θ , 5,6; 15; 17,2; 22,6 e 24,4°. O mesmo padrão foi relatado em outros estudos (SANTACRUZ et al., 2002; ROCHA; DEMIATE; FRANCO, 2008; VIEIRA; SARMENTO, 2008; MWETA et al., 2010; ROCHA et al., 2011).

O amido nativo de batata-doce apresentou padrão de difração tipo C_a , estando de acordo com o relatado na literatura (TIAN; RICKARD; BLANSHARD, 1991; HUANG et al., 2015) apresentando grande similaridade com os picos do tipo A. O polimorfismo de amido de batata-doce é classificado como do tipo A ou C, contendo maior proporção de cadeias ramificadas curtas (ZHU; WANG, 2014).

Os resultados obtidos no presente trabalho corroboram quanto ao postulado por Yoo e Jane (2002), Yoo et al. (2009) e Rocha et al. (2011), os quais relatam

que amidos com padrão de difração tipo A apresentam maior massa molecular da amilopectina do que amidos com padrão de difração tipo B. como já exposto, o amido de mandioca apresentou a massa molecular da amilopectina maior que a do amido de mandioquinha-salsa.

Os valores de cristalinidade relativa são apresentados na Tabela 7. Segundo Zobel (1988) a cristalinidade relativa de amidos nativos varia de 15 a 45 %.

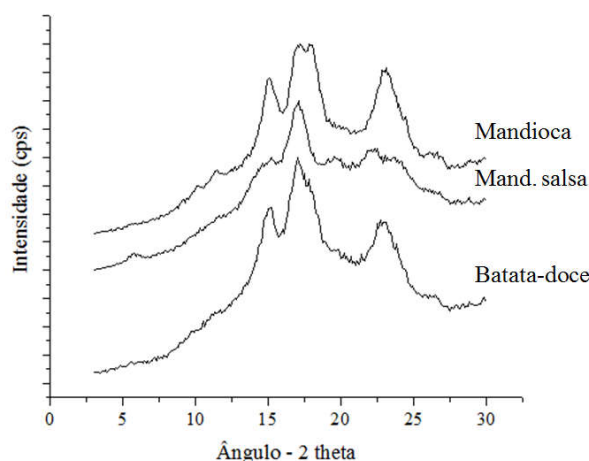


Figura 14. Difractograma de raios X e índice de cristalinidade dos amidos nativos de mandioca, mandioquinha-salsa e batata-doce.

Tabela 7. Cristalinidades relativas dos amidos nativos.

Amidos nativos	Cristalinidade relativa (%)
Mandioca	35,57±1,74a
M. Salsa	18,09±0,17c
Batata-doce	25,34±1,29b

Valores seguidos de mesma letra em coluna não diferem estatisticamente entre si, teste de Tukey ($p < 0,05$).

O amido de mandioca apresentou o maior valor de cristalinidade pouco se diferenciando de valores observados na literatura, 36,0 e 38,0 % (HOOVER, 2001; ROCHA et al., 2011). Os outros estudos verificaram cristalinidade variando entre 25,0 a 35,0 % (GOMAND et al., 2010; ROLLAND-SABATE et al., 2012). A discrepância na porcentagem de cristalinidade entre os estudos pode ser também devida à diferença nos métodos analíticos e de cálculo (ZHU, 2015).

O amido de mandioca-salsa apresentou o menor valor, sendo este próximo ao relatado por Rocha, Demiate e Franco (2008), de 19,7 %, enquanto valores mais elevados foram observados por Vieira e Sarmiento (2008) e Rocha et al. (2011), respectivamente, 32,0 e 37,1 %.

O amido nativo de batata-doce apresentou valor de 25,34 %, abaixo do observado por Hoover (2001) Vieira e Sarmiento (2008) e Huang et al. (2015), que obtiveram valores de 38,00, 30,00 e 38,37 %, respectivamente.

Conforme os resultados de massa molecular e distribuição de cadeias ramificadas de amilopectina era previsto que o amido de mandioca apresentaria padrão de difração tipo A, pois o mesmo apresentou alta massa molecular e alta proporção de cadeias ramificadas curtas de amilopectina, além de alto teor de amilose, levando a uma maior cristalinidade (HIZUKURI; KANEKO; TAKEDA, 1983; VERMEYLEN et al., 2004). Essa mesma relação foi observada com o amido de mandioca-salsa, o qual apresentou menor teor de amilose, alta proporção de cadeias ramificadas longas de amilopectina e baixa cristalinidade. O amido de batata-doce classificado como padrão de difração tipo Ca, apresentou características dos dois padrões de difração, tipo A e B.

4.1.6 Morfologia e distribuição de diâmetros de grânulos

As micrografias da microscopia eletrônica de varredura dos grânulos dos amidos nativos de mandioca, mandioca-salsa e batata-doce mostraram grânulos íntegros, de diâmetro irregular e diferentes formas dependendo da fonte (Figura 15).

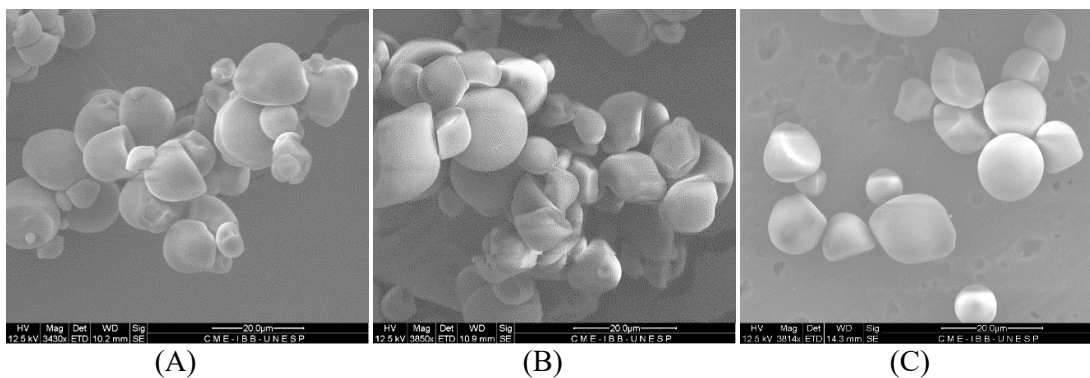


Figura 15. Micrografias dos grânulos de amido: nativo de mandioca (A), mandioca-salsa (B) e batata-doce (C) observados em microscópio eletrônico de varredura (aumento de 5000x).

Grânulos de mandioca apresentaram formas redondas com predominância de grânulos em formato côncavo-convexo com poucas depressões, assim como observado por estudos anteriores (HOOVER, 2001; VAN VELDE; VAN RIEL; TROMP, 2002; MISHRA; RAI, 2006; NAGANO; TAMAKI; FUNAMI, 2008; ROCHA; CARNEIRO; FRANCO, 2010; ROLLAND-SABATE et al., 2012; 2013).

Os grânulos do amido de mandioca-salsa nativo apresentaram superfície lisa com alguns grânulos com depressões na superfície, formas não uniformes foram observadas, variando entre ovais e redondas, e apresentaram muitos grânulos pequenos com formas irregulares, o que também foi relatado na literatura (ROCHA; DEMIATE; FRANCO, 2008; ROCHA; CARNEIRO; FRANCO, 2010).

O amido nativo de batata-doce apresentou grânulos com superfície lisa, formato oval, mas também, foram observados alguns grânulos com leves depressões e ranhuras, assim como, grânulos menores com formatos irregulares. Formato de grânulos redondo, poligonal ou oval foram observados para amido de batata-doce (ROCHA; CARNEIRO; FRANCO, 2010; ZHU et al., 2011; ZHU; WANG, 2014).

Diferenças entre formas de grânulos de amido é bastante encontrada, pois a mesma é dependente da fonte botânica, sendo uma das análises utilizadas para confirmar a origem do amido que se está trabalhando.

O diâmetro dos grânulos varia de 1 a 100 μm , dependendo da origem do amido (HOOVER, 2001), sendo diâmetros entre 7 e 20 μm os mais frequentemente observados (ROLLAND-SABATE et al., 2012).

O diâmetro de grânulos de amido pode influenciar as propriedades de pasta e térmica (PERONI; ROCHA; FRANCO, 2006). Os diâmetros médios dos grânulos estão apresentados na Tabela 8, sendo, D[4,3] o diâmetro médio volumétrico, o qual pode se equivaler à leitura realizada por microscopia óptica com analisador de diâmetro. Os resultados de D[4,3] apresentaram diferença estatística significativa entre os amidos.

Tabela 8. Diâmetro médio dos grânulos dos amidos nativos.

Amidos nativos	Diâmetro médio (μm)
Mandioca	15,734 \pm 0,320c
M. Salsa	19,462 \pm 0,005a
Batata-doce	16,487 \pm 0,419b

Valores seguidos de mesma letra em coluna não diferem estatisticamente entre si, teste de Tukey ($p < 0,05$).

Os diâmetros de grânulo do amido de mandioca e batata-doce estão dentro da faixa relatada na literatura de 2 a 45 μm (HOOVER, 2001; GUNARATNE; HOOVER, 2002; PERONI; ROCHA; FRANCO, 2006; ROLLAND-SABATE et al., 2012; ABEGUNDE et al., 2013; ZHU; WANG, 2014). Já o amido de mandioquinha-salsa apresentou diâmetro médio pouco acima do citado na literatura (VIEIRA; SARMENTO, 2008; ROCHA; DEMIATE; FRANCO, 2008; ROCHA; CARNEIRO; FRANCO, 2010), valores entre 10,8 e 17,3 μm .

A distribuição dos diâmetros de grânulos dos amidos nativos de mandioca, mandioquinha-salsa e batata-doce é mostrada na Figura 16.

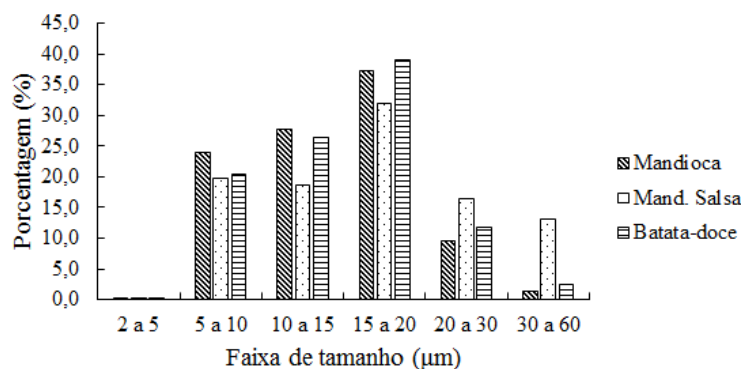


Figura 16. Distribuição dos diâmetros de grânulos dos amidos nativos de mandioca, mandioquinha-salsa e batata-doce.

A distribuição de diâmetro de grânulos dos amidos de mandioca apresentou alta proporção de grânulos no intervalo entre 10 e 20 μm , cerca de 64,9 %, sendo diferente da distribuição obtida no trabalho de Fu et al. (2012), que observaram proporções semelhantes entre os intervalos 10 a 20 μm (51,01 %) e 20 a 30 μm (26,93 %).

Os amidos de mandioquinha-salsa e batata-doce apresentaram proporções de grânulos entre 10 e 20 μm , respectivamente, de 50,5 e 65,5 %. Também foi observado para o amido de mandioquinha-salsa maiores proporções de grânulos entre 30 e 60 μm comparado com os amidos de mandioca e batata-doce. Embora na micrografia o amido de mandioquinha-salsa tenha apresentado muitos grânulos pequenos, ou pedaços de grânulos, esses grânulos não refletiram em grande proporção quando observado a distribuição de diâmetro dos grânulos.

Proporções maiores de grânulos com diâmetro entre 10 e 20 μm foram observadas por Rocha, Carneiro e Franco (2010) e Peroni, Rocha e Franco (2006) que obtiveram valores de próximo a 70 %, para amidos de mandioca e mandioquinha-salsa.

Estas pequenas diferenças encontradas nos diâmetros médios dos grânulos de amido podem ser atribuídas a diferentes metodologias empregadas para determinar estas medidas.

Em estudo com grânulos de amido de trigo, os autores relacionaram diferentes faixas de diâmetro de grânulos com distribuição de cadeias ramificadas de amilopectina e padrão de difração (SINGH et al., 2010). Os autores dividiram os grânulos em tipos A ($> 15\mu\text{m}$), B (5 - $15\mu\text{m}$) e C ($< 5\mu\text{m}$), e mostraram correlação entre cadeias ramificadas longas e grânulos tipo A e padrão de Raios X tipo B. Relacionando este estudo com os dados obtidos no presente estudo, observa-se a mesma correlação para o amido de mandioquinha-salsa, o mesmo apresentou maior proporção de grânulos tipo A (61,6 %), padrão de difração tipo B e também maior proporção de cadeias ramificadas longas.

4.1.7 Poder de inchamento e solubilidade

O grau de inchamento do grânulo durante o aquecimento pode ser quantificado como poder de inchamento (medidas tanto de água inter e intra-granular) e a solubilização dos componentes do amido é caracterizada como a solubilidade (%) (TESTER; MORRISON, 1990; HOOVER, 2001; ZHU et al., 2011). Os resultados de poder de inchamento e solubilidade para os amidos nativos de mandioca, mandioquinha-salsa e batata-doce estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Poder de inchamento e de solubilidade dos amidos nativos, a 95 °C.

Amidos	Poder de inchamento (g g^{-1})	Solubilidade (%)
Mandioca	40,87 \pm 0,97a	28,65 \pm 0,79a
M. Salsa	32,55 \pm 4,88a	1,72 \pm 0,20c
Batata-doce	23,87 \pm 2,83b	3,21 \pm 0,32b

Valores seguidos de mesma letra em coluna não diferem estatisticamente entre si, teste de Tukey ($p < 0,05$).

O amido de mandioca apresentou valores próximos àqueles relatados pela literatura quanto ao poder de inchamento e a solubilidade, com valores de poder de

inchamento variando entre 27,2 e 54,7 g g⁻¹ e de solubilidade variando entre 8,0 e 24,1 % (CHARLES et al., 2005; ZHAO et al., 2011). Enquanto o amido de batata-doce apresentou valores abaixo do relatado na literatura para solubilidade, que foram entre 53,4 a 85,98 %; para poder de inchamento, este amido apresentou valor dentro do relatado na literatura, 13,3 a 20,4 % (ZHU et al., 2011).

Os resultados de poder de inchamento e solubilidade do amido de mandioca-salsa foram muito abaixo do relatado por Peroni (2003), respectivamente, de 71,0 e 27,0 %.

O poder de inchamento e a solubilidade podem ser correlacionados com o teor de amilose do amido (GÉRRARD et al, 2001; YOU; IZYDORCZYK, 2002; SRICHUWONG; JANE, 2007; WARAMBOI et al., 2011; ZHU et al, 2011). A amilose está presente, principalmente, na área amorfa dos grânulos e podem interagir com cadeias ramificadas de amilopectina formando um complexo, o qual pode restringir o inchamento granular (PERONI; ROCHA; FRANCO, 2006; SRICHUWONG; JANE, 2007). Tal fato pode explicar o baixo poder de inchamento dos amidos nativos estudados. Enquanto que para a solubilidade o amido de mandioca pode ter apresentado maior valor, devido ao mesmo ser isolado por processo de extração industrial, podendo ocorrer leve abertura da estrutura durante a secagem, a partir das temperaturas e teores de umidade utilizados.

4.1.8 Propriedade de pasta

As propriedades de pasta dos amidos nativos estão apresentadas na Tabela 10. O perfil viscoamilográfico de cada amido nativo é mostrado na Figura 17.

Como esperado, os amidos nativos não apresentam viscosidade a frio. Perfis semelhantes foram observados para amido de mandioca, mandioca-salsa e batata-doce por Peroni, Rocha e Franco (2006) e Vieira e Sarmiento (2008).

O amido de mandioca-salsa exibiu maiores viscosidades de pico e baixa resistência a aquecimento e agitação (*breakdown*), em função de seu menor teor de amilose e, também, pela fragilidade da sua área cristalina. Por outro lado, os amidos de mandioca e de batata-doce apresentaram maior *setback*, o que também pode estar relacionado ao seu maior teor de amilose. Maior teor de amilose leva a maior *setback*, que é o resultado da reassociação moléculas de amilose lixiviadas dos grânulos inchados durante

o aquecimento formando uma rede durante o processo de resfriamento, respondendo com uma grande tendência a retrogradação (*setback*) (CHARLES et al., 2005; YOO et al., 2009).

Tabela 10. Propriedade de pasta dos amidos nativos.

Amidos	Viscosidade (RVU)				
	A frio	Pico	<i>Breakdown</i>	Final	<i>Setback</i>
Mandioca	1,17±0,00a	287,48±3,64c	163,11±2,17b	268,33±4,53b	143,97±6,02a
M. Salsa	1,33±0,00a	338,58±12,09a	194,71±7,54a	217,42±0,83c	73,54±3,71b
Batata-doce	1,21±0,04a	309,71±0,21b	92,08±1,34c	366,67±5,91a	149,04±7,04a

RVU, rapid visco unit; *Setback*, tendência a retrogradação. Valores seguidos de mesma letra em coluna não diferem estatisticamente entre si, teste de Tukey ($p < 0,05$).

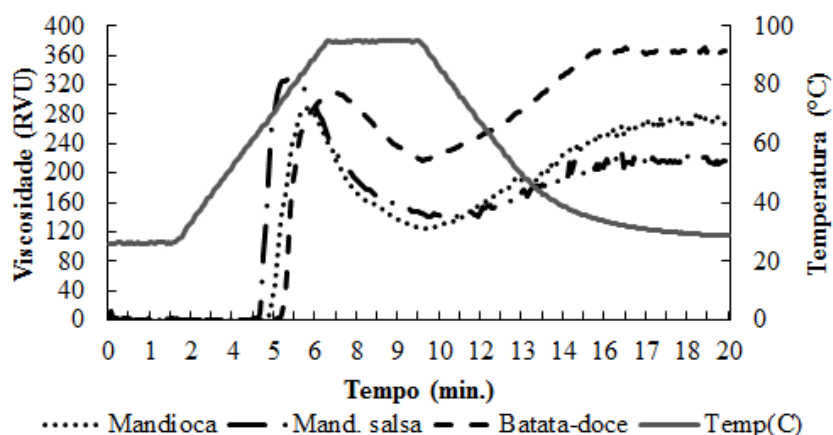


Figura 17. Gráfico de viscosidade dos amidos nativos de mandioca, mandioquinha-salsa e batata-doce.

As propriedades de pasta são influenciadas pela distribuição de comprimento de cadeia ramificada de amilopectina (JANE; CHEN, 1992; WANG et al., 1993; JANE et al., 1999; FRANCO; CABRAL; TAVARES, 2002; YOO et al., 2009), teor de amilose, derivados de fosfato-monoéster, lipídeos (YOO et al., 2009), e o diâmetro de grânulo de amido (PERONI; ROCHA; FRANCO, 2006). As amilopectinas contribuem para o inchaço dos grânulos de amido, já a amilose e lipídeos inibem o inchaço (TESTER; MORRISON, 1990).

Os amidos de mandioca e batata-doce apresentaram maiores teores de amilose, bem como menor proporção de cadeias longas, correspondendo à amidos com maior viscosidade de pico e maior *setback*. Enquanto o amido de mandioquinha-salsa

apresentou características diferentes, como baixo teor de amilose e cadeias curtas, o que confirma a alta viscosidade de pico, e de *breakdown*, indicando um amido de fácil cozimento, porém muito frágil ao atrito mecânico. Este amido também apresentou baixa tendência a retrogradação.

4.1.9 Propriedades térmicas

A determinação das propriedades térmicas de alimentos ricos em amido analisado por calorimetria exploratória diferencial (*Differential Scanning Calorimetry* - DSC) fornece informações sobre a composição e organização da estrutura cristalina dos grânulos e do nível de gelatinização do amido (ALTAY; GUNASEKARAN, 2006; MWETA et al., 2010; KAWAI; FUKAMI; YAMAMOTO, 2012; PEI-LING et al, 2012). O perfil de gelatinização do amido é influenciado pela composição (amilose e amilopectina), arquitetura granular e o grau de polimerização (GP) de amilopectina (JANE; CHEN, 1992).

Os resultados obtidos na análise térmica de gelatinização e retrogradação dos amidos nativos são apresentados na Tabela 11 e as curvas de gelatinização são mostradas na Figura 18.

Tabela 11. Propriedades térmicas de gelatinização e após retrogradação dos amidos nativos.

Gelatinização dos amidos nativos						
Amidos nativos	T _{inicial} /°C	T _{Pico} /°C	T _{Final} /°C	ΔT/°C	ΔH/J g ⁻¹	
Mandioca	59,35±0,26b	65,57±0,34b	73,74±0,81b	14,39±0,55c	14,25±0,24b	
M. Salsa	57,94±0,16a	61,57±0,19a	64,84±0,30a	6,90±0,17a	15,30±0,43b	
Batata-doce	63,83±0,07c	68,94±0,29c	73,50±0,27b	9,93±0,22b	12,46±0,59a	
Retrogradação dos amidos nativos retrogradados						
	R/%					
Mandioca	37,32±0,33a	48,23±0,19a	56,16±0,26a	18,84±0,82a	5,37±0,10b	37,68±0,7b
M. Salsa	39,79±0,81b	54,31±0,00b	61,15±0,01b	21,09±0,94b	2,86±0,26a	18,97±2,4a
Batata-doce	43,40±0,47c	55,03±0,98b	63,85±0,53c	20,45±0,65ab	5,84±0,21b	46,74±1,7c

T, temperatura; ΔT= (T_{final}-T_{inicial}); ΔH, variação da entalpia de gelatinização; R, grau de retrogradação (%R = ΔH do amido modificado retrogradado / ΔH do amido nativo x 100). Valores seguidos de mesma letra minúscula em coluna não diferem estatisticamente entre si, teste de Tukey (p<0,05), separadas por análise, gelatinização e retrogradação.

Os amidos de mandioca, mandioquinha-salsa e batata-doce apresentaram valores de temperaturas de gelatinização semelhantes àquelas relatadas na

literatura. Para o amido de mandioca foram relatados valores de temperatura inicial de gelatinização entre 56,1 e 61,55 °C (PERONI et al., 2006; ROCHA et al., 2010; ROCHA et al., 2011; ROLLAND-SABATE et al., 2012). Para o amido de mandioquinha-salsa foram apresentadas temperaturas iniciais de gelatinização mais baixas, variando de 56,99 a 59,90 °C (SANTACRUZ et al., 2002; ROCHA et al., 2010; ROCHA et al., 2011; OLIVEIRA et al., 2015). Enquanto para o amido de batata-doce foram relatados valores mais altos, como 59,28 a 67,49 °C (PERONI et al., 2006; ROCHA et al., 2010; ABEGUNDE et al., 2013; HUANG et al, 2015; HUANG et al., 2016).

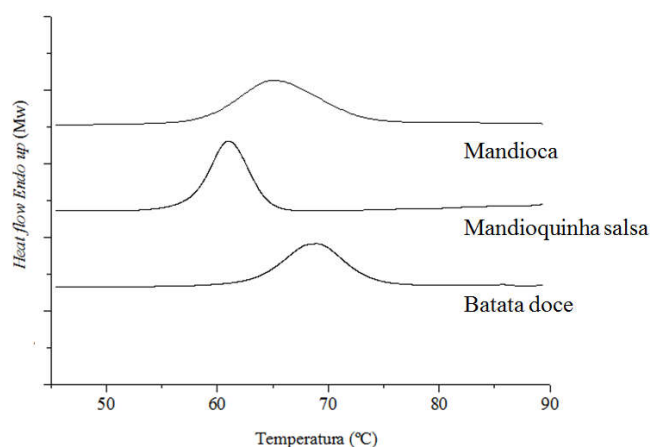


Figura 18. Perfis de gelatinização (DSC) dos amidos nativo de mandioca, mandioquinha-salsa e batata-doce.

As variações de entalpia dos amidos estudados também foram semelhantes aos encontrados na literatura. Para o amido de mandioca foram relatados valores entre 11,5 a 16,9 J g⁻¹ (ABERA; RAKSHIT, 2003; ROCHA; CARNEIRO; FRANCO, 2010; ROCHA et al., 2011; CHAROENKUL et al., 2011; ROLLAND-SABATE et al., 2012); para amido de batata-doce, valores entre 12,3 e 13,01 J g⁻¹ (PERONI; ROCHA; FRANCO, 2006; ROCHA; CARNEIRO; FRANCO, 2010; HUANG et al, 2015; HUANG et al., 2016); e para amido de mandioquinha-salsa os valores variaram entre 16,2 e 17,6 J g⁻¹ (SANTACRUZ et al., 2002; ROCHA; CARNEIRO; FRANCO, 2010; ROCHA et al., 2011).

Temperaturas mais elevadas e maior variação de entalpia (ΔH) refletem estruturas moleculares cristalinas mais fortes ou mais ordenadas (COOKE; GIDLEY, 1992; ROCHA et al., 2011). As temperaturas mais elevadas de gelatinização do

amido de batata-doce estão relacionados com a presença de forças de ligação fortes no interior do grânulo, tal como observado nas propriedades de pasta.

Os amidos de mandioca e de mandioquinha-salsa apresentaram um ombro na distribuição de comprimento de cadeia ramificada de amilopectina em GP 18-24, que é considerado um defeito na estrutura cristalina causados pela alta quantidade de cadeias curtas que não são hábeis a formar duplas hélices, e desta forma, poderiam contribuir com as baixas temperaturas de gelatinização (JANE et al., 1999; GENKINA et al., 2004; ROCHA et al., 2011). Por outro lado, a maior quantidade de cadeias ramificadas longas de amilopectina ($GP \geq 37$) exibidos no amido de mandioquinha-salsa contribui para maiores valores de variações de entalpia (ΔH).

Os valores baixos de variação de temperatura (ΔT), como mostradas pelo amido de mandioquinha-salsa e batata-doce indicam uma distribuição mais homogênea dos cristais (GENKINA et al., 2007).

Em relação a análise de térmica de gelatinização os amidos diferenciaram entre si em todos os parâmetros. Esses resultados enfatizam as diferentes propriedades dos amidos de mandioca, mandioquinha-salsa e batata-doce, já identificadas no presente trabalho pelo padrão de difração, cristalinidade relativa, teor de amilose, distribuição de cadeias ramificadas de amilopectina e diâmetro médio de grânulos.

Após resfriamento, o amido gelatinizado e água sofrem reassociação moleculares com as ligações de hidrogênio. A reassociação das cadeias de amido resulta na reordenação do sistema e recristalização parcial de moléculas com as moléculas de água expelida. A reassociação da amilose é em grande parte responsável pelo endurecimento inicial do gel (HOOVER, 1995), enquanto a longo prazo a gelificação e a retrogradação são principalmente determinados pela recristalização da amilopectina (HOOVER, 1995; SRICHUWONG et al., 2005).

Os resultados da análise térmica dos amidos nativos retrogradados (Tabela 11) apresentaram menores temperaturas iniciais, de pico e finais para todas as fontes, mantendo-se as diferenças já relatadas entre os amidos.

O grau de retrogradação, conseqüentemente, mostrou o mesmo comportamento que a variação da entalpia, mostrando que os amidos de mandioca e batata-doce apresentaram os maiores valores. Esse parâmetro está diretamente relacionado ao grau de reassociação das cadeias ramificadas muito longas da amilopectina, e inversamente relacionada à fração de cadeias ramificadas curtas com GP 6-12 (JANE et al., 1999; SINGH

et al. 2003; ISHIGURO; NODA; YAMAKAWA, 2003; PERONI; ROCHA; FRANCO, 2006; ZHU et al., 2011).

4.2 Resultados do Experimento 1: Caracterização dos amidos modificados por *spray dryer* e por extrusão.

Nesse experimento avaliou-se a modificação ocorrida no amido através das análises de teor de amilose; massa molecular e raio médio de giro da amilopectina; distribuição de tamanho das cadeias ramificadas de amilopectina; difração de Raios X; microscopia eletrônica de varredura; diâmetro médio de grânulo e distribuição de diâmetro; poder de inchamento e solubilidade; propriedades de pasta e propriedades térmicas.

4.2.1 Massa molecular e raio de giro da amilopectina e amilose aparente

A massa molecular e o raio médio de giro da amilopectina e os teores de amilose dos modificados de mandioca, mandioquinha-salsa e batata-doce são apresentados na Tabela 12.

As massas moleculares de amilopectina dos amidos modificados apresentaram diferença significativa entre os amidos modificados por *spray drying* e os amidos modificados por extrusão, mostrando menor valor para esta modificação. Entre as diferentes fontes botânicas, o amido de mandioquinha modificado por *spray drying* foi o que apresentou menor massa molecular, enquanto não houve diferença para nesse parâmetro para entre os diferentes amidos quando foram modificados por extrusão. Comparando com os amidos nativos de cada fonte, apenas a modificação por extrusão diminuiu a massa molecular da amilopectina. Nas condições utilizadas na modificação por extrusão, provavelmente, rompeu as ligações glicosídicas α (1,4) e α (1,6) dos amidos reduzindo sua massa molecular.

O raio médio de giro da amilopectina, como é correlacionado positivamente, com a massa molecular, também apresentou diminuição após a modificação por extrusão para todos os amidos. Esses resultados evidenciam a modificação da estrutura molecular dos amidos.

Tabela 12. Massa molecular (Mw) e raio médio de giro (Rz) da amilopectina e teores de amilose dos amidos nativos e modificados.

Amidos	Mw (g.mol ⁻¹)	Rz (nm)	Teor de amilose (%)
Mandioca			
Nativo	4,544 x10 ⁸ a	315,7a	21,78±1,72a
<i>Spray drying</i>	4,151 x10 ⁸ a	307,66a	18,76±0,30b
Extrusão	0,508 x10 ⁸ b	135,33b	20,84±0,49ab
Mandioquinha-salsa			
Nativo	1,328x10 ⁸ a	254,36a	18,11±0,20a
<i>Spray drying</i>	1,444 x10 ⁸ a	250,70a	17,16±0,55a
Extrusão	0,350 x10 ⁸ b	143,66b	17,38±0,10a
Batata-doce			
Nativo	2,915 x10 ⁸ a	284,73a	22,00±0,13a
<i>Spray drying</i>	2,728 x10 ⁸ a	290,06a	22,49±1,73a
Extrusão	0,407 x10 ⁸ b	146,96b	21,43±1,61a

Valores seguidos de mesma letra em coluna, para cada amido, não diferem estatisticamente entre si, teste de Tukey (p<0,05).

A modificação por *spray drying* resultou na redução do teor de amilose do amido de mandioca, o que pode ter ocorrido devido a retrogradação da amilose durante a etapa de pré-gelatinização, mesmo com curto tempo de espera para a secagem. Enquanto a modificação por extrusão não alterou o teor de amilose dos amidos.

4.2.2 Distribuição dos comprimentos das cadeias ramificadas da amilopectina

A distribuição dos comprimentos das cadeias ramificadas de amilopectinas dos amidos nativos e modificados estão apresentados na Tabela 13 e os perfis de distribuições dos tamanhos das cadeias ramificadas de amilopectina dos amidos modificados são mostrados na Figura 19.

Os perfis dos amidos de mandioca, mandioquinha-salsa e batata-doce nativos e modificados foram semelhantes, sendo que todos eles apresentaram distribuição bimodal. Estes amidos mostraram que do GP 6 a 11, a quantidade de cadeias aumentou gradativamente com a modificação, sendo mais pronunciada para os amidos extrusados. Não houve alteração no primeiro pico e pequeno deslocamento no segundo pico,

para cada fonte de amido, sugerindo que não houve redução nas proporções de cadeias curtas (GP 6-12). Nos perfis de distribuição dos comprimentos das cadeias ramificadas das amilopectinas estes amidos mostraram o segundo pico entre os GPs 42-45.

As modificações realizadas não alteraram a distribuição de comprimento de cadeias ramificadas de amilopectina de qualquer amido, independente das condições aplicadas. Pode-se pressupor a partir desses resultados que as condições utilizadas não degradaram ligações α (1,4) de amilopectina. Cavallini e Franco (2010) e Moraes, Alves e Franco (2013) também não observaram degradação de moléculas de amilopectina de amido de mandioca e mandioquinha-salsa em moagem com bolas. As modificações por *spray drying* e extrusão, sob as condições utilizadas, quebraram outras ligações no grânulo, incluindo ligações de hidrogênio, o que causou o aumento de áreas amorfas e uma consequente redução das áreas cristalinas de amido.

Tabela 13. Distribuição do comprimento das cadeias ramificadas de amilopectina dos amidos nativos e modificados.

Amidos	GP 6-12	GP 13-24	GP 25-36	GP \geq 37	GP Médio
Mandioca					
Nativo	38,891 \pm 0,263a	37,213 \pm 2,622a	10,967 \pm 1,181a	15,314 \pm 1,341a	21,062 \pm 0,679a
<i>Spray drying</i>	37,062 \pm 1,291a	36,365 \pm 0,454a	10,515 \pm 0,568a	15,817 \pm 1,228a	21,439 \pm 0,545a
Extrusão	35,742 \pm 1,691a	37,147 \pm 1,347a	11,179 \pm 0,336a	15,862 \pm 0,051a	21,238 \pm 0,358a
Mandioquinha-salsa					
Nativo	33,098 \pm 1,617a	36,673 \pm 0,956a	11,108 \pm 0,356a	19,121 \pm 0,305a	22,872 \pm 0,367a
<i>Spray drying</i>	35,122 \pm 2,061a	35,133 \pm 1,044a	10,884 \pm 0,488a	19,315 \pm 0,624a	22,740 \pm 0,469a
Extrusão	35,409 \pm 2,182a	34,968 \pm 1,112a	11,182 \pm 0,334a	17,584 \pm 1,346a	22,275 \pm 0,866a
Batata-doce					
Nativo	31,110 \pm 0,259a	41,763 \pm 0,596a	12,132 \pm 0,093a	15,003 \pm 0,918a	21,575 \pm 0,386a
<i>Spray drying</i>	27,359 \pm 3,479a	41,763 \pm 1,648a	13,130 \pm 1,161a	14,296 \pm 1,046a	21,974 \pm 0,778a
Extrusão	31,962 \pm 2,141a	35,133 \pm 1,401a	12,091 \pm 0,614a	13,786 \pm 0,126a	21,168 \pm 0,401a

*GP, grau de polimerização. Valores seguidos de mesma letra em coluna, para cada amido, não diferem estatisticamente entre si, teste de Tukey ($p < 0,05$).

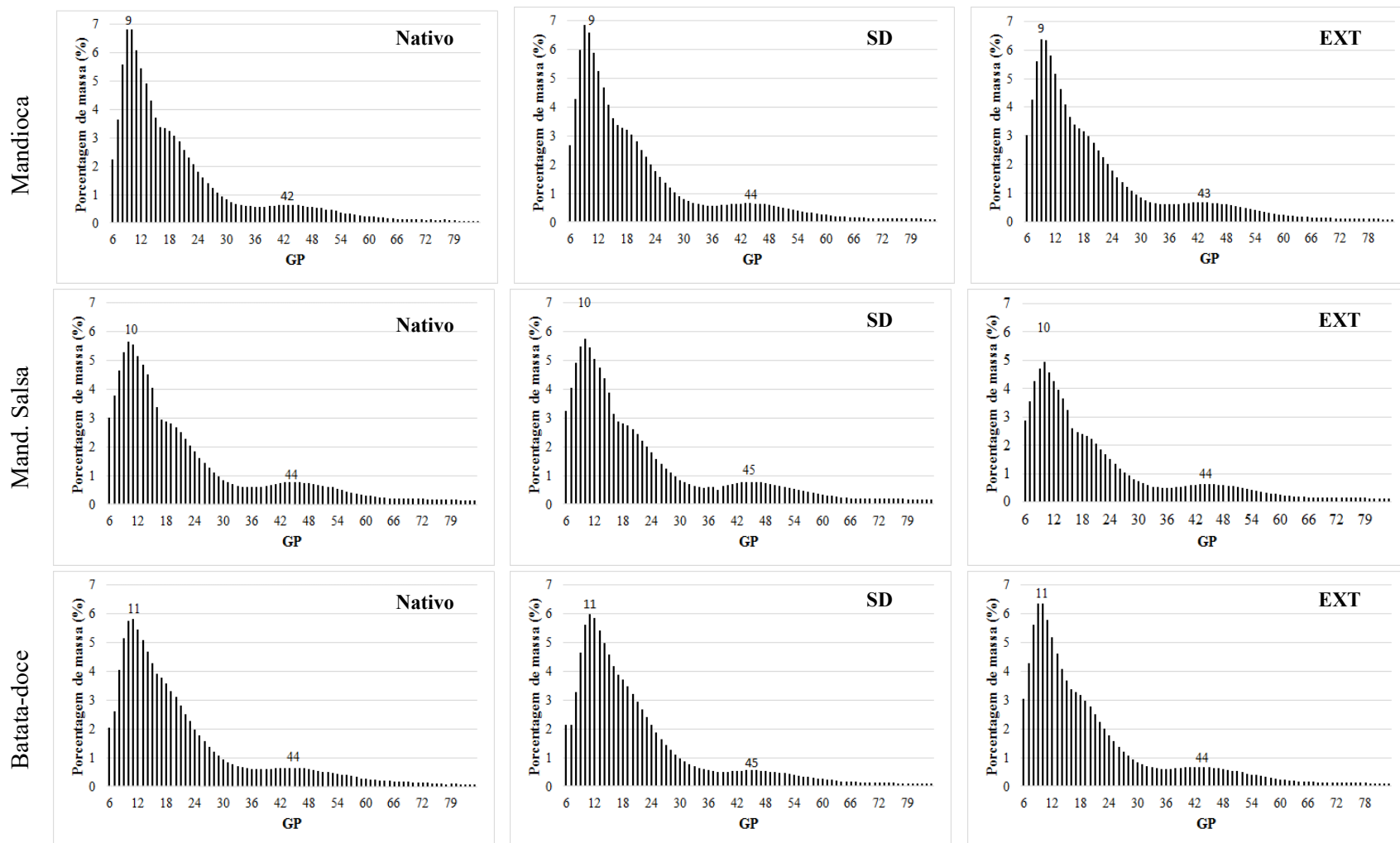


Figura 19. Distribuição dos comprimentos das cadeias ramificadas de amilopectina dos amidos de mandioca, mandioquinha-salsa e batata-doce nativos e modificados. SD, *spray drying* e EXT, extrusão.

4.2.3 Padrão de Raios X e Cristalinidade relativa

Os difratogramas dos amidos nativos e modificados de mandioca, mandioquinha-salsa e batata-doce estão apresentados, respectivamente, na Figura 20 (A, B e C), e as cristalinidades dos amidos citados são mostrados na Tabela 14.

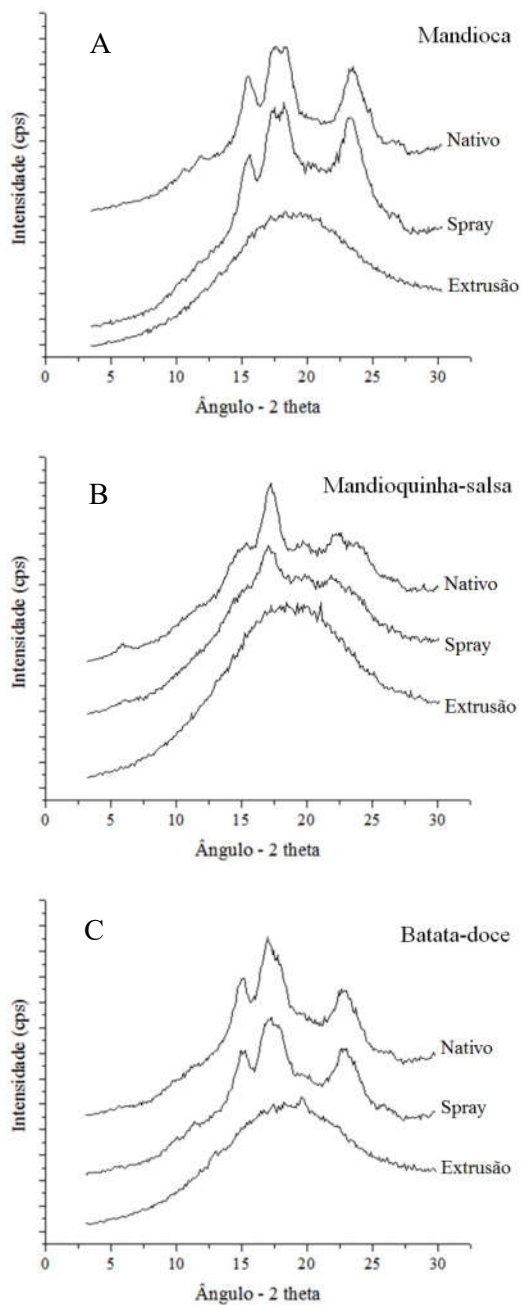


Figura 20. Difratogramas de Raios X dos amidos nativos e modificados de mandioca (A), mandioquinha-salsa (B) e batata-doce (C).

Nos difratogramas dos amidos modificados por *spray drying*, observa-se que os padrões tipo A e tipo C_a, respectivamente, apresentados pelos amidos nativos de mandioca e de batata-doce, foram mantidos, mas houve a diminuição da área cristalina. Esta mudança indica que ligações dupla hélices foram destruídas (HUANG et al., 2015).

O amido de mandioquinha-salsa apresentou mudança significativa na área cristalina, com desaparecimento do pico em 5,6° (2θ), além de redução na cristalinidade relativa após a modificação por *spray drying* (Tabela 14). Tais mudanças podem estar relacionadas ao padrão de difração tipo B apresentado por esse amido. Este padrão de difração além do empacotamento ser menos denso, apresenta água junto à estrutura, o que proporciona a esse tipo uma menor estabilidade termodinâmica em relação ao tipo A e C (DONALD, 2004; LIU, 2005; KUAKPETOON; WANG, 2006).

Tabela 14. Cristalinidades relativas dos amidos nativos e modificados por *spray drying*.

Amidos	Cristalinidade relativa (%)
Mandioca	
Nativo	35,57±1,74a
<i>Spray drying</i>	26,50±1,31b
Mandioquinha-salsa	
Nativo	18,09±0,17a
<i>Spray drying</i>	11,60±0,57b
Batata-doce	
Nativo	25,34±1,29a
<i>Spray drying</i>	22,55±0,49b

Valores seguidos de mesma letra em coluna, para cada amido, não diferem estatisticamente entre si, teste de Tukey (p<0,05).

O baixo teor de amilose do amido de mandioquinha-salsa e a presença de defeitos na estrutura cristalina também podem ter contribuído para maior sensibilidade deste à modificação. De acordo com Tester (1997), os amidos com baixo teor de amilose são mais facilmente danificados, uma vez que a amilose cria um efeito protetor sobre os grânulos, por sua vez, reduzindo o impacto sobre as regiões cristalinas.

A modificação física por extrusão provocou em todos os amidos diminuição dos picos, indicando que toda a área cristalina foi degradada durante a

modificação, devido à temperatura e ao cisalhamento durante o processo. Estes resultados estão coerentes com as observações da morfologia (Figuras 21, 22 e 23) e distribuição de tamanho de grânulos (Figura 24).

Redução na área cristalina também foram observados em amidos modificados por moagem com bolas (MORAES; ALVES; FRANCO, 2013), pois nesse tipo de modificação a estrutura granular é afetada, assim como o que ocorre no processo de extrusão, o qual utiliza altas temperaturas com força de cisalhamento, destruindo a estrutura granular, com a quebra de ligações de hidrogênio, respondendo com diminuição total da área cristalina.

A cristalinidade relativa dos amidos é estimada a partir da razão entre a área cristalina e a área total, sendo assim, para os amidos modificados por extrusão não pode ser obtido esse parâmetro.

Os resultados para a cristalinidade relativa evidenciaram a interferência da modificação por *spray drying* sobre esse parâmetro. A cristalinidade relativa de amidos nativos varia de 15 a 45 % (ZOBEL, 1988).

Fu et al. (2012) também relataram diminuição significativa da área cristalina do amido de milho após modificação por *spray drying*. Os autores observaram aumento na degradação com o aumento da temperatura de pré-gelatinização. Estes resultados explicam a degradação da área cristalina dos amidos, bem como o consequente aumento da área amorfa. Resultados similares foram relatados por outros autores (MORAES; ALVES; FRANCO, 2013; CAVALINI; FRANCO, 2010; HUANG et al., 2007; ANZAI et al., 2011), trabalhando com modificação física de amido.

4.2.4 Morfologia e distribuição de diâmetro de grânulos de amido

As micrografias dos grânulos dos amidos de mandioca, mandioquinha-salsa e batata-doce modificados por *spray drying* e por extrusão, estão apresentadas nas Figuras 21, 22 e 23.

As modificações realizadas pelas duas metodologias provocaram mudanças na morfologia dos grânulos dos amidos estudados. Nas imagens dos grânulos de amidos modificados de mandioca (Figura 21B) e mandioquinha-salsa (Figura 22B) modificados por *spray drying*, observa-se que o tratamento alterou suas formas granulares características apresentando grânulos enrugados, o que é típico de partículas de

macromoléculas produzidas por secagem por pulverização (BERTOLINI; SIANI; GROSSO, 2001; TONON; GROSSO; HUBINGER, 2011), bem como pedaços de grânulos e grumos de grânulos já totalmente gelatinizados.

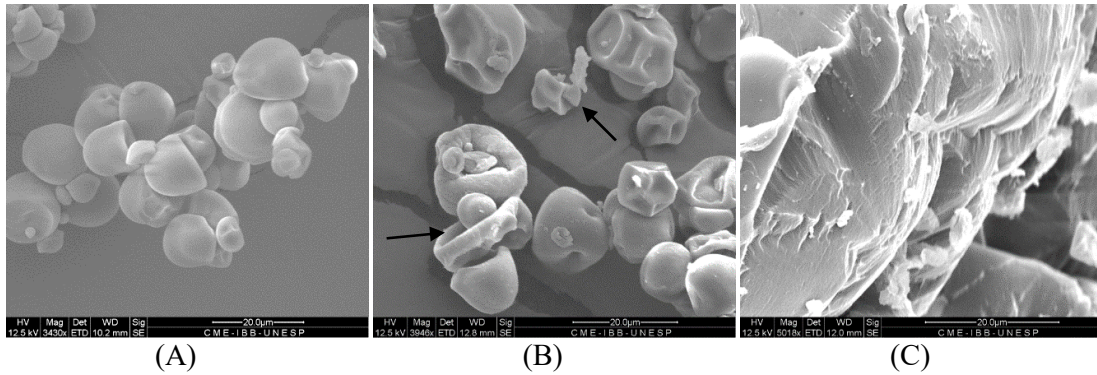


Figura 21. Micrografias dos grânulos de amido de mandioca: nativo (A), modificado por *spray drying* (B) e modificado por extrusão (C) (aumento de 5000x).

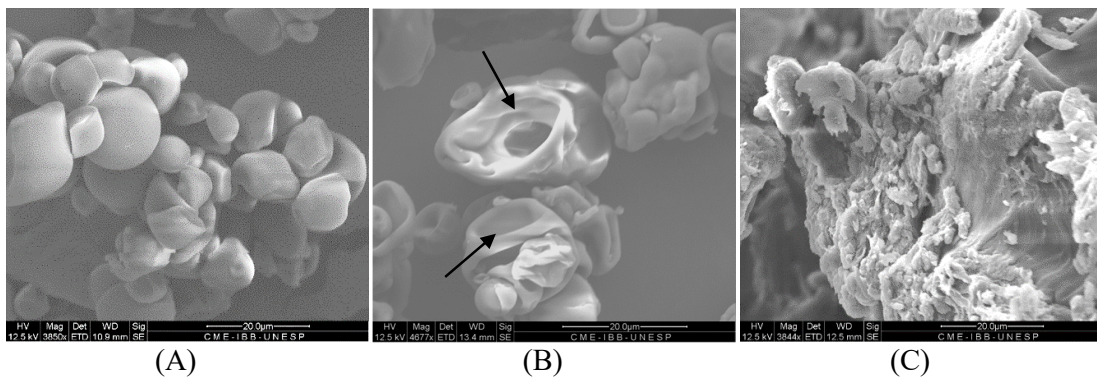


Figura 22. Micrografias dos grânulos de amido de mandioca-salsa: nativo (A), modificado por *spray drying* (B) e modificado por extrusão (C) (aumento de 5000x).

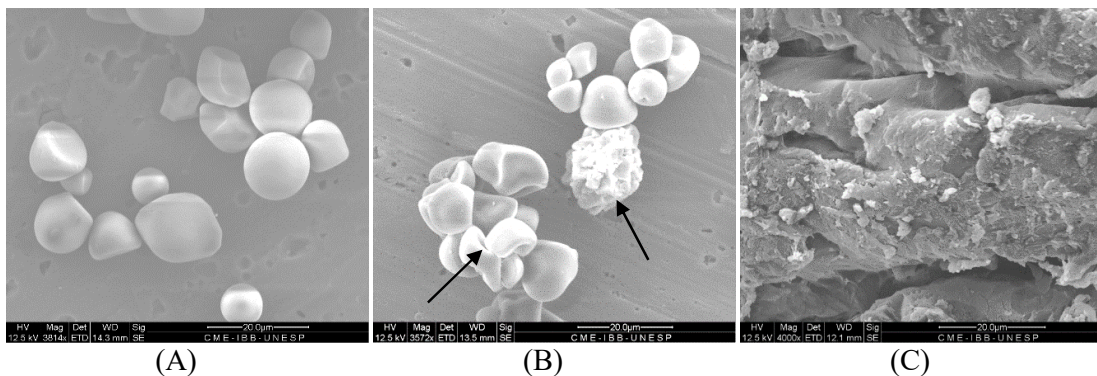


Figura 23. Micrografias dos grânulos de amido de batata-doce: nativo (A), modificado por *spray drying* (B) e modificado por extrusão (C) (aumento de 5000x).

Os grânulos de amido de batata-doce submetido a modificação por *spray drying* apresentam-se sem sua forma circular característica, sendo observada a presença de alguns grânulos já gelatinizados formando grumos (Figura 23B). Porém essas alterações se mostraram menos intensas que as observadas para os amidos de mandioca e mandioquinha-salsa. Tal resultado pode ser devido ao fato que a água não foi capaz de penetrar e apenas a camada mais exterior dos grânulos de amido de batata-doce foram hidratadas, então apenas grânulos hidratados parcialmente foram secos, a água absorvida pelas camadas mais exteriores foi rapidamente vaporizada o que fez a superfície de grânulos se tornar côncava e ligeiramente enrugada.

Entretanto, nos amidos modificados de mandioca e mandioquinha-salsa, os grânulos podem ter absorvido grandes quantidades de água o que permitiu que os intumescessem mais. Houve, principalmente, para o amido de mandioquinha-salsa um início de gelatinização o que aumentou a hidratação e a expansão dos grânulos. Como resultado, a estrutura interna dos grânulos de amido foi desintegrada e os grânulos incharam, consideravelmente. A maior expansão dos grânulos de amido de mandioca e mandioquinha-salsa pode ter levado a uma rápida saída de água na secagem no *spray dryer* levando ao aspecto “murcho” dos grânulos. Resultados semelhantes foram observados por Fu et al. (2012) quando modificaram amido de milho por *spray dring*, em diferentes temperaturas de pré-gelatinização.

Os resultados observados podem ser relacionados com a fragilidade do amido de mandioquinha-salsa e, com menor intensidade do amido de mandioca, devido ao defeito da estrutura cristalina como indicado pelos ombros nos GP 18-21 das distribuições dos comprimentos de cadeias ramificadas de amilopectina desses amidos.

Para o amido de mandioquinha-salsa o defeito na estrutura cristalina resultou em baixa temperatura de gelatinização, com isso a modificação por *spray drying* nesse amido provocou maior gelatinização dos grânulos. Esse resultado também pode ser atribuído devido as temperaturas utilizado no processo e a de gelatinização serem mais próximas para esse amido do que para os demais.

Grande proporção de cadeias curtas e a pequena proporção de cadeias de GP 13-36 podem formar uma estrutura cristalina fraca, que é incapaz de manter os aglomerados em conjunto ou manter a integridade dos grânulos de amido (JANE; ATICHOKUDOMCHAI; SUH, 2004; ROCHA et al., 2011). Tal fato pode estar relacionado com o resultado mais intenso da modificação por *spray drying* nos amidos de mandioca e

mandioquinha-salsa observados por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), e contrário ao observado no amido de batata-doce.

Nas imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura após a modificação por extrusão (Figuras 21C, 22C e 23C), observa-se que não há grânulos de amido evidentes, mostrando que o processo provoca mudanças drásticas na morfologia dos grânulos, formando uma grande massa de amido gelatinizado. Resultados semelhantes foram obtidos por Yan e Zhengbiao et al. (2010) quando avaliaram as mudanças ocorridas no amido de arroz após a secagem por *spray dryer*, *drum dryer* e extrusão, relatando que a maior modificação dos grânulos ocorreu no amido extrusado, e a menor no amido seco por *spray dryer*.

Os diâmetros médios dos grânulos estão apresentados na Tabela 15, sendo que D[4,3] corresponde ao diâmetro médio volumétrico. Os valores de diâmetro médio volumétrico (D[4,3]) pode equivaler à leitura realizada com analisador de tamanho acoplado a microscopia óptica. Não foi realizada a determinação de diâmetro dos amidos modificados por extrusão devido a total fusão dos grânulos.

Tabela 15. Diâmetro médio dos grânulos dos amidos nativos e modificados por *spray drying*.

Amidos	Diâmetro médio (μm)
Mandioca	
Nativo	15,734 \pm 0,320a
<i>Spray drying</i>	14,303 \pm 0,634b
Mandioquinha-salsa	
Nativo	19,462 \pm 0,005a
<i>Spray drying</i>	14,923 \pm 0,774b
Batata-doce	
Nativo	16,487 \pm 0,419a
<i>Spray drying</i>	14,910 \pm 0,385b

Valores seguidos de mesma letra em coluna, para cada amido, não diferem estatisticamente entre si, teste de Tukey ($p < 0,05$).

Os resultados de diâmetro médio não apresentaram diferença estatística significativa entre os amidos modificados por *spray drying*.

A modificação realizada por *spray dryer* causou redução nos diâmetros dos amidos nativos de todas as fontes estudadas (Tabela 15). Segundo Fu et al.

(2012) a diminuição do diâmetro pode ter correlação ao fato de que os amidos permanecem em suspensão com baixa concentração de sólidos o que pode manter a integridade dos grânulos e quando as suspensões foram secas em *spray dryer* a água ligada remanescente nos grânulos de amido é retirada o que faz com que os grânulos se enrugassem levando a diminuição de diâmetro.

Na distribuição de diâmetro de grânulos observou-se redução dos grânulos maiores e aumento de grânulos de diâmetro menor nos amidos modificados das três fontes frente aos respectivos amidos nativos (Figura 24).

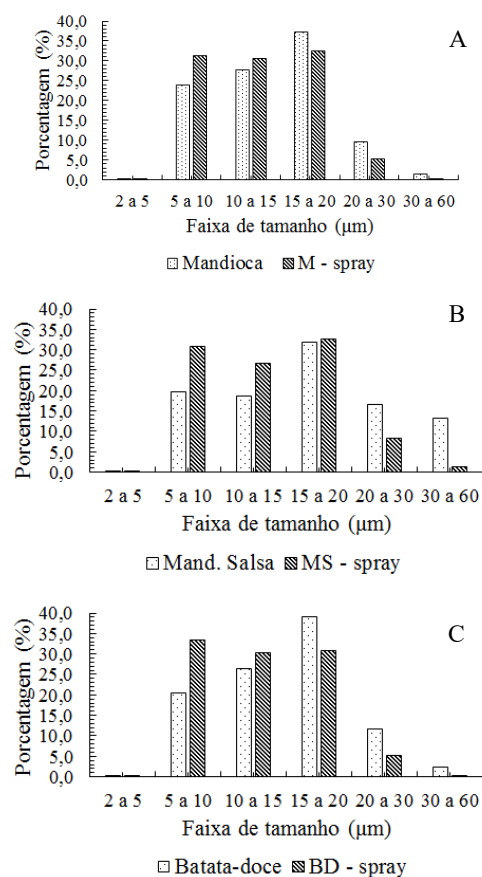


Figura 24. Distribuição de diâmetro de grânulo dos amidos de mandioca (A), mandioquinha-salsa (B) e batata-doce (C) nativos e modificados por *spray drying*.

O amido de mandioquinha-salsa apresentou redução expressiva na frequência de grânulos maiores (20 a 60 µm) e aumento na frequência de grânulos menores (5 a 15 µm) após a modificação por *spray drying*. Os amidos de mandioca e batata-doce

também apresentaram aumento na frequência de grânulos menores após a mesma modificação.

Esses resultados estão relacionados com o aspecto dos grânulos, pois foi avaliada a distribuição em relação ao diâmetro médio dos grânulos. Sendo assim, mesmo com o inchamento durante a etapa de pré-gelatinização, a secagem instantânea, realizada no *spray dryer*, levou a formação de grânulos enrugados, ou seja, com menor área volumétrica, bem como maior solubilidade. Este resultado também pode sugerir que a aplicação da temperatura e agitação sobre os grânulos intactos provocou a quebra dos mesmos, e os fragmentos obtidos foram contabilizados com os grânulos de menor diâmetro.

Liu e Zhao (1990) estudaram o comportamento dos grânulos de amido de batata e milho em excesso de água por meio de aquecimento e relataram que os grânulos de amido perderam sua estrutura nativa e formaram uma rede molecular a 64 °C. Em contraste, Ratnayake e Jackson (2006) relataram que a ruptura completa granular e a formação de uma solução gelatinizada em amido de milho não ocorrem abaixo 70 °C. Eles sugeriram que a temperatura de gelatinização do amido depende da concentração de amido na solução e de sua fonte botânica.

Comparando os tratamentos realizados observou-se que a aplicação de temperatura acima de 70 °C e a força de cisalhamento durante a extrusão levou a ruptura completa dos grânulos das três fontes de amidos estudados, devido à quebra de ligações de hidrogênio com destruição na área cristalina, bem como possível redução da massa molecular dos componentes do amido, além do aumento da viscosidade a temperatura ambiente. O tratamento realizado por *spray drying* provoca uma modificação menos intensa com diminuição na área cristalina e com manutenção da estrutura granular, levando a um maior poder de inchamento e manutenção da viscosidade de pasta e massa molecular da amilopectina.

4.2.5 Poder de inchamento e solubilidade

As determinações do poder de inchamento e solubilidade são realizadas em excesso de água a altas temperaturas, promovendo a quebra de ligações de hidrogênio.

Os resultados de poder de inchamento e solubilidade a 95 °C para os amidos modificados estão apresentados na Tabela 16.

Os amidos provenientes da modificação por *spray drying* mostraram aumento no poder de inchamento e na solubilidade, o que se deve ao enfraquecimento das ligações de hidrogênio, com diminuição das interações entre as moléculas de amilose e amilopectina e entre as moléculas de amilopectina formando uma estrutura menos estável e aumentando a lixiviação das moléculas de amilose, havendo aumento nos espaços para a entrada de mais água nos grânulos (GOMES; DA SILVA RICARDO, 2005).

Tabela 16. Poder de inchamento e de solubilidade a 95 °C dos amidos nativos e modificados.

Amidos	Poder de inchamento (g g ⁻¹)	Solubilidade (%)
Mandioca		
Nativo	40,87±0,97b	28,65±0,79b
<i>Spray drying</i>	49,13±2,46a	45,27±1,39a
Extrusão	5,77±1,33c	19,67±1,87c
Mandioquinha-salsa		
Nativo	32,55±4,88b	1,72±0,20b
<i>Spray drying</i>	154,75±17,13a	72,86±4,42a
Extrusão	3,61±0,60c	3,27±1,55b
Batata-doce		
Nativo	23,87±2,83b	3,21±0,32c
<i>Spray drying</i>	56,65±2,72a	55,97±1,57a
Extrusão	4,70±0,77c	13,76±2,04b

Valores seguidos de mesma letra em coluna, para cada amido, não diferem estatisticamente entre si, teste de Tukey (p<0,05).

A degradação da estrutura granular dos grânulos de amido causada pela modificação por extrusão levou a redução do poder de inchamento. Este resultado pode ser explicado pela aplicação de força, a qual dispersou completamente os componentes do amido e rompendo as ligações moleculares. Devido a isso, o amido apresentou alta viscosidade a frio, confirmando o aumento da solubilidade para o amido de mandioquinha-salsa. Os grânulos foram observados nas micrografias de MEV, na cristalinidade relativa e na propriedade térmica e notou-se que estes perderam sua estrutura granular não havendo mais habilidade de manutenção dos grânulos inchados.

Os parâmetros de diâmetro de partícula e a distribuição de tamanhos dos grânulos também pode ser relacionada aos resultados observados para poder de

inchamento e solubilidade nos tratamentos por *spray drying*. Conforme relatado, houve aumento de grânulos menores após a modificação, aumentando assim a área de absorção dos mesmos, podendo esses absorver maior quantidade de água para seu inchamento e também para a solubilização.

Os resultados mostram que as modificações físicas por *spray drying* e por extrusão, produzem amidos com características particulares, podendo ser utilizados em diferentes aplicações dentro da indústria de alimentos. Por exemplo, produtos com baixa viscosidade final podem ser usados em amidos com alto conteúdo de sólidos, como fórmulas infantis e alimentos para dietas especiais.

4.2.6 Propriedades de pasta

Os resultados da análise das propriedades de pasta dos amidos modificados estão apresentados na Tabela 17 e na Figura 25.

A modificação por *spray drying* mostrou discreto aumento na viscosidade a frio para o amido de mandioca e batata-doce e expressivo aumento para o amido de mandioquinha-salsa.

Tabela 17. Propriedades de pasta dos amidos nativos e modificados.

Amidos	Viscosidade (RVU)				
	A frio	Pico	<i>Breakdown</i>	Final	<i>Setback</i> .
Mandioca					
Nativo	1,17±0,00b	287,48±3,64b	163,11±2,17b	268,33±4,53b	143,97±6,02b
<i>Spray drying</i>	2,37±0,2b	323,11±9,67a	186,78±6,50a	332,76±7,40a	196,43±4,23a
Extrusão	10,97±1,67a	9,81±1,56c	4,96±1,65c	9,83±0,41c	4,98±0,30c
Mandioquinha-salsa					
Nativo	1,33±0,00b	338,58±12,09a	194,71±7,54a	217,42±0,83a	73,54±3,71b
<i>Spray drying</i>	9,31±0,39a	215,70±5,71b	117,44±1,65b	197,92±6,43b	99,66±2,37a
Extrusão	8,67±0,50a	8,05±0,82c	4,16±0,79c	7,49±0,21c	3,60±0,17c
Batata-doce					
Nativo	1,21±0,04b	309,71±0,21b	92,08±1,34b	366,67±5,91b	149,04±7,04b
<i>Spray drying</i>	1,39±0,03b	385,84±15,90a	121,95±4,78a	454,40±26,86a	190,50±15,71a
Extrusão	9,42±1,62a	9,32±1,56c	5,10±1,23c	9,94±1,36c	5,72±0,95c

Breakdown = Pico-Hold; *Setback*, tendência a retrogradação. Valores seguidos de mesma letra em coluna, para cada amido, não diferem estatisticamente entre si, teste de Tukey ($p < 0,05$).

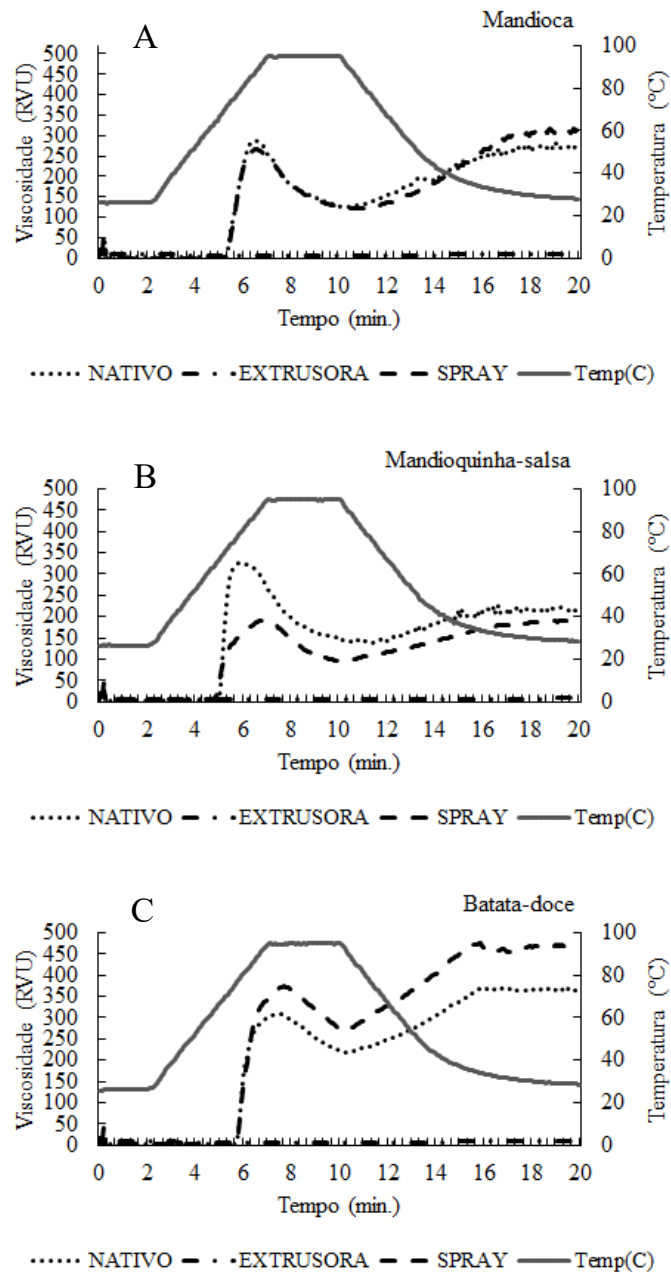


Figura 25. Gráfico de viscosidade dos amidos de mandioca (A), mandioquinha-salsa (B) e batata-doce (C) nativos e modificados.

Na modificação por extrusão o aumento foi semelhante para os amidos das três fontes. O desenvolvimento de viscosidade inicial, resultado da gelatinização parcial do amido, confirmam os resultados obtidos das análises microscópicas e diminuição da área cristalina dos amidos modificados.

O aumento na viscosidade a frio do amido de mandioca-salsa na modificação por *spray drying* levou a menores viscosidades de pico, *breakdown*, final e também menor *setback*, quando comparado ao seu amido nativo. Comportamento inverso foi observado nos amidos de mandioca e batata-doce, obtidos do mesmo processo de modificação.

O atrito provocado durante a extrusão rompeu as ligações de hidrogênio existentes entre as moléculas do grânulo provocando o colapso da ordem cristalina. O amido de mandioca-salsa apresentou maiores alterações em suas propriedades de pasta, reafirmando a maior suscetibilidade desse amido a modificação.

Nos tratamentos por extrusão, a redução na viscosidade foi drástica, já que os grânulos existentes perderam a capacidade de manter sua integridade, o que pode ser observado nas micrografias e na cristalinidade relativas desses amidos. Os grânulos desenvolveram viscosidade a frio, mas a mesma foi mantida durante todo o restante da análise.

Segundo Zhang, Zhao e Xiong (2010) a redução na viscosidade dos amidos de arroz após a extrusão é resultado do menor número de grânulos que ainda estão intactos e apresentam capacidade de inchamento. Resultados semelhantes foram observados em modificação física por moagem com bolas (CAVALLINI; FRANCO, 2010; MORAES; ALVES; FRANCO, 2013) com amido de mandioca e mandioca-salsa.

A capacidade da amilose em se reorganizar durante o resfriamento da pasta formando um gel pode ser mostrado pelo valor de *setback*. Como consequência, os amidos apresentam menor faixa de temperatura e variação de entalpia, mostrando que menos energia será necessária para que os grânulos gelatinizem.

Comparando os dois tratamentos de modificação física dos amidos observa-se que os amidos modificados por extrusão apresentam menor *setback*, formando pastas mais dispersas, com viscosidade baixa. Os amidos modificados por *spray drying*, por outro lado tiveram maior *setback*, formando géis mais firmes. Análise semelhante pode ser feita da viscosidade final, a qual apresenta maiores valores nos amidos modificados por *spray drying*. Esses comparativos mostram que os amidos modificados deste modo podem ter aplicações diferenciadas, pois apresentam características específicas.

4.2.7 Propriedades térmicas

Os resultados obtidos na análise térmica de gelatinização e após a retrogradação dos amidos modificados estão apresentados na Tabela 18 e as curvas de gelatinização são mostradas na Figura 26.

Os amidos modificados por extrusão não apresentaram curva de gelatinização, mostrando ter ocorrido gelatinização total dos amidos, devido à alta temperatura e grande força mecânica aplicada no processo de extrusão. Tal resultado já era esperado, devido a degradação total da área cristalina, indicando que após este tratamento os amidos das três fontes estavam totalmente gelatinizados. Frente a isso não foi possível obter dados de propriedade térmica dos mesmos.

As temperaturas de gelatinização dependem da organização estrutural dos aglomerados de amilopectina. A espessura de cristais, sua estrutura polimórfica e energia livre de superfície afetam, significativamente, a temperatura de fusão dos grânulos de amido (BŁASZCZAK et al., 2007).

Tabela 18. Propriedades térmicas de gelatinização dos amidos nativos e modificados por *spray drying*.

Amidos	T _{inicial} /°C	T _{Pico} /°C	T _{Final} /°C	ΔT/°C	ΔH/J g ⁻¹	GG/%
Mandioca						
Nativo	59,35b	65,57±0,34a	73,74±0,81a	14,39±0,55a	14,251±0,245a	-
<i>Spray drying</i>	62,01a	65,93±0,23a	72,54±0,42a	10,52±0,58b	7,017±0,063b	50,76
Mandioquinha-salsa						
Nativo	57,94±0,16a	61,57±0,19a	64,84±0,30a	6,90±0,17a	15,295±0,432a	-
<i>Spray drying</i>	57,88±0,16a	60,55±0,30b	63,50±0,40b	5,62±0,31b	8,256±0,211b	46,02
Batata-doce						
Nativo	63,83±0,07b	68,94±0,29a	73,50±0,27a	9,93±0,22a	12,460±0,592a	-
<i>Spray drying</i>	64,37±0,22a	68,72±0,45a	73,26±0,44a	8,89±0,23b	10,308±0,058b	17,54

T, temperatura; ΔT= (T_{final}-T_{inicial}); ΔH, variação da entalpia de gelatinização; GG, grau de gelatinização (GG = (1 - (ΔH do amido modificado / ΔH do amido nativo)) x 100). Valores seguidos de mesma letra em coluna, para cada amido, não diferem estatisticamente entre si, teste de Tukey (p<0,05).

Os amidos modificados de mandioca e batata-doce por *spray drying* apresentaram temperaturas iniciais maiores do que os amidos nativos, comportamento diferente do apresentado pelo amido de mandioquinha-salsa, o qual apresentou diferença

entre seu amido nativo na temperatura inicial e de pico de gelatinização. Outros autores também relataram este comportamento para a mandioca (ROCHA et al., 2011; MORAES; ALVES; FRANCO, 2013).

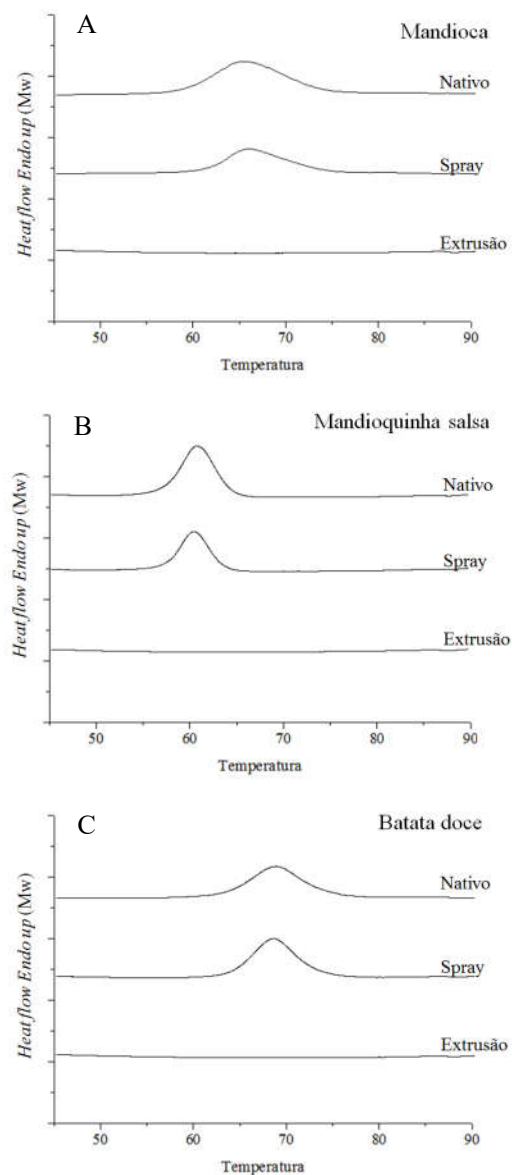


Figura 26. Perfis de gelatinização (DSC) dos amidos nativos e modificados de mandioca (A), mandioquinha-salsa (B) e batata-doce (C).

A variação de temperatura apresentou diferença significativa entre os amidos modificados. Foi observada a diminuição nesse parâmetro após a modificação, contrariando o relatado por Fu et al. (2012) para amido de milho.

Após a modificação ocorreu para todos os amidos redução significativa da energia requerida para o processo de gelatinização com a modificação física aplicada.

A variação da entalpia de gelatinização do amido (ΔH) é atribuída à desordem cristalina da amilopectina (TESTER; MORRISON, 1990). Verificando os resultados obtidos na difração de Raios X dos amidos pode ser observado que o grau de cristalinidade diminuiu após o processo de modificação. Como resultado, a variação de entalpia do amido modificado por *spray drying* é inferior à do amido nativo.

O amido modificado por *spray drying* de batata-doce apresentou a maior variação de entalpia (ΔH). E esses resultados, assim como os de cristalinidade e microscopia, correlacionam-se e podem responder às menores mudanças ocorridas no amido de batata-doce. O que também pode ser evidenciado no seu grau de gelatinização, 17,54 %, bastante abaixo dos amidos de mandioca, 50,76 %, e de mandioquinha-salsa, 46,02 %.

Amidos de mandioquinha-salsa são classificados como amidos com padrão de difração tipo B, ou amidos que contêm altas proporções de cadeias ramificadas longas de amilopectina ($GP \geq 37$) (MWETA et al, 2010. ROCHA et al, 2011.). Por outro lado, o amido de batata-doce é classificado como do tipo A ou C_a, contendo mais cadeias curtas (GP 6-12) (ZHU; WANG, 2014), assim como o amido de mandioca (ZHU, 2015).

Os resultados obtidos na análise térmica dos amidos nativos e modificados retrogradados estão apresentados na Tabela 19.

O amido gelatinizado e a água sofrem interações moleculares por ligações de hidrogênio após o resfriamento, essa reassociação das cadeias da amilopectina do amido resulta na reordenação do sistema e recristalização parcial das moléculas com as moléculas de amilose lixiviadas do grânulo. A reassociação da amilose é em grande parte responsável pelo endurecimento inicial do gel, enquanto a longo prazo a gelificação e a retrogradação são principalmente determinados pela recristalização da amilopectina (HOOVER, 1995; SRICHUWONG et al., 2005). Os amidos quando armazenados durante longos períodos, 7, 14 ou 21 dias, após sua gelatinização, sofre a reorganização, conhecida como retrogradação (SRICHUWONG et al., 2005).

O amido de mandioca modificado por *spray drying* mostrou comportamento semelhante ao seu amido nativo, enquanto o amido de mandioquinha-salsa apresentou temperaturas de gelatinização mais altas, após a retrogradação. O amido de batata-doce após a retrogradação apresentou temperaturas mais baixas do que seu amido

nativo. Todos os amidos apresentaram maiores variação de entalpia que os seus amidos nativos correspondentes, resultando em maior grau de retrogradação.

Tabela 19. Propriedades térmicas dos amidos nativos e modificados após a retrogradação.

Amidos	T _{inicial} /°C	T _{Pico} /°C	T _{Final} /°C	ΔT/°C	ΔHr/J g ⁻¹	%R
Mandioca						
Nativo	37,32±0,33b	48,23±0,19b	56,16±0,26a	18,84±0,82a	5,370±0,10b	37,68±0,73b
<i>Spray drying</i>	37,61±0,32b	47,52±0,34b	56,53±0,43a	18,92±0,19a	6,438±0,24a	45,17±1,69a
Extrusão	43,24±0,75a	52,51±0,79a	56,74±0,48a	13,50±1,04b	0,916±0,21c	6,43±1,45c
Mandioquinha-salsa						
Nativo	39,79±0,81a	54,31±0,00ab	61,15±0,01b	21,09±0,94a	2,856±0,26b	18,97±2,40c
<i>Spray drying</i>	40,64±1,63a	55,37±1,10a	62,18±0,35a	21,54±1,28a	4,454±0,15a	29,12±0,97a
Extrusão	39,67±1,87a	53,13±0,17b	61,26±0,39b	21,59±1,49a	3,840±0,47a	25,11±3,05b
Batata-doce						
Nativo	43,40±0,47a	55,03±0,98a	63,85±0,53a	20,45±0,65b	5,843±0,21c	46,74±1,67c
<i>Spray drying</i>	39,78±0,27b	52,55±1,46a	63,84±1,38a	24,06±1,52a	7,365±0,03b	58,36±0,65b
Extrusão	40,11±0,36a	52,24±1,41a	63,58±0,38a	23,47±0,02a	8,111±0,33a	65,10±2,65a

T, temperatura; ΔT= (T_{final}-T_{inicial}); ΔH, variação da entalpia de gelatinização; %R, porcentagem de retrogradação (%R= ΔH do amido modificado retrogradado / ΔH do amido nativo x 100). Valores seguidos de mesma letra em coluna, para cada amido, não diferem estatisticamente entre si, teste de Tukey (p<0,05).

Na modificação por extrusão o amido de mandioca apresentou comportamento diferente do apresentado por seu amido nativo, principalmente pela baixa variação de temperatura e entalpia. Por outro lado, os amidos de mandioquinha- salsa e batata-doce, não apresentaram mudanças após a modificação.

Para os amidos de batata-doce e mandioquinha-salsa houve pequena diminuição na temperatura inicial após a retrogradação dos amidos modificados por extrusão em relação ao amido nativo correspondente. O amido de mandioca apresentou aumento da temperatura inicial e de pico de gelatinização após essa mesma modificação, enquanto que para a variação de temperatura mostrou grande redução.

O grau de retrogradação mostrou que os amidos de mandioquinha-salsa e batata-doce apresentaram os maiores valores. Esse parâmetro está diretamente relacionado ao grau de reassociação das cadeias ramificadas muito longas da amilopectina, e inversamente relacionada à fração de cadeias ramificadas curtas com GP 6-12 (JANE et al., 1999; SINGH et al. 2003).

Os resultados obtidos mostraram que os amidos de mandioca e mandioquinha-salsa sofreram maiores mudanças pelo processo de modificação por *spray dryer*, sugerindo que os tratamentos realizados com temperaturas mais próximas da temperatura de gelatinização, (temperatura de pico na análise de propriedade térmica) resultam em maiores modificações no amido, como mudanças na morfologia dos grânulos, diminuição da cristalinidade relativa, entalpia de gelatinização e aumento na retrogradação.

4.3 Resultados do Experimento 2: modificação física por *spray drying*

4.3.1 Ensaio 1: amido de mandioca

4.3.1.1 Cristalinidade relativa

Os valores de cristalinidade relativa ficaram entre 21,60 a 34,85 %. A análise dos coeficientes de regressão para cristalinidade relativa mostrou efeito linear negativo da temperatura de aquecimento (Tabela 20).

Quando o amido é aquecido em excesso de água, da transição a estrutura ordenada para desordenada, não é um processo rápido/súbito ou que ocorre dentro de uma faixa estreita de temperatura (FU et al., 2012). Durante a primeira parte da fase de transição, a água absorvida pelo grânulo de amido aumenta a mobilidade dos polímeros de amido (RATNAYAKE; JACKSON, 2006). Ao continuar o aquecimento, o amido se torna mais móvel, reduz ou perde suas interações intermoleculares o que induz a desintegração da estrutura ordenada.

Quando o amido gelatinizado é seco por um processo muito rápido, como *spray dryer*, em que o tempo de secagem é mais curto do que o tempo necessário para a cristalização, então partículas ou grânulos com poucos cristais são obtidos (FU et al., 2012). Devido a estas razões, o efeito da modificação sobre a cristalinidade relativa foi a diminuição progressiva, mostrando que os tratamentos realizados diminuíram, significativamente, a fração cristalina do grânulo do amido, podendo-se levar a formação de géis necessitando de menor quantidade de energia e temperaturas mais baixas de gelatinização. Como pode ser observado na Figura 27, houve redução da cristalinidade relativa conforme o aumento da temperatura de aquecimento.

Tabela 20. Coeficientes de regressão dos modelos ajustados das variáveis de índice de cristalinidade do Ensaio 1.

Parâmetros	Cristalinidade relativa (%)
Média	26,789
T	-1,476**
C	ns
T x T	ns
C x C	ns
T x C	ns
R ²	0,9012
Pr > F	0,0149
Valor F	9,13

T: temperatura de pré-gelatinização (aquecimento); C: concentração da suspensão de amido.
 *p<0,05; ** p< 0,01; *** p<0,001; ns = não significativo.

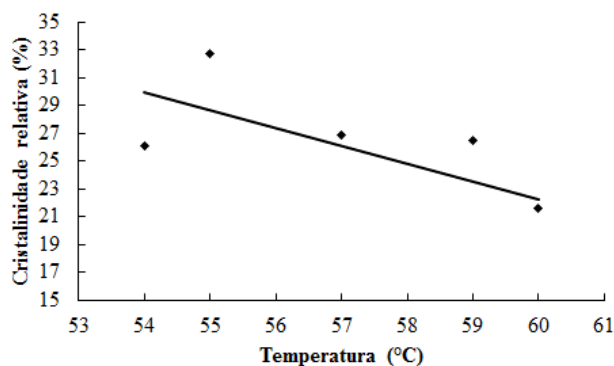


Figura 27. Efeito das condições da modificação do amido de mandioca por *spray drying* sobre o índice de cristalinidade relativa.

Resultados semelhantes aos obtidos no presente trabalho foram citados por Fu et al. (2012) a partir de modificação semelhante com amido de milho e Moraes, Alves e Franco (2013) com moinho de bolas com amido de mandioca e mandioquinha-salsa. Ambos os trabalhos citados relataram perda da cristalinidade dos amidos, resultando em modificações nas propriedades de pasta e térmicas, como a redução da viscosidade e da variação de entalpia, respectivamente.

4.3.1.2 Microscopia óptica e sob luz polarizada

As imagens do tratamento central e dos tratamentos axiais dos amidos de mandioca modificados por *spray drying* seguindo o planejamento experimental são mostradas na Figura 28.

Microscópio de luz polarizada, adicionalmente, ilumina as amostras com luz polarizada e, isto permite a visualização da ruptura da estrutura semicristalina de grânulos de amido durante a gelatinização visto pela sua perda de birrefringência e desaparecimento da cruz malta (JANE et al., 1986; BRYANT; HAMAKER, 1997; HUG-ITEN et al., 1999; BAKS et al. 2007).

Nas imagens pode-se observar que o tratamento 6 apresenta poucos grânulos intactos e vários pedaços de grânulos, bem como grânulos inteiramente gelatinizados, o que é visível na imagem com luz polarizada, em que não se pode observar a cruz de malta nesses grânulos.

Nas imagens do tratamento 9 também foram observadas aberturas na cruz de malta, o que acontece devido ao início da gelatinização do amido, pois a mesma acontece primeiramente no hilo dos grânulos de amido.

No tratamento 5, nas imagens com luz polarizada a cruz de malta pode ser observada, na maioria dos grânulos, bem definida, revelando leve modificação do amido a partir dos parâmetros utilizados nesse tratamento.

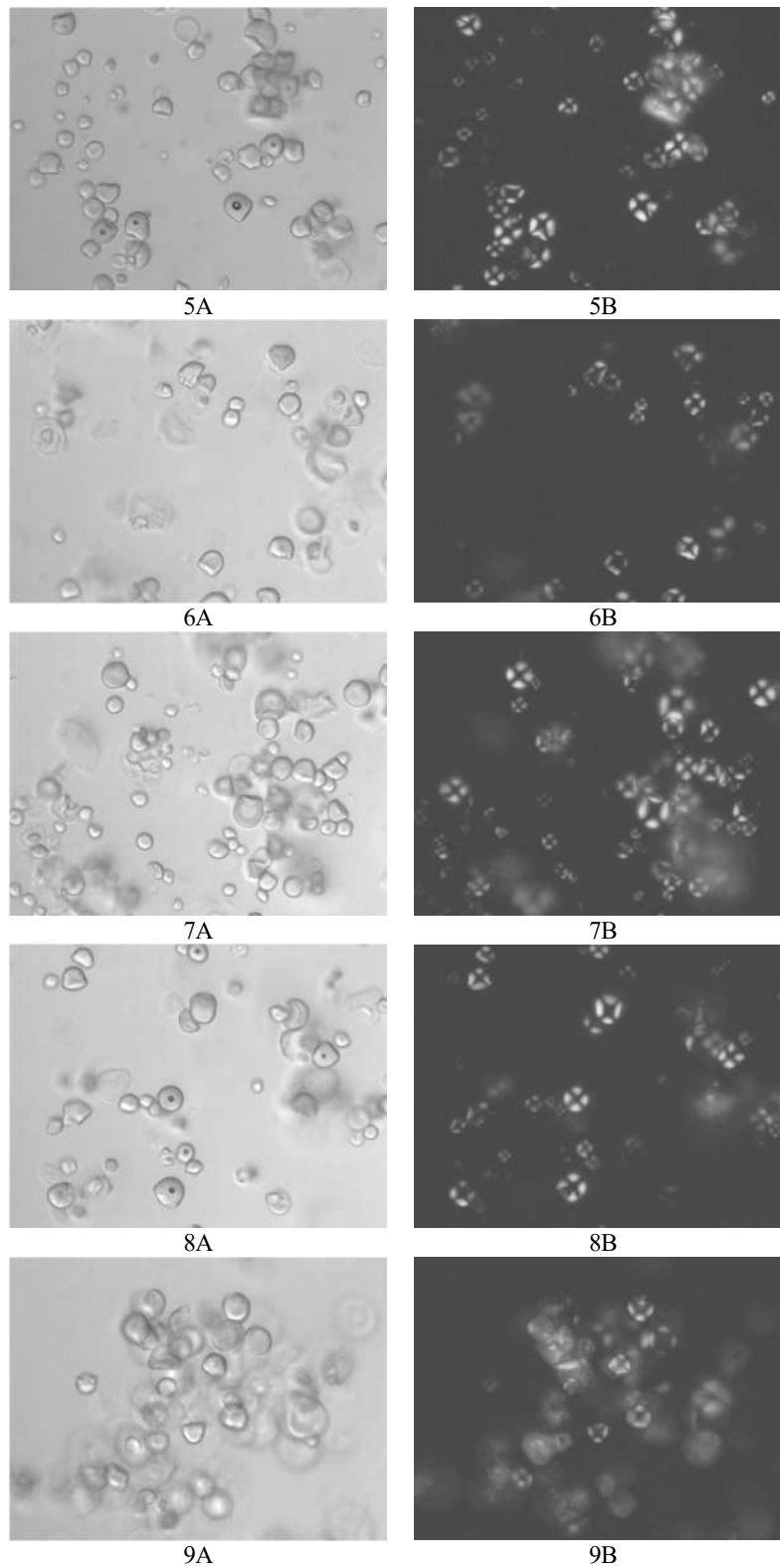


Figura 28. Efeito das condições da modificação do amido de mandioca por *spray drying* sobre a morfologia dos grânulos por microscopia óptica e sob luz polarizada, respectivamente A e B.

*Tratamentos axiais e central do planejamento experimental, respectivamente, 5, 6, 7, 8 e 9.

4.3.1.3 Diâmetro médio dos grânulos

Os valores de diâmetro médio variaram de 13,457 a 17,093 μm . A análise de coeficiente de regressão para diâmetro médio apresentou efeito linear para temperatura de aquecimento (Tabela 21), mostrando que o aumento da temperatura tem como consequência o aumento do diâmetro médio dos grânulos (Figura 29).

Tabela 21. Coeficientes de regressão dos modelos ajustados das variáveis de distribuição de diâmetro de grânulos do Ensaio 1.

Parâmetros	Diâmetro médio (μm)
Média	14,303
T	0,795*
C	ns
T x T	ns
C x C	ns
T x C	ns
R^2	0,6438
Pr > F	0,2658
Valor F	1,81

T: temperatura de pré-gelatinização (aquecimento); C: concentração da suspensão de amido.
* $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$; ns, não significativo.

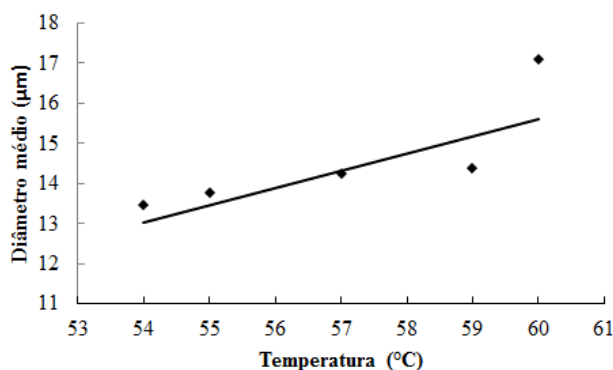


Figura 29. Efeito das condições da modificação do amido de mandioca por *spray drying* sobre a distribuição de diâmetro de grânulos dos amidos.

O aumento do diâmetro pode ter correlação ao fato de que os amidos permanecem em suspensão com baixa concentração de sólidos o que pode ajudar no poder

de inchamento dos mesmos, não havendo atrito entre eles evitando a quebra por ação mecânica. Então, quando as suspensões foram secas em *spray dryer* a água ligada remanescente nos grânulos de amido é retirada, mantendo a integridade dos grânulos (FU et al., 2012).

Esse comportamento indica que as temperaturas utilizadas nos tratamentos não causaram que os grânulos chegassem a total gelatinização, mantendo a estrutura granular.

4.3.1.4 Poder de inchamento e solubilidade

Os resultados obtidos da análise de regressão para poder de inchamento e solubilidade são mostrados na Tabela 22 e os gráficos obtidos expostos na Figura 30.

Os valores de poder de inchamento variaram entre 48,46 a 83,52 g g⁻¹ e a solubilidade variaram entre 45,18 a 71,88 %. A análise de regressão do poder de inchamento não mostrou efeito significativo dos parâmetros da modificação. Enquanto a solubilidade apresentou efeito quadrático da temperatura e de concentração.

Tabela 22. Coeficientes de regressão do modelo ajustado de poder de inchamento e de solubilidade.

Parâmetros	Poder de inchamento	Solubilidade
Média	50,1	46,03
T	ns	ns
C	ns	ns
T x T	ns	9,09*
C x C	ns	5,54*
T x C	ns	ns
R ²	0,5243	0,7532
Pr > F	0,4588	0,1230
Valor F	1,10	3,05

T: temperatura de pré-gelatinização (aquecimento); C: concentração da suspensão de amido.

*p<0,05; ** p< 0,01; *** p<0,001; ns = não significativo.

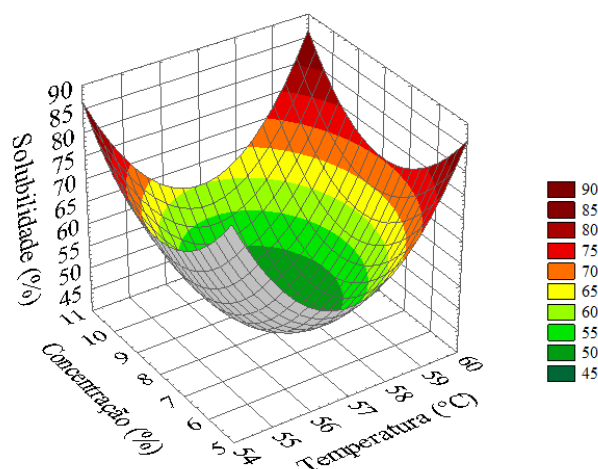


Figura 30. Efeito das condições da modificação do amido de mandioca por *spray drying* sobre a solubilidade.

Os amidos modificados nas condições intermediárias de temperatura e concentração, dentro da variação utilizada no presente trabalho, apresentam menor solubilidade.

4.3.1.5 Propriedade de pasta

Os resultados obtidos da análise de regressão para as propriedades de pasta estão expostos na Tabela 23. Os gráficos obtidos da análise dos coeficientes de regressão são mostrados na Figura 31.

Os resultados obtidos para as propriedades de pasta mostraram variação de 0,46 a 12,04 RVU para viscosidade inicial a frio. A análise dos coeficientes de regressão mostra ter ocorrido efeitos lineares e quadráticos da temperatura e concentração sobre este parâmetro, bem como, da interação dos fatores.

A superfície de resposta traçada a partir do modelo de regressão para a viscosidade inicial a frio mostra que nas condições de alta temperatura e baixa concentração são obtidos os menores valores de viscosidade inicial a frio (Figura 31A). Menores valores de concentração de amido na solução resultam em menor contato entre os grânulos de amido e a maior absorção de água, com consequência do maior enfraquecimento das ligações permitindo maior modificação dos grânulos.

Tabela 23. Coeficientes de regressão dos modelos ajustados das variáveis de propriedade de pasta do Ensaio 1.

Parâmetros	Viscosidade (RVU)				
	A frio	Pico	<i>Breakdown</i>	Final	<i>Setback</i>
Média	2,37	323,11	186,78	332,76	194,554
T	3,20*	-82,64***	-58,20***	-37,66***	-13,216**
C	-2,46*	ns	ns	14,22**	8,627**
T x T	1,11	-45,02**	-33,31**	-16,35**	ns
C x C	1,74*	ns	ns	ns	ns
T x C	-1,85**	ns	ns	12,78*	ns
R ²	0,988	0,965	0,960	0,973	0,930
Pr > F	<0,001	0,0012	0,0017	0,0007	0,0067
Valor F	82,46	27,27	24,05	35,50	13,16

T: temperatura de pré-gelatinização (aquecimento); C: concentração da suspensão de amido.

*p<0,05; ** p< 0,01; *** p<0,001; ns = não significativo.

A viscosidade de pico e a *breakdown* variaram, respectivamente, entre 100,10 a 352,74 RVU e 24,12 a 205,53 RVU. Para estas propriedades a análise de regressão mostrou efeitos linear e quadrático negativos da temperatura. O aumento da temperatura inicial foi seguido de intensa redução da viscosidade, resultado do enfraquecimento das ligações remanescente, as quais permitem o rompimento dos grânulos, provoca a redução da viscosidade (Figura 31B e 31C).

A viscosidade de pico ocorre após o início do aquecimento e antes do início do resfriamento da suspensão, e durante esse ciclo de aquecimento ocorre o intumescimento e a gelatinização dos grânulos de amido. A *breakdown* permite avaliar a estabilidade do produto em altas temperaturas sob agitação mecânica e está diretamente relacionada com o pico de viscosidade (LEONEL; CEREDA, 2002).

Os valores da viscosidade final variaram entre 240,41 a 363,48 RVU. A análise de coeficiente de regressão para a viscosidade final mostrou efeito linear positivo da concentração e efeitos linear e quadrático negativos da temperatura, bem como, efeito da interação entre esses fatores. A superfície traçada a partir do modelo ajustado obtido mostra que nas condições de baixa concentração e altas temperatura são obtidos amidos modificados com menor viscosidade final.

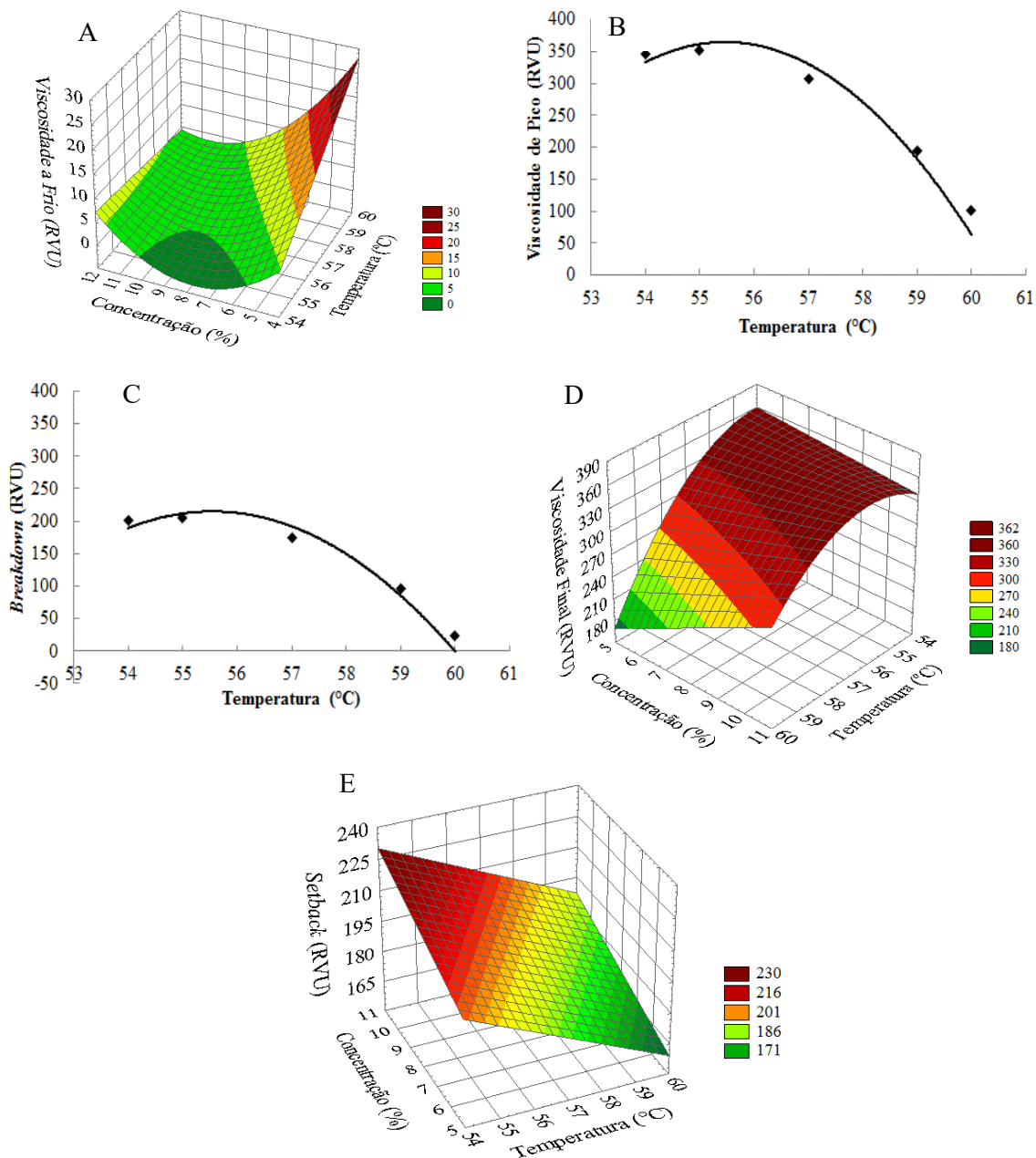


Figura 31. Efeito das condições da modificação do amido de mandioca por *spray drying* sobre as variáveis de propriedade de pasta, RVA.

A viscosidade final está diretamente relacionada com o nível de degradação sofrido pelo grânulo de amido, pois quando a estrutura do grânulo é destruída, ele perde sua capacidade de inchar quando aquecido em água e, conseqüentemente, apresenta baixo pico de viscosidade. Os tratamentos realizados com temperaturas altas e concentrações de baixa a média foram os que se destacaram com viscosidade inicial mais

alta e de pico e *breakdown* mais baixos, mostrando que houve maior degradação do amido, resultados podem se correlacionar com a redução da cristalinidade e aumento do diâmetro médio do grânulo (Figura 31D).

O *setback* variou de 162,91 a 216,28 RVU, esse parâmetro depende das modificações que ocorreram nas estruturas do grânulo e das moléculas. A análise dos dados evidenciou ter ocorrido efeitos linear negativo da temperatura e linear positivo da concentração sobre esta propriedade de pasta. Assim, ocorreu menor *setback* do amido com aplicação de temperatura mais altas e concentrações mais baixas. Com esses parâmetros parte dos grânulos intumescem e não conseguem manter a integridade estrutural, levando a diminuição da viscosidade, produzindo assim géis menos viscosos (Figura 31E).

A estrutura do grânulo torna-se frágil e grânulos maiores podem se desintegrar quando o aquecimento atinge temperaturas extremas (FU et al., 2012). De acordo com a literatura citada, no presente estudo os grânulos de amidos modificados com temperaturas mais altas ficam no limite de romper-se, bem como, se apresentou com alguns grânulos já rompidos. O rompimento, ou gelatinização parcial, resulta no aumento do diâmetro de grânulo e aumento na viscosidade inicial a frio, diminuição da cristalinidade e viscosidade final e baixa tendência a retrogradação.

Resultados semelhantes foram obtidos com amido de mandioca e mandioquinha-salsa modificados com moinho de bolas a partir de 8 h de moagem (MORAES; ALVES; FRANCO, 2013). Quanto mais gelatinizado estiver o amido, maior será a viscosidade a frio da pasta de amido.

As mudanças que ocorrem nos grânulos de amido durante a gelatinização e a retrogradação são os principais determinantes do comportamento de pasta, as quais são medidas, principalmente, pelas mudanças de viscosidade durante o aquecimento e resfriamento das suspensões de amido (LUSTOSA et al., 2009). Os estudos das mudanças ocorridas durante o aquecimento com aplicação de força são de grande importância na indústria, devido a aplicação em processos indústrias desses amidos em diversos alimentos.

4.3.1.6 Propriedades térmicas

Os resultados obtidos da análise de regressão para as propriedades térmicas de gelatinização estão expostos na Tabela 24. Os gráficos obtidos da análise dos coeficientes de regressão são mostrados na Figura 32.

Tabela 24. Coeficientes de regressão dos modelos ajustados das variáveis de propriedade de gelatinização do Ensaio 1.

Parâmetros	T _{inicial} /°C	T _{Pico} /°C	T _{Final} /°C	ΔT/°C	ΔH/J g ⁻¹	GG/%
Média	62,013	65,933	72,540	10,424	7,017	50,766
T	1,127***	0,839***	ns	-1,226**	-1,234*	8,657*
C	ns	ns	ns	ns	ns	ns
T x T	ns	ns	ns	ns	ns	ns
C x C	ns	ns	ns	ns	ns	ns
T x C	ns	ns	ns	ns	ns	ns
R ²	0,879	0,939	0,433	0,757	0,682	0,682
Pr > F	0,024	0,005	0,613	0,119	0,212	0,211
Valor F	7,28	15,44	0,76	3,11	2,14	2,14

T, temperatura; ΔT= (T_{final}-T_{inicial}); ΔH, variação da entalpia de gelatinização; GG, grau de gelatinização; T: temperatura de pré-gelatinização (aquecimento); C: concentração da suspensão de amido.

*p<0,05; ** p< 0,01; *** p<0,001; ns = não significativo.

A temperatura de fusão, gelatinização, dos grânulos de amido depende da organização estrutural dos aglomerados de amilopectina (FU et al., 2012) e também da espessura de cristais, da sua estrutura polimórfica e da energia livre (ΔH) de superfície (BŁASZCZAK et al., 2007).

Os valores de temperatura inicial e de pico variaram, respectivamente, entre 58,99 a 63,25 °C e 64,49 a 67,35 °C. As análises de coeficientes de regressão para esses parâmetros mostraram efeitos lineares da temperatura (Figura 32A e 32B). Quando se aumenta a temperatura de aquecimento as temperaturas iniciais e de pico também aumentam.

Os valores de temperatura final e variação de temperatura variaram entre 71,93 a 73,69 °C e 9,78 a 14,70 °C. A análise de regressão não mostrou efeito para a temperatura final, entretanto para variação da temperatura a análise de regressão mostrou efeito linear negativo para a temperatura (Figura 32C). O aumento das temperaturas iniciais e de pico combinado a não variação da temperatura final resultou em uma menor variação de temperatura, tal fato pode ter ocorrido devido uma maior homogeneidade entre os grânulos.

A variação de entalpia e o grau de gelatinização variaram entre e 5,517 a 11,878 J g⁻¹ e 16,66 a 61,29 %. A análise de regressão para a variação da entalpia apresentou efeito linear negativo para temperatura, já para o grau de gelatinização o efeito

foi linear positivo (Figura 32D e 32E). Temperaturas mais altas de aquecimento levam a variação da entalpia mais baixas e, conseqüentemente, maior grau de gelatinização.

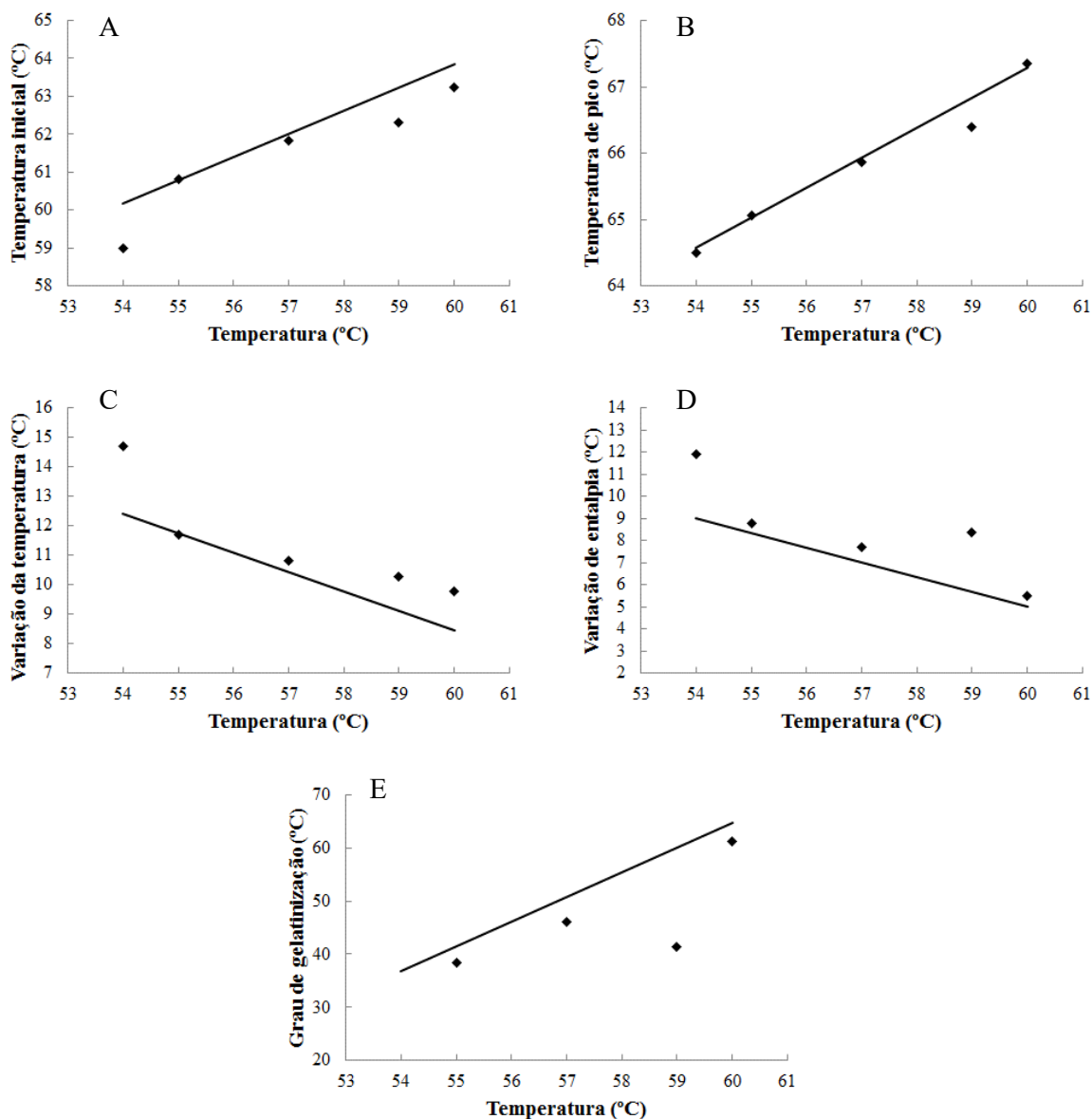


Figura 32. Efeito das condições da modificação do amido de mandioca por *spray drying* sobre as variáveis de propriedade térmica, DSC.

O aumento das temperaturas iniciais e de pico, com redução na variação de temperatura e conseqüente homogeneidade e reorganização da estrutura cristalina, bem como a redução da cristalinidade, resultou em diminuição da energia necessária para a transição vítrea dos grânulos de amido. Tal fato pode ser explicado pela

maior modificação sofrida pelo grânulo de amido a altas temperaturas, tornando sua estrutura mais frágil, diminuindo a cristalinidade relativa, a viscosidade inicial a frio e a tendência a retrogradação.

Neste estudo, a temperatura de fusão do amido de mandioca pré-gelatinizado foi maior do que a de amido de mandioca nativo. Observações semelhantes foram relatadas por Laovachirasuwan et al. (2010) e Fu et al. (2012). Estes autores sugeriram que o aumento da temperatura de fusão pode ser devido à estrutura molecular coloidal dos grânulos de amido, do comprimento da cadeia de amilopectina e reordenação da estrutura cristalina após hidrólise.

Grânulos de amidos quando aquecidos em excesso de água a temperaturas acima da temperatura de gelatinização, sofrem inchaço irreversível resultando na lixiviação de amilose para a solução. A interação molecular (principalmente, entre ligações de hidrogênio e cadeias de amido) que ocorrem depois do resfriamento são chamadas de retrogradação (HOOVER, 2001).

Os resultados obtidos da análise de regressão para as propriedades térmicas de retrogradação estão expostos na Tabela 25. Os gráficos obtidos da análise dos coeficientes de regressão são mostrados na Figura 33.

Tabela 25. Coeficientes de regressão dos modelos ajustados das variáveis de propriedades térmicas de retrogradação do Ensaio 1.

Parâmetros	T _{inicial} /°C	T _{Pico} /°C	T _{Final} /°C	ΔT/°C	ΔHr/J g ⁻¹	R/%
Média	37,613	47,520	56,533	18,92	6,437	45,17
T	ns	-0,6658*	ns	ns	ns	ns
C	ns	ns	ns	ns	ns	ns
T x T	ns	-0,723*	-0,680**	ns	ns	ns
C x C	ns	ns	ns	ns	ns	ns
T x C	ns	ns	ns	ns	ns	ns
R ²	0,507	0,723	0,8022	0,409	0,554	0,555
Pr > F	0,488	0,158	0,075	0,652	0,408	0,408
Valor F	1,03	2,61	4,06	0,69	1,24	1,25

T, temperatura, ΔT, (T_p-T₀); ΔHr, entalpia de retrogradação; %R, porcentagem de retrogradação; T: temperatura de pré-gelatinização (aquecimento); C: concentração da suspensão de amido.
*p<0,05; ** p< 0,01; *** p<0,001; ns = não significativo.

As temperaturas iniciais de retrogradação variaram entre 36,11 a 38,88 °C, e a análise de coeficientes de regressão não mostrou efeito significativo para nenhum parâmetro.

As temperaturas de pico variaram entre 45,66 a 48,56 °C. A análise de coeficiente de regressão para a temperatura de pico de retrogradação mostrou efeito linear e quadrático negativo para temperatura de aquecimento (Figura 33A), mostrando que o menor valor de temperatura de pico de retrogradação pode ser obtida em temperaturas mais altas.

Os valores de temperatura final de retrogradação variaram entre 55,05 a 57,02 °C. A análise de regressão para a temperatura final mostrou efeito quadrático para temperatura (Figura 33B). O amido modificado com temperaturas medianas, referentes as utilizadas no presente trabalho, responde com maior valor de temperatura final.

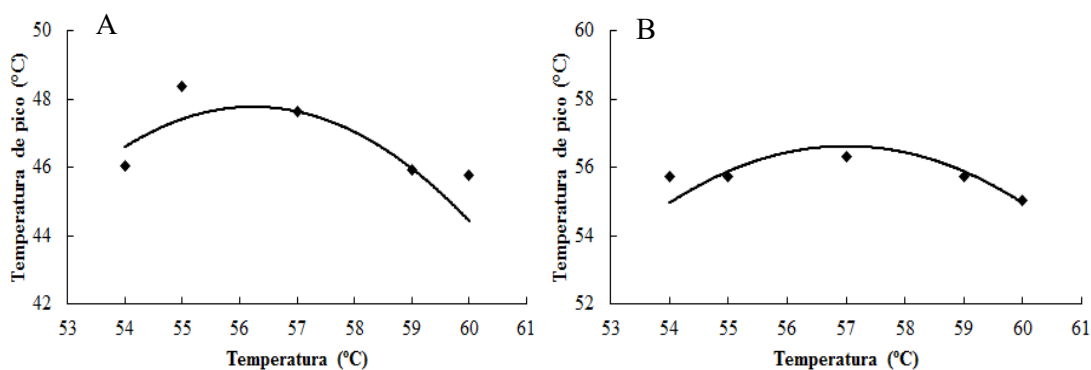


Figura 33. Efeito das condições da modificação do amido de mandioca por *spray drying* sobre as variáveis de propriedade térmica, DSC.

A variação da temperatura de retrogradação, variação da entalpia de retrogradação e taxa de retrogradação variaram, respectivamente, entre 16,74 a 19,52 °C, 4,821 a 6,677 J g⁻¹ e 53,78 a 98,14 %. As análises de regressão para esses parâmetros não apresentaram efeito significativo no processo de modificação.

Os resultados de propriedade térmica de retrogradação para a temperatura de pico e final já eram esperados, devido à forte tendência de formação de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas das moléculas adjacentes do amido. Essa reorganização forma-se em menor ordenamento após a gelatinização e deste modo menos energia é necessária para fundir os cristais (KARIM; NORZIAH; SEOW, 2000), conseqüentemente, menor temperatura de gelatinização.

Amidos com as características encontradas no presente trabalho são importantes para a aplicação na indústria de alimentos em produtos com necessidade de géis leves com baixa tendência a retrogradação, baixa tendência a sinérese, e também rápido preparo rápido e alta solubilidade, como iogurtes, *flans*, molhos, *noodles*, sopas, entre outros produtos instantâneos.

Em relação as condições estudadas no presente trabalho, amidos de mandioca pré-gelatinizados com as melhores características, tais como menor tendência a retrogradação, maior solubilidade a frio, menor variação de entalpia, são obtidos nas condições de alta temperatura (60 °C) e baixa concentração (5 %).

4.3.2 Ensaio 2: amido de batata-doce

4.3.2.1 Cristalinidade relativa

Os valores de cristalinidade relativa ficaram entre 19,02 e 22,96 %. A análise dos coeficientes de regressão mostrou efeito quadrático da temperatura e da concentração sobre a cristalinidade relativa (Tabela 26). Quando o amido é submetido a tratamentos com temperatura e concentração intermediárias, referentes as utilizadas na modificação, obtêm-se amidos com maiores valores de cristalinidade (Figura 34).

Tabela 26. Coeficientes de regressão do modelo ajustado da cristalinidade relativa.

Parâmetros	Cristalinidade relativa (%)
Média	22,54
T	ns
C	ns
T x T	-1,40***
C x C	-1,34***
T x C	ns
R ²	0,954
Pr > F	0,0024
Valor F	20,56

T: temperatura de pré-gelatinização (aquecimento); C: concentração da suspensão de amido.
*p<0,05; ** p< 0,01; *** p<0,001; ns = não significativo.

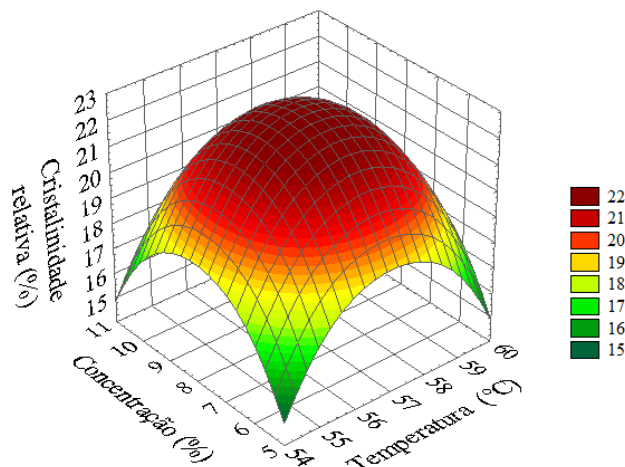


Figura 34. Efeito das condições da modificação do amido de batata-doce por *spray drying* sobre a cristalinidade relativa.

Segundo Fu et al. (2012), quando o amido gelatinizado é seco por um processo muito rápido, como *spray dryer*, em que o tempo de secagem é mais curto do que o tempo necessário para a cristalização, então são obtidos grânulos com poucos cristais. Devido a estas razões, o efeito da modificação sobre a cristalinidade relativa foi a diminuição progressiva, mostrando que os tratamentos realizados diminuíram significativamente a fração cristalina do grânulo do amido, podendo-se levar a formação de géis necessitando de menor quantidade de calor e em temperaturas mais baixas.

Resultados diferentes dos obtidos por outros autores (FU et al., 2012; MORAES; ALVES; FRANCO, 2013) que encontraram comportamento linear positivo, ou seja, quanto maior a temperatura aplicada menor valor de cristalinidade relativa.

4.3.2.2 Microscopia óptica e sob luz polarizada

As imagens do tratamento central e dos tratamentos axiais dos amidos de batata-doce modificados por *spray drying* seguindo o planejamento experimental são mostradas na Figura 35.

Pode ser observado nas imagens que a modificação desenvolveu pouco efeito na aparência dos grânulos, sendo que algumas amostras apresentam abertura da cruz de malta, mostrando que os grânulos começaram a gelatinizar com a modificação sofrida.

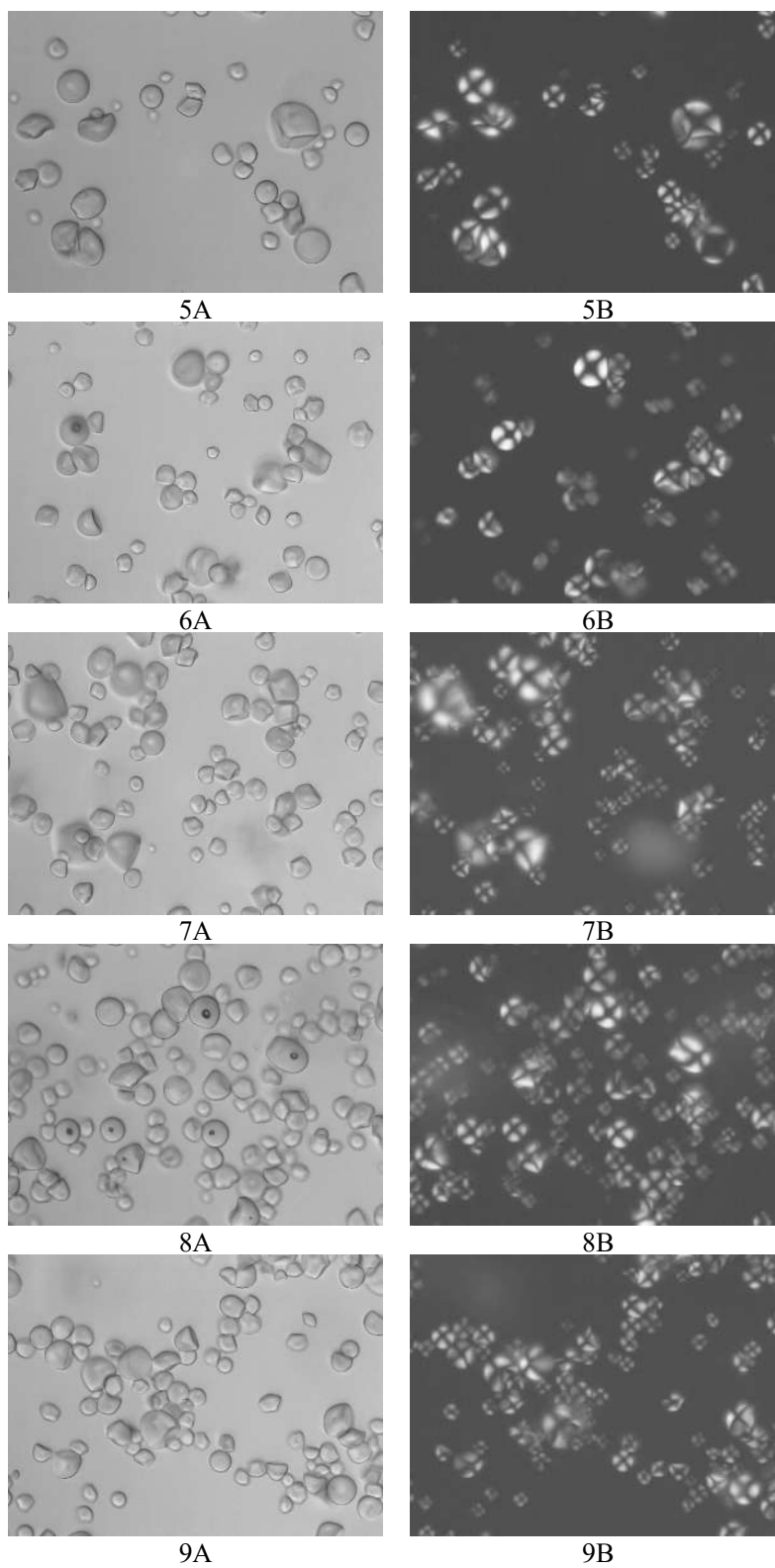


Figura 35. Efeito das condições da modificação do amido de batata-doce por *spray drying* sobre a morfologia dos grânulos por microscopia óptica e sob luz polarizada, respectivamente, A e B.

*Tratamentos axiais e central do planejamento experimental, respectivamente, 5, 6, 7, 8 e 9.

Nas imagens pode-se observar que alguns os grânulos de amidos no tratamento 6 foram parcialmente gelatinizados, o que é visível na imagem com luz polarizada, em que os hilos desses se apresentam com grande abertura.

Nos demais tratamentos há pouca mudança nas formas dos grânulos. Nas imagens com luz polarizada pode-se observar alguns grânulos com a cruz de malta pouco aberta, revelando um início de gelatinização do grânulo.

O padrão de difração do amido de batata-doce é tipo C_a, apresentando baixas proporções de cadeias ramificadas curtas e longas de amilopectina, bem como alto teor de amilose e temperatura de gelatinização, tais características afetam diretamente os resultados obtidos na modificação física aplicada a esse amido. Considerando tais características, era esperado que os amidos modificados de batata-doce não apresentassem grande modificação em sua forma.

4.3.2.3 Diâmetro médio dos grânulos

Os valores de diâmetro médio variaram de 13,870 a 17,893 μm . A análise de coeficiente de regressão para diâmetro médio não apresentou efeito significativo.

O resultado da análise de regressão do tamanho médio dos grânulos concorda com o observado nas imagens de microscopia, nas quais não mostrou modificação evidente nos grânulos. Durante os tratamentos houve aumento dos grânulos com seu intumescimento, porém o mesmo não foi significativo para a análise de regressão.

4.3.2.4 Poder de inchamento e solubilidade

O poder de inchamento variou de 43,25 a 61,95 % e a solubilidade apresentaram valores entre 45,34 a 60,03 %. As análises de regressão para esses parâmetros não mostraram efeito significativo.

Os parâmetros utilizados na modificação não apresentaram resultado significativo sobre o poder de inchamento e solubilidade, assim como com o diâmetro médio de grânulos. Com esse resultado já se espera que os tratamentos também não tenham influência na viscosidade a frio.

4.3.2.5 Propriedade de pasta

Os resultados obtidos da análise de regressão para as propriedades de pasta estão expostos na Tabela 27. Os gráficos obtidos da análise dos coeficientes de regressão são mostrados na Figura 36.

Os resultados obtidos para as propriedades de pasta mostraram para viscosidade inicial a frio e viscosidade de pico variação de 1,08 a 1,50 RVU e 362,00 e 401,59 RVU, respectivamente. As análises dos coeficientes de regressão para esses parâmetros não mostraram efeitos da temperatura e concentração.

O *breakdown* permite avaliar a estabilidade do produto em altas temperaturas sob agitação mecânica e está diretamente relacionada com o pico de viscosidade (LEONEL; CEREDA, 2002). O *breakdown* variou de 106,13 e 130,13 RVU. A análise de regressão para esse parâmetro mostrou efeito linear negativo da temperatura de aquecimento.

Tabela 27. Coeficientes de regressão do modelo ajustado das variáveis de propriedade de pasta do Ensaio 2.

Parâmetros	Viscosidade (RVU)				
	A frio	Pico	<i>Breakdown</i>	Final	<i>Setback</i>
Média	1,39	385,85	121,96	454,40	190,50
T	ns	ns	-17,39*	18,22*	ns
C	ns	ns	ns	ns	ns
T x T	ns	ns	ns	ns	ns
C x C	ns	ns	ns	-16,00*	-17,34*
T x C	ns	ns	ns	ns	ns
R ²	0,651	0,405	0,770	0,772	0,424
Pr > F	0,255	0,659	0,106	0,104	0,628
Valor F	1,86	0,68	3,34	3,38	0,74

T: temperatura de pré-gelatinização (aquecimento); C: concentração da suspensão de amido.

*p<0,05; ** p< 0,01; *** p<0,001; ns = não significativo.

Os valores da viscosidade final variaram entre 405,80 e 454,40 RVU. A análise de regressão para a viscosidade final mostrou efeito linear positivo da temperatura e efeito quadrático negativo concentração. A tendência a retrogradação variou

de 147,63 a 210,96 RVU. A análise de regressão desse parâmetro apresentou efeitos quadrático negativo para concentração.

Tratamentos realizados com temperaturas mais altas produzem amidos com menor *breakdown*; e também viscosidade final mais alta, com concentrações medianas. Concentrações medianas também resulta em valores mais altos de tendência a retrogradação.

Tal fato pode ser explicado, pois quantidades maiores de grânulos absorvem mais água, até o ponto em que os mesmos se atritam devido à alta concentração na solução e se rompem, não restando mais água, e conseqüentemente diminuindo a força necessária para agitação, o que reflete no valor da tendência a retrogradação.

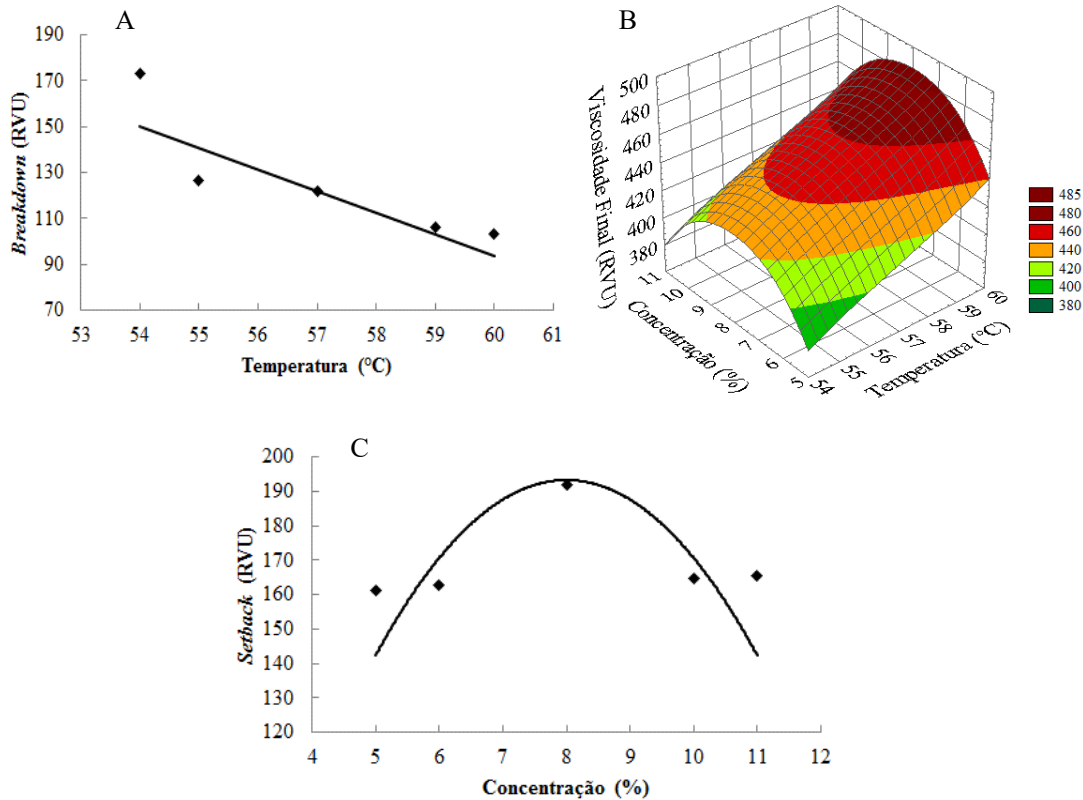


Figura 36. Efeito das condições da modificação do amido de batata-doce por *spray drying* sobre a propriedade de pasta, RVA.

4.3.2.6 Propriedades térmicas

Os resultados obtidos da análise de regressão para as propriedades térmicas de gelatinização estão expostos na Tabela 28. Os gráficos obtidos da análise dos coeficientes de regressão são mostrados na Figura 37.

Os valores de temperatura inicial e de pico variaram entre 63,27 e 66,09 °C e 67,57 e 69,32 °C. A análise de regressão para a temperatura inicial e de pico mostrou efeito linear positivo. Quando se aumenta a temperatura de aquecimento as temperaturas iniciais e de pico também aumentam.

Tabela 28. Coeficientes de regressão do modelo ajustado da propriedade de gelatinização do Ensaio 2.

Parâmetros	T _{inicial} /°C	T _{Pico} /°C	T _{Final} /°C	ΔT/°C	ΔH/J g ⁻¹	GG/%
Média	64,61	68,71	72,96	8,35	8,72	30,10
T	0,92***	0,47**	ns	-0,85***	ns	ns
C	ns	ns	ns	ns	ns	1,57*
T x T	ns	ns	ns	-0,20*	-0,35	2,89**
C x C	ns	ns	ns	ns	-0,27	2,28*
T x C	ns	ns	ns	-0,40**	ns	ns
R ²	0,957	0,720	0,419	0,980	0,844	0,852
Pr > F	0,0019	0,1621	0,6362	0,0003	0,0435	0,0388
Valor F	22,50	2,57	0,72	49,03	5,43	5,75

T, temperatura; ΔT= (T_{final}-T_{inicial}); ΔH, variação da entalpia de gelatinização; GG, grau de gelatinização; T: temperatura de pré-gelatinização (aquecimento); C: concentração da suspensão de amido.

*p<0,05; ** p< 0,01; *** p<0,001; ns = não significativo.

A temperatura final de gelatinização variou entre 72,30 e 73,47 °C.

A análise de regressão não apresentou efeito significativo para esse parâmetro.

A variação de temperatura variou entre 6,76 e 9,37 °C. A análise de regressão para variação de temperatura mostrou efeito linear e quadrático negativo para temperatura e interação entre os fatores.

Os valores de variação de entalpia e o grau de gelatinização variaram entre 7,644 e 8,706 J g⁻¹ e entre 29,06 e 38,85 %, respectivamente. A análise de coeficiente de regressão para os parâmetros de propriedades térmicas de gelatinização mostrou efeito quadrático negativo para temperatura e concentração.

Temperaturas mais baixas de aquecimento correspondem a temperaturas de início e de pico mais baixas. Houve também uma maior homogeneidade entre os grânulos, pois em temperaturas mais baixas a variação de temperatura diminui.

Apesar da diminuição das temperaturas iniciais e de pico com a diminuição da temperatura de aquecimento, a energia necessária para a gelatinização dos grânulos de amido é menor nas condições de temperatura e concentração mais altas e baixas. Pois os mesmos se apresentavam pré-gelatinização, concordando com o citado pela literatura (LAOVACHIRASUWAN et al., 2010; FU et al., 2012).

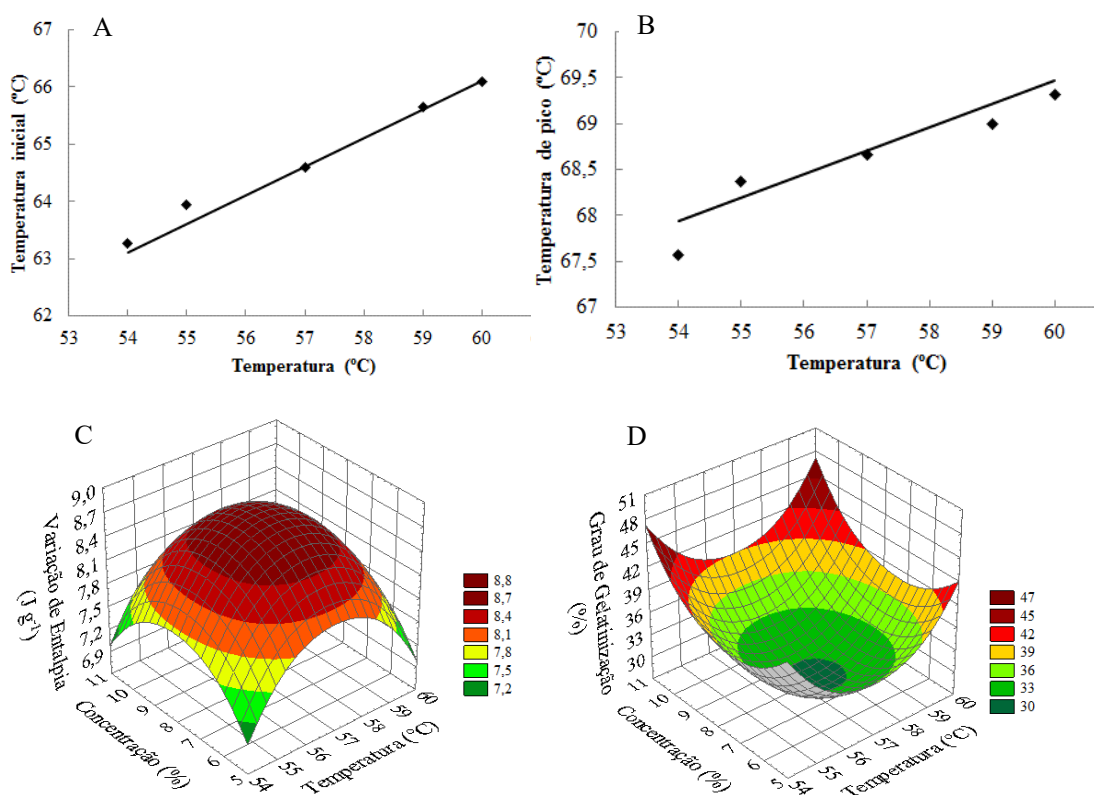


Figura 37. Efeito das condições da modificação do amido de batata-doce por *spray drying* sobre as propriedades de gelatinização, DSC.

A análise de regressão para as propriedades térmicas de retrogradação estão expostos na Tabela 29. Os gráficos obtidos da análise dos coeficientes de regressão são mostrados na Figura 38.

As temperaturas iniciais de retrogradação variaram entre 40,09 e 42,16 °C, sendo que a análise de coeficientes de regressão mostrou efeito quadrático positivo da temperatura e concentração para esse parâmetro.

Tabela 29. Coeficientes de regressão dos modelos ajustados das variáveis de propriedades térmicas de retrogradação.

Parâmetros	T _{inicial} /°C	T _{Pico} /°C	T _{Final} /°C	ΔT/°C	ΔH/J g ⁻¹	%R
Média	39,78	52,55	63,84	24,06	7,33	58,66
T	ns	ns	ns	ns	ns	ns
C	ns	ns	ns	ns	ns	ns
T x T	0,76*	ns	ns	ns	-0,41***	-3,30***
C x C	1,01**	ns	ns	ns	-0,46***	-3,694***
T x C	ns	ns	ns	ns	ns	ns
R ²	0,882	0,271	0,028	0,506	0,955	0,955
Pr > F	0,023	0,850	0,999	0,489	0,002	0,002
Valor F	7,48	0,37	0,03	1,03	21,45	21,47

T, temperatura; ΔT= (T_{final}-T_{inicial}); ΔH, variação da entalpia de retrogradação; %R, porcentagem de retrogradação. T: temperatura de pré-gelatinização (aquecimento); C: concentração da suspensão de amido.
*p<0,05; ** p< 0,01; *** p<0,001; ns = não significativo.

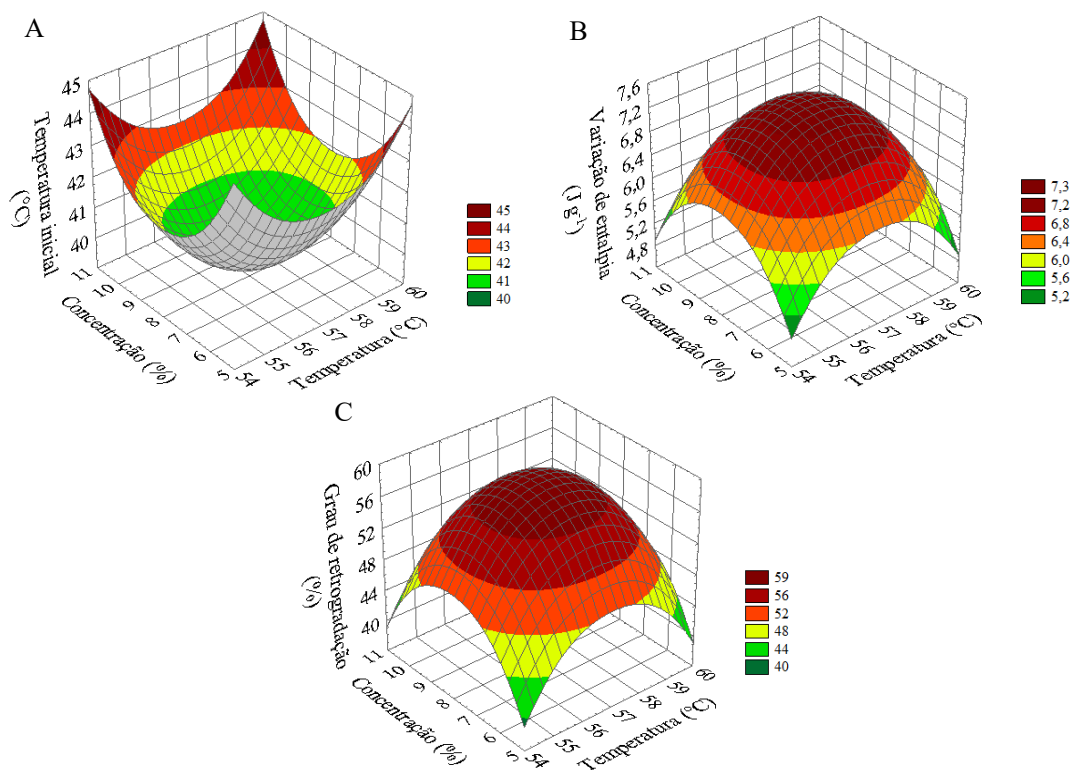


Figura 38. Efeito das condições da modificação do amido de batata-doce por *spray drying* sobre as variáveis de propriedade térmica nos amidos após retrogradação, DSC.

As temperaturas de pico e final de retrogradação variaram entre 51,05 e 53,89 °C e entre 62,66 e 65,35 °C e a variação da temperatura apresentou valores entre 21,66 e 25,79 °C. As análises de coeficientes de regressão para esses parâmetros não mostraram efeito significativo.

A variação de entalpia de retrogradação reflete a fusão das associações de amido (amilose/amilopectina ou amilopectina/amilopectina) durante o armazenamento do gel (LAWAL, 2005), e após o armazenamento das amostras a entalpia diminui indicando menor energia necessária para fundir os cristais reestruturados.

Os valores de variação da entalpia de retrogradação e ao grau de retrogradação variaram de 6,203 a 7,365 J g⁻¹ e entre 49,62 e 58,92 %, respectivamente. As análises de regressão desses parâmetros mostraram efeitos quadráticos negativo para temperatura e concentração. Temperaturas e concentrações medianas levam a amidos com maiores valores de variação de entalpia e, conseqüentemente, maior grau de retrogradação.

Em relação as condições estudadas no presente trabalho, amidos de batata-doce pré-gelatinizados com as melhores características podem ser obtidos nas condições de altas temperaturas (60 °C) e concentrações (5 %).

5 CONCLUSÃO

As modificações por *spray drying* e extrusão resultam em amidos com diferentes propriedades, sendo que o amido modificado por *spray drying* seria indicado para produtos que necessitem de consistência mais firme, enquanto o amido modificado por extrusão seria indicado para produtos com viscosidade a frio e com consistência mais fluída. Em relação aos amidos estudados, o amido de mandioca-salsa, devido a sua temperatura de gelatinização ser próxima as temperaturas utilizadas, e também pelo defeito na área cristalina e baixo teor de amilose apresentou maiores mudanças em suas características específicas após a modificação por *spray drying* e e extrusão.

Conforme os resultados obtidos dos tratamentos realizados pelo planejamento estatístico para otimização do processo de modificação por *spray drying* as melhores condições, tanto para o amido de mandioca como para o amido de batata-doce, foram: temperatura de 60 °C e concentração de 5 %. Nessas condições é possível a obtenção de amido pré-gelatinizado com boas características, tais como menor tendência a retrogradação, maior solubilidade a frio, menor variação de entalpia. Características de grande interesse para aplicação em alimentos instantâneos.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAM - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE AMIDO DE MANDIOCA. **Estatística – Exportação e Importação**. 2014c. Disponível em: < <http://www.abam.com.br/estatisticas-exportacao.php>>. Acesso em: jan. 2016.

ABAM - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE AMIDO DE MANDIOCA. **Estatística – Mercado consumidor**. 2014b. Disponível em: <<http://www.abam.com.br/estatisticas-mercado.php>>. Acesso em: jan. 2016.

ABAM - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE AMIDO DE MANDIOCA. **Evolução da produção de fécula no Brasil**. 2014a. Disponível em: <<http://www.abam.com.br/estatisticas-producao.php>>. Acesso em: jan. 2016.

ABEGUNDE, O. K. et al. Physicochemical characterization of sweet potato starches popularly used in Chinese starch industry. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 33, n. 2, p.169-177, dez. 2013.

ABERA, S.; RAKSHIT, S. K. Processing technology comparison of physicochemical and functional properties of cassava starch extracted from fresh root and dry chips. **Starch/Stärke**, [s.l.], v. 55, n. 7, p. 287-296, 2003.

ABRAHAM, T. E. Stabilization of paste viscosity of cassava by heat moisture treatment. **Starch/Stärke**, [s.l.], v. 45, n. 4, p. 131-135, 1993.

ALTAY, F.; GUNASEKARAN, S. Influence of drying temperature, water content, and heating rate on gelatinization of corn starches. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s.l.], v. 54, n. 12, p. 4235-4245, 2006.

ANZAI, M., et al. Relationship between enthalpy relaxation and water sorption of ball-milled potato starch. **Journal of Food Engineering**, [s.l.], v. 104, n. 1, p.43-48, maio 2011.

AOAC - ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of AOAC INTERNATIONAL**. 19th. AOAC INTERNATIONAL. Gaithersburg, MD, EUA. 2012.

APLEVICZ, K. S; DEMIATE, I. M. Caracterização de amidos de mandioca nativos e modificados e utilização em produtos panificados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, [s.l.], v.27, n. 3, p. 478-484. 2007.

BAKS, T. et al. Comparison of methods to determine the degree of gelatinisation for both high and low starch concentrations. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 67, n. 4, p. 481-490, 2007.

BeMILLER, J. N. **Starch based gums**. In Whistler, R. L. and BeMiller, J. N. (eds). Industrial Gums, Polysaccharides and Their Derivatives. Academic Press Inc., San Diego, California, p. 579-600, 1993.

BERGTHALLER, W.; HOLLMANN, J. Starch. **Comprehensive Glycoscience**, [s.l.], p. 579-612, 2007.

BERK, Z. **Food process engineering and technology** (pp. 333-350). Academic Press, New York, 2009.

BERTOFT, E. On the building block and backbone concepts of amylopectin structure. **Cereal Chemistry**, [s.l.], v. 90, n. 4, p. 294-311, Jul.-Aug. 2013.

BERTOLINI, A. C., SIANI, A. C., GROSSO, C. R. F. Stability of monoterpenes encapsulated in Gum Arabic by spray-drying. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s.l.], v. 49, n. 2, p. 780-785, fev. 2001.

BILIADERIS, C. G. Structures and phase transitions of starch in food systems. **Food Technology**, [s.l.], v. 46, n. 6, p. 98-109, 1992

BILIADERIS, C. G. The structure and interactions of starch with food constituents. **Canadian Journal of Physiology Pharmacology**, Ottawa, [s.l.], v. 69, n. 1, p. 60-78, jan. 1991.

BŁASZCZAK, et al. Effect of high pressure on thermal, structural and osmotic properties of waxy maize and Hylon VII starch blends. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 68, n. 3, p. 387-396, abr. 2007.

BONAZZI, C. et al. Food drying and dewatering. **Drying Technology**, [s.l.], v. 14, n. 9, p. 2135-2170, jan. 1996.

BRASIL - INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. Coordenadores: Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet, Paulo Tiglea 4. ed. 1. ed. digital. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. 1020p.

BRASIL. Portaria n. 540, de 27 de outubro de 1997. Secretaria da Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde. **Aditivos alimentares**. Brasília, DF, 1997. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/d1b6da0047457b4d880fdc3fbc4c6735/PORTARIA_540_1997.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: jan. 2016.

BRASIL. Resolução n. 263, de 22 de setembro de 2005. Altera a Resolução n. 12, de 24 de julho de 197. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. **Padrões de identidade e qualidade para os alimentos (e bebidas)**. Diário Oficial da União, Brasília, DF, Brasil, set 2005.

BREUNINGER, W. F.; PIYACHOMKWAN, K.; SRIROTH, K. Tapioca/Cassava Starch: Production and use. In: BEMILLER, J. e WHISTLER, R. (ed). **Starch: Chemistry and Technology**, New York: Elsevier, 2009. 541-568p. (Food Science and Technology International Series).

BRYANT, C. M.; HAMAKER, B. R.; Effect of lime on gelatinization of corn flour and starch. **Cereal Chemistry**, [s.l.], v. 74, n. 2, p 171-175, 1997.

BULÉON, A. et al. Starch granules: structure and biosynthesis – Mini review. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 23, n. 2, p. 85-112, ago, 1998.

CAMARGO FILHO, W. P.; MAZZEI, A. R.; ALVES, H. S. Mercado de raízes e tubérculos: análise de preços. **Informações Econômicas**, São Paulo, [s.l.], v. 31, n. 2, p. 36-44, 2001.

CARMO, E. L.; LEONEL, M. Composição físico-química e cor de clones de mandiocinha-salsa. **Energia na Agricultura**, Botucatu, v. 27, n. 1, p. 62-81, 2012.

CARVALHO, S. **Informações sobre mandiocinha-salsa**. Centro de Informação Agropecuária (Ciagro), Assessoria de Mercado e Comercialização (Asmec); Departamento Técnico Emater - MG (Detec). 2008. Adaptação.

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**, [s.l.], v. 62, n. 5, p. 236-245, 2010.

CEREDA, M. P. et al. Propriedades do Amido. In: CEREDA, M. P. et al. **Propriedades gerais do amido**. Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas. São Paulo: Fundação Cargill, v. 1, p. 141-184, 2002.

CEREDA, M. P., VILPOUX, O., DEMIATE, I.M. Amidos modificados. In: CEREDA, M. P. et al. **Tecnologias, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino americanas**. Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas. São Paulo: Fundação Cargill, v. 3, p. 246-332, 2003.

CHARLES, A. L. et al. Influence of amylopectin structure and amylose content on the gelling properties of five cultivars of cassava starches. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s.l.], v. 53, n. 7, p. 2717-2725, 2005.

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

CHE, L. M. et al. Effect of high-pressure homogenization on the structure of cassava starch. **International Journal of Food Properties**, [s.l.], v. 10, n. 4, p. 911-922, 2007.

CHEN, Z.; SCHOLS, H. A.; VORAGEN, A. G. J. Starch granule size strongly determines starch noodle processing and noodle quality. **Journal of Food Science**, [s.l.], v. 68, n. 5, p. 1584-1589, 2003a.

CHEN, Z.; SCHOLS, H. A.; VORAGEN, A. G. J. The use of potato and sweet potato starches affects white salted noodle quality. **Journal of Food Science**, [s.l.], v. 68, n. 9, p. 2630-2637, 2003b.

CIACCO, C.F.; CRUZ, R. **Fabricação do amido e sua utilização**. Série Tecnologia Agroindustrial, 07. São Paulo, Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia, 1982. p.

COLLADO, L. S.; CORKE, H. The use of potato and sweet potato starches affects white salted noodle quality. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 65, p. 339-346, 1999.

COLONNA, P. et al. Extrusion cooking and drum drying of wheat starch. I. Physical and macromolecular modifications. **Cereal Chemistry**, [s.l.], v. 61, n. 6, p. 538-543, 1984.

COLONNA, P. et al. Pisum sativum and vicia faba carbohydrates: Part IV — Granular structure of wrinkled pea starch. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 2, n. 1, p. 43-59, jan. 1982.

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

COPELAND, L. et al. Form and functionality of starch. **Food Hydrocolloid**, [s.l.], v. 23, n. 6, p. 1527-1534, 2009.

DI PAOLA, R., ASIS, R., ALDAO, M.A.J. Evaluation of the degree of starch gelatinization by a new enzymatic method. **Starch/Stärke**, [s.l.], v. 55, n. 9, p. 403-409, 2003.

DONALD, A. M. Understanding Starch Structure and Functionality. In: ELIASSON, A. C. (ed). **Starch in Food: Structure, Function and Applications**, Boca Raton: CRC Press, 2004. 156-184p.

DOUBLIER, J. L.; COLONNA, P.; MERCIER, C. Extrusion cooking and drum drying of wheat starch. II. Rheological characterization of starch pastes. **Cereal Chemistry**, [s.l.], v. 63, p. 240-246, 1986.

DUBOIS, M. et al. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. **Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 28, n. 3, p. 350-356, mar. 1956.

ELIASSON, A. C. (ed). **Starch in Food: Structure, Function and Applications**. Boca Raton: CRC Press, 2004. 156-184p.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA.
EMBRAPA. **Cultura da Batata-doce**. 2004. Disponível em:
<http://www.cnph.embrapa.br/sistprod/batata doce/composicao_uso.htm>. Acesso em jan. 2015.

FAOSTAT - FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. STATISTICS DIVISION. Information about: **Exportation and importation of sweet potato and cassava and cassava starch**. 2013. Disponível em:
<<http://faostat3.fao.org/download/T/TP/E>>. Acesso em: jan. 2016.

FAOSTAT - FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. STATISTICS DIVISION. 2014. **Production of cassava and sweet potato in world**. Disponível em: <<http://faostat3.fao.org/browse/Q/QC/E>>. Acesso em jan. 2016.

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.; CABRAL, A.F.R.; TAVARES, D.Q. Structural and physicochemical characteristics of lintnerized native and sour cassava starches. **Starch/Stärke**, [s.l.], v. 54, n. 10, p. 469-475, 2002.

FRANCO, C. M. L. et al. Structural and functional characteristics of selected soft wheat starches 1. **Cereal Chemistry**, [s.l.], v. 79, n. 2, p. 243-248, mar. 2002.

FRENCH, D. Chemical and physical properties of starch. **Journal of Animal Science**, [s.l.], v. 37, n. 4, p. 1048-1061, 1973.

FRENCH, D. Organization of starch granules. In: WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N.; PASCHAL, E. F. **Starch: Chemistry and Technology**, London: Academic Press. p. 183-247. 2. ed. 1984.

FU, Z. et al. Effects of partial gelatinization on structure and thermal properties of corn starch after spray drying. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 88, n. 4, p. 1319-1325, maio 2012.

GENKINA, N. K. et al. Effects of annealing on the polymorphic structure of starches from sweet potatoes (Ayamurasaki and Sunnyred cultivars) grown at various soil temperatures. **Carbohydrate Research**, [s.l.], v. 339, n. 6, p. 1093-1098, 2004.

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

GÉRRARD, C. et al. Amylose determination in genetically modified starches. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v.44, n.1, p.19-27, 2001.

GHARSALLAOUI, A. et al. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. **Food Research International**, [s.l.], v. 40, n. 9, p. 1107-1121. nov. 2007.

GOESAERT, H.; LEMAN, P.; DELCOUR, J. A.; Model approach to starch functionality in bread making. **Journal of agricultural and food chemistry**, [s.l.], v. 56, n. 15, p. 6423-6431, jul. 2008.

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

GOMES, A. M. M.; DA SILVA, C. E. M.; RICARDO, N. M. P. S. Effects of annealing on the physicochemical properties of fermented cassava starch (polvilho azedo). **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 60, n. 1, p. 1-6, 2005.

GOMES, A. M. M. et al. Impact of annealing on the physicochemical properties of unfermented cassava starch (polvilho doce). **Starch/Stärke**, [s.l.], v. 56, n. 9, p. 419-423, 2004.

GONZALEZ, Z.; PEREZ, E. Evaluation of lentil starches modifies by microwave irradiation and extrusion cooking. **Food Research International**, [s.l.], v. 35, n. 5, p. 415-420, 2002.

GUILBOT, A.; MERCIER, C. Starch. In: ASPINALL, G. O. **The Polysaccharides**, New York: Ed. Academic Press. 1985. v. 3. p. 209-282.

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

HAGHAYEGH, G.; SCHOENLECHNER, R. Physically modified starches: A review. **Journal of Food, Agriculture & Environment**, [s.l.], v. 9, n. 1, p. 27-29, 2011.

HANASHIRO, I.; ABE, J. I.; HIZUKURI, S. A periodic distribution of chain length of amylopectin as revealed by high-performance anion-exchange chromatography. **Carbohydrate Research**, [s.l.], v. 283, p. 151-159, 1996.

HEREDIA ZÁRATE, N.A. et al. Produtividade de mandiocinha-salsa sob diferentes densidades de plantio e tamanho das mudas. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 33, n. 1, p. 139-143, jan.-fev. 2009.

HERMINIO, D. B. C. **Produção, qualidade e conservação pós - colheita de mandioca-salsa (*Arracacia xanthorrhiza* Bancroft) sob adubações mineral, orgânica e biodinâmica.** 2005. 68 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Horticultura) - Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2005.

HIZUKURI, S. Relationship between the distribution on the chain length of amylopectin and the crystalline structure of starch granules. **Carbohydrate Research**, [s.l.], v. 141, n. 2, p. 295-306, set. 1985.

HIZUKURI, S. et al. Editors. **Starch: Structure and Functionality**, London: Royal Society of Chemistry, 1997, 121p.

HIZUKURI, S.; TAKEDA, Y.; YASUDA, M. Multi-branched nature of amylose and the action of debranching enzymes. **Carbohydrate Research**, [s.l.], v. 94, n. 2, p. 205-209, ago. 1981.

HIZUKURI, S; KANEKO, T; TAKEDA, Y. Measurement of the chain length of amylopectin and its relevance to the origin of crystalline polymorphism of starch granules. **Biochimica Et Biophysica Acta (bba)** - General Subjects, [s.l.], v. 760, n. 1, p.188-191, 4 out. 1983.

HODGE, J.E., OSMAN, E.M. Hidratos de carbono. In: FENNEMA, O.R. **Introducion a la ciencia de los alimentos**, Barcelona: Reverté, v.1, p.48-160, 1985.

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

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

HOOVER, R. The impact of heat-moisture treatment on molecular structures and properties of starches isolated from different botanical sources. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, [s.l.], v. 50, n. 9, p. 835-847, 2010.

HUANG, T. et al. Effect of debranching and heat-moisture treatments on structural characteristics and digestibility of sweet potato starch. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 187, p. 218-224, nov. 2015.

HUANG, T. et al. Effect of repeated heat-moisture treatments on digestibility, physicochemical and structural properties of sweet potato starch. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 54, p. 202-210, mar. 2016.

HUANG, Z. Q. et al. Effect of mechanical activation on physico-chemical properties and structure of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 68, n. 1, p. 128-135, mar. 2007.

HUG-ITEN, S. et al. Changes in starch microstructure on baking and staling of wheat bread. **LWT Food Science Technology**, [s.l.], v. 32, n. 5, p. 255-260, 1999.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Indicadores** IBGE. 2015. Disponível em: <ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Fasciculo_Indicadores_IBGE/estProdAgr_201503.pdf>. Acesso em: jan. 2016.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Produção agrícola municipal**. v. 37, p. 1-91, 2010. Disponível em: <https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&ved=0CDgQFjAB&url=http://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/monografias/GEBIS-RJ/pam/pam2010_Brasil.pdf&ei=_NP2UOWxF5O68wTf-4D4DA&usq=AFQjCNHsfeZ_7AARU8Ra8zrWuUEBcnUwvQ&sig2=HHkzc5fqesXnf8iZl_9JzA&bvm=bv.41018144,d.eWU>. Acesso em jan. 2016.

INTERNATIONAL POTATO CENTER. **Facts and figures about sweetpotato**. 2013. Disponível em: <http://cipotato.org/sweetpotato/facts>. Acesso em nov. 2015.

ISO - INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARIZATION. 1987. Norme ISO 6647 (F). Riz – Determiration de La teneur em amylose. Switzerland. 3p

ISHIGURO, K.; NODA, T.; YAMAKAWA, O. Effect of cultivation conditions on retrogradation of sweetpotato starch. **Starch/Stärke**, [s.l.], v. 55, n. 12, p. 564-568. 2003.

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

JANE, J. Current understanding on starch granule structures. **Journal of Applied Glycoscience**, [s.l.], v.53, n. 3, p. 205-213, 2006.

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

JANE, J. Preparation and food applications of physically modified starches. **Trends in Food Science and Technology**, [s.l.], v. 3, p. 145-148, 1992.

JANE, J. et al. Effects of amylopectin branch chain length and amylose content on the gelatinization and pasting properties of starch 1. **Cereal Chemistry**, [s.l.], v. 76, n. 5, p. 629-637, set. 1999.

JANE, J.; ATICHOKUDOMCHAI, N.; SUH, D. S. **Internal structures of starch granules revealed by confocal laser-light scanning microscopy**. In Starch: progress in structural studies, modifications and applications; TOMASIK, P., YURYEV, V. P., BERTOF, E., Eds.; Polish Society of Food Technologists: Kraków, 2004; p. 147-156.

JANE, J. et al. Characterization of granular cold water-soluble starch. **Starch/Stärke**, [s.l.], v. 38, n. 8, p. 258-263, 1986.

JANE, J. **Starch: structure and properties**. In: TOMASIK, P. Chemical and functional properties of food saccharides. Boca Raton: CRC Press, 2003. Cap. 7, p. 81-102.

JIANG, H. et al. Characterization of maize amylose-extender (ae) mutant starches: Part II. Structures and properties of starch residues remaining after enzymatic hydrolysis at boiling-water temperature. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 80, n. 1, p. 1-12, mar. 2010.

JULIANO, B.O. A simplified assay for milled-rice amylose. **Cereal Science Today**, [s.l.], v. 16, n. 10, p. 334-340. 1971.

JUNA, S.; HUBER, A. Determination of molar mass distribution of tapioca starch using asymmetrical flow field flow fractionation. **Starch/Stärke**, [s.l.], v. 64, n. 2, p. 87-96, 2012.

KALOGIANNI, E. P. et al. Effect of feed concentration on the production of pregelatinized starch in a Double drum dryer, **LWT - Food Science Technology**, [s.l.], v. 35, n. 8, p. 703-714, dez. 2002.

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

KASEMSUWAN, T. et al. Characterization of the dominant mutant amylose-extender (Ae1-5180) maize starch. **Cereal Chemistry**, [s.l.], v. 75, p. 457-464, 1995.

KATZ, J. R.; VAN ITALLIE, T. B. The physical chemistry of starch and bread ... starch have similar retrogradation spectra. **Z Physik Chem**, [s.l.], v. 150, p. 90. 1930.

KAWAI, K.; FUKAMI, K.; YAMAMOTO, K. Effect of temperature on gelatinization and retrogradation in high hydrostatic pressure treatment of potato starch–water mixtures. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 87, n. 1, p. 314-321, 2012.

KITAHARA, K. et al. Physicochemical properties of amylose-free and high-amylose starches from transgenic sweetpotatoes modified by RNA interference. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 69, n. 2, p. 233-240, 2007.

KLEIN, B. et al. Effect of single and dual heat-moisture treatments on properties of rice, cassava, and pinhao starches. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 98, n. 2, p. 1578-1584, 2013.

KOBAYASHI, S., SCHUARTZ, S.J., LINEBACK, D.R. Comparison of the structure of amylopectins from different wheat varieties. **Cereal Chemistry**, [s.l.], v. 68, n. 2, p. 71-74, 1986.

KUAKPETOON, D.; WANG, Y-J. Structural characteristics and physicochemical properties of oxidized corn starches varying in amylose content. **Carbohydrate Research**, [s.l.], v. 341, n. 11, p. 1896-1915, 2006.

LACERDA, L. G. et al. Thermal behavior of corn starch granules under action of fungal α -amilase. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s.l.], v. 93, n. 2, p. 445-449. jul. 2008.

LAOVACHIRASUWAN, P. et al. The physicochemical properties of a spray dried glutinous rice starch biopolymer. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, [s.l.], v. 78, n. 1, p. 30-35. jun. 2010.

LAWAL, O.S. Studies on the hydrothermal modifications of new cocoyam (*Xanthosoma sagittifolium*) starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 37, n. 5, p. 268-277, 2005.

LEONEL, M.; CEREDA, M. P. Caracterização físico-química de algumas tuberosas amiláceas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, SP, [s.l.], v. 22, n. 1, p. 65-69, jan.-abr. 2002.

LEONEL, M.; FREITAS, T. S. de; MISCHAN, M. M. Physical characteristics of extruded cassava starch. **Scientia Agricola**. Piracicaba, v. 66, n. 4, p. 486-493, ago. 2009.

LEONEL, M.; GARCIA, A. C. D. B.; REIS, M. M. Physico-chemical and microscopical characterisations of sweet potato, canna, cassava and cocoyam starches and their expansion properties after photochemical modification. **Brazilian Journal of Food Technology**, [s.l.], v. 7, n. 2, p. 129-137, jul.-dez., 2004.

LEONEL, M.; SARMENTO, S. B. S.; CEREDA, M. P. New starches for the food industry: Curcuma longa and Curcuma zedoaria. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 54, n. 3, p. 385-388, nov. 2003.

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

LEWANDOWICZ, G.; JANKOWSKI, T.; FORMAL, J. Effect of microwave radiation on physico-chemical properties and structure of cereal starches. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 42, n. 2, p. 193-199, 2000.

LI, J. H. et al. Starch from hull-less barley: V. In-vitro susceptibility of waxy, normal, and high-amylose starches towards hydrolysis by alpha-amylases and amyloglucosidase. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 84, n. 4, p. 621-632, mar, 2004.

LI, L. et al. Characterization of maize amylose-extender (ae) mutant starches. Part I: Relationship between resistant starch contents and molecular structures. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 74, n. 3, p. 396-404, 2008.

LINDEBOOM, N.; CHANG, P. R.; TYLER, R. T. Analytical, biochemical and physicochemical aspects of starch granule size, with emphasis on small granule starches: a review. **Starch/Stärke**, [s.l.], v. 56, n. 3-4, p. 89-99, abr. 2004.

LIU, H. et al. Gelatinization of cornstarch with different amylose/amylopectin content. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 65, n. 3, p.357-363, ago. 2006.

LIU, J., ZHAO, S. Scanning electron microscope study on gelatinization of starch granules in excess water. **Starch/Stärke**, [s.l.], v. 42, n. 3, p. 96-98. 1990.

- LIU, P. et al. Preparation and structure analysis of noncrystalline granular starch. **International Journal of Food Engineering**, [s.l.], v. 6, n. 4 [art. no. 2]. jul. 2010.
- LIU, Q. Understanding starches and their role in foods. In: CUI, S. W. (ed). **Food Carbohydrates: Chemistry, Physical Properties and Applications**, Boca Raton: CRC Press, 2005. 309-355p.
- LOISEL, C.; MAACHE-REZZOUG, Z.; DOUBLIER, J. P. Effects of physically treatment on the structure and rheological properties of starches. In TOMASIK, P.; YURYEV, V. P.; BERTOFT, E. (eds). **Starch, Progress in Structural Studies, Modifications and Applications**. Polish Society of Food Technologists, Malopolska Branch. 2004.
- LUSTOSA, B. H. B. et al. Produção de farinha instantânea de mandioca: efeito das condições de extrusão sobre as propriedades térmicas e de pasta. **Acta Scientiarum Technology**, Maringá, v. 31, n. 2, p. 231-238, 2009.
- MAACHE-REZZOUG, Z.; ALLAF, K. **Effect of instantaneous controlled pressure drop treatment on organoleptic and cooking quality of pasta products**. ECC2- Second European Congress of Chemical Engineering, Montpellier. 1999.
- MALAVOLTA, E. et al. **Nutrição mineral e adubação de plantas cultivadas**. São Paulo, Ed. Pioneira, 1974. 727p.
- MANNERS, D.J. Starch. In: MANNERS, D.J. **Biochemistry of storage carbohydrates in green plants**. Edinburg: Academic Press, 1985. cap. 4, p. 149-19
- MARCON, M. J. A. et al. Expansion properties of sour cassava starch (polvilho azedo): variables related to its practical application in bakery. **Starch/Stärke**, [s.l.], v. 61, n. 2, p. 716-726, dez. 2009.
- MARTÍNEZ-BUSTOS, F. et al. Effects of high energy milling on some functional properties of jicama starch (*Pachyrrhizus erosus* L. Urban) and cassava starch (*Manihot esculenta* Crantz). **Journal of Food Engineering**, [s.l.], v. 78, n. 4, p. 1212-1220, 2007.
- MILLARD, M. M. et al. Light-scattering molecular weights, intrinsic viscosities of processed waxy maize starches in 90% DMSO and H₂O. **Cereal Chemistry**, [s.l.], v. 74, n. 5, p. 687-691, 1997.
- MISHRA, S; RAI, T. Morphology and functional properties of corn, potato and tapioca starches. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 20, n. 5, p.557-566, jul. 2006.
- MOORTHY, S. N. Physicochemical and functional properties of tropical tuber starches: a review. **Starch/Stärke**, [s.l.], v. 54, n. 2, p. 559-592, dez. 2002.
- MOORTHY, S.N. **Tuber crop starches**. Thiruvananthapuram: Central Tuber Crops Research Institute, 1994. 40p. (Technical Bulletin Series, v.18).

- MORAES, J. ALVES, F. S., FRANCO C. M. L. Effect of ball milling on structural and physicochemical characteristics of cassava and Peruvian carrot starches. **Starch/Stärke**, [s.l.], v. 65, n. 3-4, p. 200-209, nov. 2013.
- MORAES, J.; BRANZANI, R. S.; FRANCO, C. M. L. Behavior of Peruvian carrot (*Arracacia xanthorrhiza*) and cassava (*Manihot esculenta*) starches subjected to heat-moisture treatment. **Starch/Stärke**, [s.l.], v. 66, n. 7-8, p. 645-654, 20 jan. 2014.
- MORELL, M. K.; SAMUEL, M. S.; O'SHEA, M. G. Analysis of starch structure using fluorophore-assisted carbohydrate electrophoresis. **Electrophoresis**, [s.l.], v. 19, n. 15, p. 2603-2611, nov. 1998.
- MORRISON, W. R.; KARKALAS, J. Starch. In: **Methods in Plant Biochemistry**. DEY, P. M.; HARBORNEEDS, J. B. Academic Press: London. p. 323-352, 1990.
- MWETA, D.E. et al. Isolation and physicochemical characterisation of starch from cocoyam (*Colocasia esculenta*) grown in Malawi. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, [s.l.], v. 90, n. 11, p. 1886-1896, 2010.
- NABESHIMA, E. H.; GROSSMANN, M. V. E. Functional properties of pregelatinized and cross-linked cassava starch obtained by extrusion with sodium trimetaphosphate. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 45, p. 347-353, 2001.
- NAGANO, T.; TAMAKI, E.; FUNAMI, T. Influence of guar gum on granule morphologies and rheological properties of maize starch. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 72, n. 1, p. 95-101, 2008.
- NARA, S., KOMIYA, T. Studies on the relationship between water-saturated state and crystallinity by the diffraction method for moistened potato starch. **Starch/Stärke**, [s.l.], v. 35, n. 12, p. 407-410, 1983.
- NELSON, N. A photometric adaptation of the Somogyi method for the determination of glucose. **Journal of Biological Chemistry**, Baltimore, v. 153, n. 2, p. 375-380, fev. 1944.
- NODA, T. et al. Relationships between chain length distribution of amylopectin and gelatinization properties within the same botanical origin for sweet potato and buckwheat. **Carbohydrate Polymers**, Maryland Heights, v. 37, n. 2, p. 153-158, out. 1998.
- NODA, T. et al. Origin of defects in assembled supramolecular structures of sweet potato starches with different amylopectin chain-length distribution. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 76, n. 3, p. 400-409, 2009.
- NUNES, E.E. et al. Efeito de diferentes temperaturas na qualidade de mandioca-salsa minimamente processada. **Horticultura Brasileira**, [s.l.], v. 28, n. 3, p. 311-315, jul.-set. 2010.
- OATES, C.G. Towards and understanding of starch granule structure and hydrolysis. **Trends in Food Science & Technology**, [s.l.], v. 8, n. 11, p. 375-382, 1997.

- OLIVEIRA, M. M. de et al. Effects of high pressure processing on cocoyam, Peruvian carrot, and sweet potato: Changes in microstructure, physical characteristics, starch, and drying rate. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, [s.l.], v. 31, p. 45-53, out. 2015.
- PÁDUA, J.G. Produção de batata e mandiocinha-salsa visando o processamento industrial. **Revista Raízes e Amidos Tropicais**, Botucatu, v. 6, n. 1, p. 147-161, 2010.
- PEI-LING, L. et al. Effect of high hydrostatic pressure on modified noncrystalline granular starch of starches with different granular type and amylase content. **LWT–Food Science and Technology**, [s.l.], v. 47, p. 450-458, 2012.
- PEREIRA, A. S.; SANTOS, F. F. Processamento industrial da mandiocinha-salsa. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 19, n. 190, p. 56-60, 1997.
- PÉREZ, S.; BERTOFT, E. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. **Starch/Stärke**, [s.l.], v. 62, n. 8, p. 389-420, 2010.
- PÉREZ-SIRA, E.; GONZÁLEZ-PARADA, Z. Functional properties of cassava (*Mani-hot esculenta* Crantz) starch modified by physical methods. **Starch/Stärke**, [s.l.], v. 49, n. 2, p. 49-53, 1997.
- 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**, [s.l.], v. 12, n. 6, p. 505-513, dez. 2006.
- PERRY, P. A., DONALD, A. M. The effects of low temperatures on starch granule structure. **Polymer**, [s.l.], v. 41, n. 16, p. 6361-6373, jul. 2000.
- PORTZ, A. et al. teores e acúmulo de nutrientes durante o ciclo da mandiocinha-salsa em função da aplicação de nitrogênio, fósforo e potássio. **Horticultura Brasileira**, [s.l.], v. 24, n. 3, p. 329-333, jul.-set. 2006.
- RATNAYAKE, W. S., JACKSON, D. S. Gelatinization and solubility of corn starch during heating in excess water: New insights. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s.l.], v. 54, n. 10, p. 3712-3716, maio 2006.
- REN, G. et al. Morphological properties and thermoanalysis of micronized cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 79, n. 1, p.101-105, jan. 2010.
- RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos**. 1. ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA, Instituto Mauá de Tecnologia, 2004. 184p.

RICKARD, J. E.; ASAOKA, M.; BLANSHARD, J. M. V. The physicochemical properties of cassava starch. **Tropical Science**, [s.l.], v. 31, n. 22, p. 189-207, 1991.

ROBYT, J. F.; BEMIS, S. Use of the auto analyzer for determining the blue value of the amylose-iodine complex and total carbohydrate by phenol-sulfuric acid. **Analytical Biochemistry**, [s.l.], v. 19, n. 1, p. 56-60, 1967.

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**, [s.l.], v. 30, n. 2, p.544-551, jun. 2010.

ROCHA, T.S. et al. Structural characterization of Peruvian Carrot (*Arracacia xanthorrhiza*) starch and the effect of annealing on its semicrystalline structure. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s.l.], v. 59, n. 8, p. 4208-4216, abr. 2011.

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

ROLLAND-SABATE, A. et al. Molecular and supra-molecular structure of waxy starches developed from cassava (*Manihot esculenta* Crantz). **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 92, n. 2, p. 1451-1462, 2013.

ROLLAND-SABATE, A. et al. Structural characterization of novel cassava starches with low and high-amylose contents in comparison with other commercial sources. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 27, n.1, p. 161-174, 2012.

SANGUANPONG, V. et al. Hydration and physicochemical properties of small-particle cassava starch. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, [s.l.], v. 83, n. 2, p. 123-132, 2003.

SANTACRUZ, S. et al. Three underutilised sources of starch from the Andean region in Ecuador. Part I. Physico-chemical characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 49, p. 63-70, 2002.

SANTOS, F. F. Apresentação. **Horticultura Brasileira**, Brasília, DF, v. 18, n. 3, p. 244, 2000. Número Especial.

SANTOS, J. F. dos; SOUSA, M. R.; SANTOS, M. do C. C. A. Resposta da batata-doce (*Ipomoea batatas*) à adubação orgânica. **Revista Tecnologia e Ciência Agropecuária**, [s.l.], v. 3, n. 1, p. 13-16, 2009.

SCHOCH, T. J. Iodimetric determination of amylose – Potentiometric titration: Standard method. In R. L. WHISTLER, R.J. SMITH, & J. N. BEMILLER (Eds.), **Methods in Carbohydrate Chemistry**, New York: Academic Pres. p. 157-160, 1964a. (Volume IV, Starch).

SCHOCH, T. J. Swelling power and solubility of granular starches. In: WHISTLER, R. L. **Methods in Carbohydrate Chemistry**; Starch. New York: Academic Press, v. 4, p. 106-109, 1964b. (Volume IV, Starch).

SEDIYAMA, M. A. N. et al. **Cultura da mandiocinha-salsa ou batata-baroa**, Belo Horizonte: EPAMIG, 2005. 28 p. (EPAMIG. Boletim Técnico, 77).

SEDIYAMA, M. A. N. et al. Agrosilício na produção de clones de mandiocinha-salsa. **Acta Scientiarum Agronomy**, Maringá, v. 31, n. 3, p. 427-432, 2009.

SERRANO, P. O.; FRANCO, C. M. L. Modificação hidrotérmica (“Annealing”) e hidrólise enzimática do amido de mandioca. **Brazilian Journal of Food Technology**, [s.l.], v. 8, n. 3, p. 220-232, jul.-set. 2005.

SETIAWAN, S. et al. Effects of drying conditions of corn kernels and storage at an elevated humidity on starch structures and properties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s.l.], v. 58, n. 23, p. 12260-12267, 2010.

SHIN, S.I. et al. Effect of hydrothermal treatment on formation and structural characteristics of slowly digestible non-pasted granular sweet potato starch. **Starch/Stärke**, [s.l.], v. 57, n. 9, p. 421-430, set. 2005.

SINGH, N. et al. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 81, n. 2, p. 219-231, maio 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**, [s.l.], v. 58, n. 2, p. 1180-1188, 2010.

SMITH, P. S. Starch derivatives and their use in foods. In: LINEBACK, D.R.; INGLETT, G.E. **Food Carbohydrates**, Westport: Avi Publishing Company, p.237-269; 1982.

SONG, Y.; JANE, J. Characterization of barley starches of waxy, normal, and high amylose varieties. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 41, n. 4, p. 365-377, 2000.

SOOTTITANTAWAT, A. et al. Influence of emulsion and powder size on the stability of encapsulated D-limonene by spray drying. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, [s.l.], v. 6, n. 1, p. 107-114. mar. 2005.

SOOTTITANTAWAT, A. et al. Effect of water activity on the release characteristics and oxidative stability of D-limonene encapsulated by spray drying. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s.l.], v. 52, n. 5, p. 1269-1276. mar. 2004.

SRICHUWONG, S.; JANE, J. Physicochemical properties of starch affected by molecular composition and structures: A review. **Food Science and Biotechnology**, [s.l.], v. 16, n. 5, p. 663-674, 2007.

- SRICHUWONG, S. et al. Starches from different botanical sources I: Contribution of amylopectin fine structure to thermal properties and enzyme digestibility. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 60, n. 4, p. 529-538, jun. 2005.
- SZYMONSKA, J. et al. Modification of granular potato starch by multiple deep-freezing and thawing. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 52, n. 1, p. 1-10, 2003.
- TAGGART, P. Starch as an Ingredient: Manufacture and Applications. In: ELIASON, A. C. **Starch in Food: Structure, Function and Applications**. Boca Raton: CRC Press, 2004.
- TAKEDA, Y. et al. Structures of branched molecules of amyloses of various origins, and molar fractions of branched and unbranched molecules. **Carbohydrate Research**, [s.l.], v. 165, n. 1, p. 139-145, jul. 1987.
- TANG, H., MITSUNAGA, T., KAWAMURA, Y. Molecular arrangement in blocklets and starch granule architecture. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 63, n. 4, p. 555-560. mar. 2006.
- TESTER, R. F., KARKALAS, J., QI, X. Starch-Composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, [s.l.], v. 39, n. 2, p. 151-165. mar. 2004.
- TESTER, R. F., MORRISON, W. R. Swelling and gelatinization of cereal starches. I. Effects of amylopectin, amylose, and lipids. **Cereal Chemistry**, [s.l.], v. 67, n. 6, p. 551-557, 1990.
- TESTER, R. F.; QI, X.; KARKALAS, J. Hydrolysis of native starches with amylases. **Animal Feed Science and Technology**, [s.l.], v. 130, n. 1-2, p. 39-54, set. 2006.
- TESTER, R.F. Properties of damaged starch granules: composition and swelling properties of maize, rice, pea and potato starch fractions in water at various temperatures. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 11, n. 3, p. 293-301, jul. 1997.
- TETCHI, F. A. et al. Molecular and physicochemical characterisation of starches from yam, cocoyam, cassava, sweet potato and ginger produced in the Ivory Coast. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, [s.l.], v. 87, n. 10, p. 1906-1916, 2007.
- TIAN, S. J.; RICKARD, J. E.; BLANSHARD, J. M. V. Physicochemical properties of sweet potato starch. **Journal of The Science of Food and Agriculture**, [s.l.], v. 57, n. 4, p.459-491, 1991.
- TONON, R. V., GROSSO, C. R. F., HUBINGER, M. D. Influence of emulsion composition and inlet air temperature on the microencapsulation of flaxseed oil by spray drying. **Food Research International**, [s.l.], v. 44, n. 1, p. 282-289. jan. 2011.
- VAN VELDE, F. D.; VAN RIEL, J.; TROMP, R. H. Visualization of starch granule morphologies using confocal scanning laser microscopy (CSLM). **Journal of the Science of Food and Agriculture**, [s.l.], v. 82, n. 13, p. 1528-1536, 2002.

VARGAS-SOLÓRZANO, J. W. et al. Physicochemical properties of expanded extrudates from colored sorghum genotypes. **Food Research International**, [s.l.], v. 55, p. 37-44, jan. 2014.

VERMEYLEN, R. et al. Amylopectin Molecular Structure Reflected in Macromolecular Organization of Granular Starch. **Biomacromolecules**, [s.l.], v. 5, n. 5, p.1775-1786, set. 2004.

VIEIRA, F. C.; SARMENTO, S. B. S. Heat-Moisture Treatment and Enzymatic Digestibility of Peruvian Carrot, Sweet Potato and Ginger Starches. **Starch/Stärke**, [s.l.], v. 60, n. 5, p. 223-232, maio 2008.

VLIEGENTHART, J. F. G. et al. Structural studies on methylated starch granules. **Starch/Stärke**, [s.l.], v. 52, n. 2-3, p.40-43, abr. 2000.

WALTON, D. E. The morphology of spray-dried particles. A qualitative view. **Drying Technology**, [s.l.], v. 18, n. 9, p. 1943-1986. out. 2000.

WALTON, D. E.; MUMFORD, C. J. Spray-dried products - Characterization of particle morphology. **Chemical Engineering Research and Design**, [s.l.], v. 77, n. 1, p. 21-38. jan. 1999a.

WALTON, D. E.; MUMFORD, C. J. The morphology of spray-dried particles: The effect of process variables upon the morphology of spray-dried particles. **Chemical Engineering Research and Design**, [s.l.], v. 77, n. 5, p. 442-460. jul. 1999b.

WANG, S. J.; COPELAND, L. Molecular disassembly of starch granules during gelatinization and its effect on starch digestibility: a review. **Food Function**, [s.l.], v. 4, n. 11, p. 1564–1580, 2013.

WANG, Y. et al. Characterization of starch structures of 17 maize endosperm mutant genotypes with Oh43 inbred line background. **Cereal Chemistry**, [s.l.], v. 70, n. 2, p. 171-179, 1993.

WARAMBOI, J. G. et al. Characterization of sweetpotato from Papua New Guinea and Australia: physicochemical, pasting and gelatinisation properties. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 126, n. 4, p. 1759-1770. 2011.

WU, D. et al. Effect of gamma irradiation on starch viscosity and physicochemical properties of different rice. **Radiation Physics and Chemistry**, [s.l.], v. 65, n. 1, p. 79-86, 2002.

YAN, H.; ZHENG BIAO, G. U. Morphology of modified starches prepared by different methods. **Food Research International**, [s.l.], v. 43, n. 3, p. 767-772, abr. 2010.

YONEMOTO, P. G.; CALORI-DOMINGUES, M. A.; FRANCO, C. L. M. Efeito do tamanho dos grânulos nas características estruturais e físico-químicas de amido de trigo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, [s.l.], v. 27, n. 4, p. 761-771. dez. 2007.

YOO, S.; JANE, J. Molecular weights and gyration radii of amylopectins determined by high-performance size-exclusion chromatography equipped with multi-angle laser-light scattering and refractive index detectors. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 49, n. 3, p. 307-314, 2002.

YOO, S. et al. Molecular structure of selected tuber and root starches and effect of amylopectin structure on their physical properties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s.l.], v. 57, n. 4, p. 1556-1564, 2009.

YOSHII, H. et al. Effect of additives on the formation of hollow particles in spray-dried powder. **Proceedings of the 15th International Drying Symposium (IDS2006)**, Budapest, Hungary, August 20–23, p. 1339-1344. 2006.

YOU, S., IZYDORCZYK, M. S. Molecular characteristics of barley starches with variable amylose content. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 49, n. 1, p.33-42, jul. 2002.

YU, L.; CHRISTIE, G. Measurement of starch thermal transitions using differential scanning calorimetry. **Carbohydrate Polymers**, Maryland Heights, v. 46, n. 2, p. 179-184, out. 2001.

YUAN, R. C. et al. Fine structure of amylopectin in relation to gelatinization and retrogradation behavior of maize starches from three wx - containing genotypes in two inbred lines. **Cereal Chemistry**, [s.l.], v. 70, n. 1, p. 81-89, 1993.

ZAVAREZE, E. R. et al. Poder de inchamento e solubilidade de amido de arroz submetido ao tratamento térmico com baixa umidade. **Brazilian Journal of Food Technology**, [s.l.], v. 2, p. 31-35, jan. 2009.

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

ZHANG, Z.; ZHAO, S.; XIONG, S. Morphology and physicochemical properties of mechanically activated rice starch. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 79, n. 2, p.341-348, jan. 2010.

ZHAO, S. et al. Development of waxy cassava with different Biological and physico-chemical characteristics of starches for industrial applications. **Biotechnology Bioengineering**, [s.l.], v. 108, n. 8, p.1925-1935, mar. 2011.

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

ZHU, F. et al. Anthocyanins, hydroxycinnamic acid derivatives, and antioxidant activity in roots of different Chinese purple-fleshed sweetpotato genotypes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s.l.], v. 58, n. 13, p. 7588-7596, 2010.

ZHU, F.; CORKE, H.; BERTOFT, E. Amylopectin internal molecular structure in relation to physical properties of sweetpotato starch. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 84, n. 3, p. 907-918, 2011.

ZHU, F.; WANG, S. Physicochemical properties, molecular structure, and uses of sweetpotato starch. **Trends in Food Science and Technology**, [s.l.], v. 36, n. 2, p. 68-78, 2014.

ZHU, F. et al. Physicochemical properties of sweetpotato starch. **Starch/Stärke**, [s.l.], v. 63, n. 5, p. 249-259, 2011.

ZOBEL, H. F. Molecules to Granules: A Comprehensive Starch Review. **Starch/Stärke**, [s.l.], v. 40, n. 2, p.44-50, 1988.