

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

**DESENVOLVIMENTO DE FÉCULA DE MANDIOCA
AUTO-EXPANSÍVEL**

IVO MOTTIN DEMIATE

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

BOTUCATU – SP
Julho – 1999

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

**DESENVOLVIMENTO DE FÉCULA DE MANDIOCA
AUTO-EXPANSÍVEL**

IVO MOTTIN DEMIATE

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Marney Pascoli Cereda

Co-orientador: Prof. Dr. Gilvan Wosiacki

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

BOTUCATU – SP
Julho – 1999

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JULIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE CIENCIAS AGRONOMICAS
CÂMPUS DE BOTUCATU

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TITULO: "DESENVOLVIMENTO DE FÉCULA DE MANDIOCA AUTO-EXPANSÍVEL".

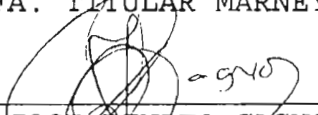
ALUNO: IVO MOTTIN DEMIATE

ORIENTADORA: PROFA. TITULAR MARNEY PASCOLI CEREDA


Aprovado pela Comissão Examinadora



PROFA. TITULAR MARNEY PASCOLI CEREDA



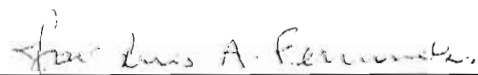
DR. JOSE RENATO CAGNON



PROFA. ASS. DRA. MARCIA MIGUEL CASTRO FERREIRA



DOUTOR OLIVIER VILPOUX



DR. JOSE LUIS AGAPITO FERNANDES

Data da Realização: 8 de setembro de 1999

AGRADECIMENTOS

À professora Marney Pascoli Cereda pela orientação, amizade e entusiasmo durante todo o desenvolvimento do trabalho.

Ao professor Gilvan Wosiacki pela amizade, confiança, apoio e incentivo.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa e à CAPES, que possibilitaram a realização deste trabalho através da concessão de cota de bolsa PICD/CAPES.

Ao Programa RHAE/Agroindústria pela concessão de apoio para desenvolvimento de parte das análises na França.

À JICA (*Japanese International Cooperation Agency*) por ter possibilitado a participação no curso de treinamento em Tecnologia de Enzimas.

Ao professor Sérgio Hugo Benez, representando a coordenação do Curso de PG em Agronomia, Área de Concentração em Energia na Agricultura, pela confiança e apoio.

Ao Dr. D. Bougeard, diretor do *Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR) / Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS)*, Lille, por ter permitido o desenvolvimento de análises espectroscópicas naquela instituição.

À Dra. Nathalie Dupuy, do LASIR / CNRS - *Université des Sciences et Technologie de Lille*, pela amizade, confiança e também pela grande contribuição na forma de orientação para realização das análises através de espectroscopia no infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR) e quimiometria.

Aos amigos do LASIR pelo apoio e amizade.

Ao Dr. Christian Mestres, do *Laboratoire de Technologie des Céréales, CIRAD/CA*, de Montpellier, pela orientação segura e entusiasmo no desenvolvimento das análises físico-químicas.

À Prof^a. e amiga Carmen Regina Marcati do Departamento de Ciências Florestais e ao Centro de Microscopia Eletrônica da UNESP-Botucatu pela realização das micrografias dos grânulos;

Aos amigos do Centro de Raízes e Amidos Tropicais (CERAT) pelos bons momentos de convivência.

À Ana Cláudia, minha esposa, pela amizade e apoio.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO.....	01
SUMMARY.....	03
1 INTRODUÇÃO.....	06
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	09
2.1 Amidos e féculas.....	10
2.2 Fécula de mandioca.....	12
2.3 Féculas e produtos amiláceos com propriedade de expansão.....	13
2.4 Amidos oxidados.....	19
2.5 Efeito da radiação ultravioleta e da luz visível sobre polissacarídeos.....	27
2.6 A fotoquímica e a química radioativa.....	29
2.7 Polímeros de ácido láctico.....	35
2.8 Amidos enxertados.....	37
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	44
3.1 MATERIAL.....	44
3.2 MÉTODOS.....	45
3.2.1 Planejamento experimental - Experimentos fatoriais para a seleção de variáveis.....	47
3.2.2 Efeito da ordem de adição dos reagentes.....	51
3.2.3 Efeito da concentração de permanganato e do tempo de contato com ácido láctico a 55°C.....	54

3.2.4 Efeito da concentração de permanganato e do tempo de contato com ácido lático a temperatura ambiente.....	55
3.2.5 Efeito da concentração de permanganato.....	56
3.2.6 Efeito da concentração e do tempo de contato com permanganato.....	59
3.2.7 Efeito do tratamento com permanganato e ácido lático em fécula de batata e amido de milho.....	61
3.2.8 Efeito de outros agentes oxidantes.....	61
3.2.9 Obtenção e caracterização das féculas de mandioca modificadas.....	64
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	75
4.1 Efeito da ordem de adição dos reagentes.....	80
4.2 Efeito da concentração de permanganato e do tempo de contato com ácido lático a 55°C	82
4.3 Efeito da concentração de permanganato e do tempo de contato com ácido lático a temperatura ambiente.....	84
4.4 Efeito da concentração de permanganato.....	86
4.5 Efeito da concentração e do tempo de contato com permanganato.....	88
4.6 Efeito do tratamento com permanganato e ácido lático em fécula de batata e amido de milho.....	90
4.7 Efeito de outros agentes oxidantes.....	91
4.8 Caracterização das féculas modificadas.....	93
4.8.1 Hidrólise enzimática da fécula modificada difícada.....	94
4.8.2 Coloração diferencial e microscopia dos grânulos.....	95
4.8.3 Viscosidade Aparente.....	98
4.8.4 Viscosidade Intrínseca.....	109

4.8.5 Calorimetria diferencial de varredura.....	112
4.8.6 Espectroscopia na região do infravermelho médio e análise quimiométrica dos dados.....	114
5 CONCLUSÕES.....	125
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	127

LISTA DE QUADROS

Quadro	Página
1. Composição química de fécula de mandioca nativa e fermentada	13
2. Variáveis de entrada e seus níveis em um experimento fatorial 2 ³	47
3. Variáveis independentes e seus níveis em um experimento fatorial 2 ³	49
4. Variáveis independentes e seus níveis em fatorial 2 ² com ponto central.....	50
5. Matriz experimental 2 ³ e volumes específicos de amostras obtidas pelo tratamento com KMnO ₄ (por 10 e 60 min.) e ácido láctico (0,5 e 2,0% p/p).....	76
6. Matriz experimental 2 ³ e volumes específicos de féculas modificadas com KMnO ₄ /ácido láctico em diferentes concentrações e tempos de reação.....	78
7. Matriz experimental 2 ² e volumes específicos de féculas modificadas com diferentes concentrações de KMnO ₄ e de ácido láctico.....	79
8. Efeito da ordem de adição dos reagentes na propriedade de expansão e no conteúdo de carboxilas das féculas de mandioca.....	80
9. Efeito das concentrações de KMnO ₄ e dos tempos de contato com ácido láctico 1,0% (p/p) na expansão e nos teores de carboxila em féculas de mandioca.....	82
10. Volumes específicos de féculas modificadas em diferentes tempos de reação com ácido láctico 1,0 % (p/p) a temperatura ambiente (20°C) e com duas concentrações de KMnO ₄ , e dessas féculas após desmineralização.....	84
11. Volumes específicos e teores de carboxilas de féculas de mandioca oxidadas com KMnO ₄ em duas concentrações (0,01 e 0,1 N), tratadas com ácido láctico 1,0% (p/p) e dessas amostras após desmineralização.....	86
12. Volumes específicos de féculas modificadas com diferentes concentrações e tempos de contato com KMnO ₄ e ácido láctico a 1,0% (p/p), desmineralizadas ou não.....	88
13. Volumes específicos médios de féculas modificadas obtidas com diferentes concentrações de permanganato de potássio e ácido láctico a 1,0% (p/p).....	89
14. Volumes específicos de amido de milho, de fécula de mandioca e de fécula de batata modificados com KMnO ₄ 0,1 N e ácido láctico 1,0% (p/p) em comparação com os nativos.....	90

15. Volumes específicos e teores de carboxilas de fécula modificada por tratamentos com peróxido de hidrogênio, hipoclorito de sódio ou permanganato de potássio, associados ao ácido láctico a 1,0% (p/p).....	92
16. Voumes específicos de fécula modificada obtida por reação com ácido láctico 1,0% (p/p) seguida de tratamento com permanganato de potássio 0,1N.....	93
17. Teores de glucose de fécula de mandioca nativa e modificada por oxidação com KMnO_4 0,2N e ácido láctico 1,0% (p/p).....	94
18. Viscosidade máxima, temperatura da viscosidade máxima, temperatura de gomificação e viscosidade a 50°C obtidas a partir dos viscoamilogramas das amostras em água e em tampões.....	102
19. Regressão linear entre viscosidades máximas de diferentes amostras de féculas de mandioca, determinadas em diferentes pHs (4,0, 5,0, 6,0, 6,5 e 7,0).....	105
20. Viscosidades intrínsecas e volumes específicos das amostras.....	110
21. Entalpia e temperatura de gomificação das amostras, determinadas por DSC.....	112
22. Conteúdo de amilose nas amostras, determinado através de DSC.....	113
23. Conteúdo de carboxilas, pH e volumes específicos das amostras de fécula de mandioca analisadas por espectroscopia no infravermelho médio.....	119
24. Predição da propriedade de expansão (volume específico, mL/g) por espectroscopia na região do infravermelho associada à regressão PLS.....	121

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Seção da molécula de (a) amilose e (b) detalhe da ramificação da molécula de amilopectina, incluindo a numeração dos carbonos na glucose.....	11
2. Variáveis ensaiadas para estabelecimento de processo de modificação de fécula de mandioca.....	46
3. Efeito do tempo de reação com solução 0,1N de KMnO_4 (10 ou 60 min.), da concentração de ácido láctico (0,5 ou 2,0 %) e da lavagem da fécula oxidada (150 ou 450 mL) na obtenção de fécula de mandioca modificada.....	48
4. Efeito da concentração de ácido láctico (1,0 a 25,0 % p/p) associado a KMnO_4 0,1N na obtenção de fécula modificada.....	49
5. Efeito da concentração de KMnO_4 (0,01 e 0,1N) e dos tempos de contato (1 e 2h) entre a fécula oxidada lavada e ácido láctico (0,5 a 2,0% p/p) na obtenção de fécula de mandioca modificada.....	50
6. Efeito das concentrações de KMnO_4 (0,01, 0,1 e 1,0 N) e de ácido láctico (0,1, 1,0 e 10,0 % p/p) na obtenção de fécula modificada.....	51
7. Efeito da ordem de adição dos reagentes na obtenção de fécula modificada.....	52
8. Efeito do tratamento com ácido láctico 2% (p/p) na obtenção de fécula modificada.....	52
9. Efeito do tratamento com KMnO_4 0,1 N na obtenção de fécula modificada.....	53
10. Efeito do tratamento com KMnO_4 (0,1 N) e ácido láctico 2,0% (p/p) na obtenção de fécula modificada.....	53
11. Efeito da concentração de permanganato de potássio (0, 0,01 e 0,1N) a temperatura ambiente e do tempo de contato com ácido láctico 0 e 1,0% (p/p) a 55°C (10, 30 e 60 min.).....	54
12. Efeito da concentração de permanganato de potássio (0,01 e 0,1N) a temperatura ambiente, do tempo de contato com ácido láctico 1,0% (p/p) a 20°C (10, 30 e 60 min.) e da desmineralização.....	56
13. Efeito da concentração de permanganato de potássio (0,01 e 0,1N) associado a tratamento com ácido láctico 1,0% (p/p) a temperatura ambiente por 10 min. na obtenção de fécula modificada.....	57

14. Procedimento experimental para a determinação do teor de carboxilas após desmineralização da amostra.....	58
15. Procedimento experimental para a determinação do teor de carboxilas após lavagem da amostra.....	58
16. Procedimento experimental para a determinação do teor de carboxilas sem desmineralização ou lavagem da amostra.....	59
17. Efeito da concentração (0, 0,001, 0,01, 0,1 e 0,2N) e do tempo de contato (10 e 30 min.) com permanganato de potássio associado ao tratamento com ácido láctico 0 e 1,0 % (p/p) na obtenção de fécula modificada.....	60
18. Fluxograma da obtenção de fécula de mandioca modificada por hipoclorito de sódio e ácido láctico.....	61
19. Fluxograma da obtenção de fécula de mandioca modificada por $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /peróxido de hidrogênio e ácido láctico.....	62
20. Fluxograma da obtenção de fécula modificada por reação com ácido láctico seguida pelo tratamento com permanganato de potássio.....	63
21. Fluxograma de obtenção da fécula modificada por reação com permanganato de potássio seguida por tratamento com ácido láctico.....	63
22. Fluxograma de obtenção das amostras modificadas com permanganato de potássio e ácido láctico ou ácido cítrico.....	65
23. Fluxograma de obtenção das amostras tratadas com ácido láctico e secas em estufa ou ao sol.....	66
24. Volumes específicos de féculas oxidadas com KMnO_4 0,1 N e tratadas com ácido láctico em concentrações de 1,0 a 25,0 % (p/p).....	77
25. Regressão linear entre concentração de ácido láctico utilizado na obtenção das amostras e seus volumes específicos.....	77
26. Teores de carboxilas ácidas nas féculas modificadas com KMnO_4 0,01 e 0,1 N e ácido láctico 1,0% (p/p) sem lavagem, desmineralizadas e apenas lavadas com água deionizada.....	86
27. Volumes específicos de féculas modificadas com diferentes concentrações de permanganato de potássio e ácido láctico a 1,0% (p/p).....	89
28. Amostras de féculas de mandioca expostas ao corante catiônico azul de metileno e observadas em microscopia de luz.....	96
29. Amostras observadas através de microscopia eletrônica de varredura.....	97

30. Viscoamilogramas da fécula de mandioca nativa (NAT) em água deionizada e em tampões.....	99
31. Viscoamilogramas da fécula de mandioca oxidada com permanganato, tratada com ácido láctico e lavada (LACW), em água deionizada e em tampões.....	100
32. Viscoamilogramas da fécula de mandioca oxidada com permanganato, tratada com ácido cítrico, lavada e seca em estufa (CITW), em água deionizada e em tampões.....	100
33. Viscoamilogramas da fécula tratada com ácido láctico, lavada e seca em estufa (LACOVW), em água deionizada e em tampões.....	100
34. Viscoamilogramas da fécula de mandioca tratada com ácido láctico, seca ao sol, lavada e seca (LACSUNW), em água deionizada e em tampões.....	100
35. Viscoamilogramas da amostra de polvilho azedo comercial (SOUR), em água deionizada e em tampões.....	101
36. Viscosidades máximas das amostras gomificadas em água ou tampões pH 4,0, 5,0, 6,0, 6,5, e 7,0.....	103
37. Temperaturas das viscosidades máximas das amostras gomificadas em água ou em tampões.....	107
38. Temperaturas de gomificação das amostras em água e em tampões.....	108
39. Viscosidades aparentes das amostras a 50°C, em diferentes pHs.....	109
40. Regressão linear entre a viscosidade intrínseca e o volume específico das amostras.....	111
41. Espectro infravermelho de amostras de fécula de mandioca.....	115
42. Três primeiros componentes principais: <i>loadings</i> (A, C, E) e <i>scores</i> (B, D, F).....	117
43. Coeficientes de regressão referentes a região espectral [1800–1525] - [1360–1030] cm ⁻¹	122
44. Coeficientes de regressão referentes a região espectral [1800–1540] cm ⁻¹	123

RESUMO

A produção de fécula de mandioca fermentada e seca ao sol (polvilho azedo) em alguns países da América do Sul, citada na literatura, é um exemplo de geração da propriedade funcional denominada auto-expansão. O polvilho azedo é empregado na elaboração de produtos alimentícios em caráter comercial. Estudos da propriedade de expansão do polvilho azedo possibilitaram concluir que a exposição de fécula de mandioca tratada com ácido láctico a radiação ultravioleta (UV)^{*} é capaz de promover o aparecimento dessa propriedade.

No presente trabalho propõe-se o desenvolvimento de féculas de mandioca auto-expansíveis modificadas por processo químico simplificado se comparado à obtenção do polvilho azedo ou da fécula tratada com ácido láctico e irradiada com UV.

Esse processo consta da oxidação da fécula de mandioca com solução de permanganato de potássio e posterior suspensão dessa fécula em solução de ácido láctico. As amostras secas em estufa são lavadas para remoção do excesso de reagentes. As lavagens não

* processo sob solicitação de patente (n. 9402303, de 25/07/1994), descrito por Nunes (1994).

eliminam a propriedade de expansão das amostras. Os amidos oxidados descritos na literatura formam pastas transparentes de baixas viscosidades e têm aplicação principalmente no setor têxtil e de papel. A propriedade de expansão desses amidos, entretanto, nunca foi avaliada.

A determinação da expansão resultou em valores superiores a 10 mL/g, comparáveis aos relatos da literatura de expansão de polvilho azedo e de fécula tratada com ácido láctico e irradiada com UV. As amostras foram analisadas e verificou-se que o teor de carboxilas foi aumentado pela modificação em cerca de quatro vezes em relação à fécula nativa. Foram caracterizadas também com relação a viscosidade aparente das pastas, viscosidade intrínseca e ao comportamento na análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC). As amostras quimicamente modificadas auto-expansíveis apresentaram propriedades semelhantes às do polvilho azedo e da fécula tratada com ácido láctico e seca ao sol. A viscosidade máxima diminuiu com o aumento do pH em todas as amostras e a expansão correlacionou-se linearmente com a viscosidade intrínseca ($y = -0,0776x + 18,022$; $r^2 = 0,8298$). A análise por calorimetria diferencial de varredura não mostrou diferenças.

A análise quimiométrica dos espectros na região do infravermelho médio detectou presença de grupamentos carboxila nas amostras modificadas, tanto na forma ácida quanto na forma de íon carboxilato. A análise dos dados espectrais pela regressão de mínimos quadrados parciais (PLS) permitiu prever a propriedade de expansão das amostras. O número de onda 1600 cm^{-1} , correspondente ao íon carboxilato, correlacionou-se positivamente com a expansão, enquanto a região ao redor de 1060 cm^{-1} , provavelmente relacionada ao oxigênio componente do anel piranosídico da glucose, correlacionou-se negativamente.

SUMMARY

DEVELOPMENT OF CASSAVA STARCH PRESENTING EXPANSION PROPERTY

Botucatu, 1999. 149 p. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

Author: IVO MOTTIN DEMIATE

Adviser: MARNEY PASCOLI CEREDA

Co-Adviser: GILVAN WOSIACKI

The production of fermented and sundried cassava starch (cassava sour starch) in some countries of South America, as described in the literature, is an example of generation of the functional property denominated expansion ability (auto-expansion). In Brazil, this fermented starch is commercially employed in the production of several food products. Studies about physico-chemical characteristics of cassava sour starch indicated that

UV-irradiation of lactic acid treated cassava starch* generated modified starches that expanded just as cassava sour starch.

In the present work the development of chemically modified cassava starch is proposed by a chemical process less complex than that employed on the production of cassava starches presenting expansion ability (cassava sour starch or UV-irradiated lactic acid treated cassava starch).

This process involves previous oxidation of native cassava starch with potassium permanganate, followed by suspension in lactic acid solution. The samples are oven-dried before or after being washed to promote the removal of excess reagents. Washings do not influence the expansion of the modified samples. Oxidized starches described in the literature form clear and low viscosity pastes and are used mainly at the textile and paper industry. Their expansion property, however, was never evaluated.

The determination of expansion of the samples revealed specific volumes higher than 10 mL/g, comparable with bibliographic data of commercial cassava sour starch or lactic acid treated and UV-irradiated samples. The carboxyl content was increased four times in comparison with native starch. The samples were also analyzed with relationship to apparent viscosity of the pastes, intrinsic viscosity and behavior in the differential scanning calorimetry analysis. Results showed that chemically modified samples had similar properties when compared with commercial cassava sour starch as well as with sundried lactic acid treated cassava starch. Maximum viscosity decreased with increasing pH for all samples presenting expansion ability, and the expansion was linearly correlated with intrinsic viscosity ($y = -0,0776x + 18,022$; $r^2 = 0,8298$). DSC analysis did not reveal differences among samples.

* Pending patent (n. 9402303, 25Sept.1994), described by Nunes (1994).

The chemometric analysis of the mid infrared spectra showed the presence of carboxyl groups in modified samples, both in the acid as in the carboxylate ion form. Spectral data analysis by partial least squares regression (PLS) allowed to foresee the expansion property of the samples. The 1600 cm^{-1} wave number, corresponding to the carboxylate ion was positively related with the expansion while another at around 1060 cm^{-1} , probably related to the oxygen of the glucose pyranosidic ring was negatively related with the expansion.

1 INTRODUÇÃO

A produção de amidos modificados tem se tornado cada vez mais importante ao desenvolvimento de vários setores industriais, incluindo o setor têxtil, de papel e celulose e a indústria alimentícia. A necessidade de materiais biodegradáveis tem influenciado a pesquisa de amidos com novas propriedades funcionais com vistas à substituição de derivados de petróleo em muitas aplicações, tais como em plásticos.

Um exemplo desse tipo de substituição foi o desenvolvimento do produto denominado ECO-FOAM[®] pela companhia americana *National Starch*[®]. Trata-se de um substituto do poliestireno expandido empregado como enchimento (*loose-fill*) em embalagens. Esse produto é composto quase que exclusivamente de amido de milho (99%) e óleo vegetal comestível, sendo livre de componentes tóxicos ou prejudiciais ao ambiente. É obtido por extrusão, processo similar ao utilizado para a produção de cereais matinais e de *snacks*, onde a descompressão do vapor d'água contido no amido gera uma estrutura alveolar característica, com muitas bolhas de ar. A aplicação do produto pode substituir diretamente o poliestireno, plásticos, espumas injetadas e papel, usados para proteger cargas embaladas ou para preencher espaços vazios em embalagens. A disposição do produto no ambiente é

facilitada por ser biodispersível, podendo ser feita, por exemplo, através de compostagem (Eco-Foam[®], 1995).

Shogren et al. (1993), considerando a obtenção de plásticos biodegradáveis a partir de amidos, afirmam que a meta final das pesquisas nessa área é a preparação de itens de consumo descartáveis empregando-se o amido puro, excluindo-se a mistura de compostos sintéticos na formulação. Como exemplos dessa classe de produtos citam-se os amidos expandidos por extrusão (Shogren et al., 1993; Shogren et al., 1998a; Shogren et al., 1998b; Tatarka & Cunningham, 1998).

Nessa mesma linha de produtos cita-se um amido modificado elaborado em alguns países da América do Sul, no Brasil denominado polvilho azedo. Esse produto é obtido pela fermentação láctica da fécula de mandioca, seguida por secagem ao sol.

O polvilho azedo apresenta a propriedade de auto-expansão, sem necessidade do emprego de processos de extrusão, inclusão de microrganismos levedantes ou agentes químicos geradores de gás, sempre essenciais às matérias-primas amiláceas. A expansão obtida com esse amido tem despertado a atenção de pesquisadores em diferentes países e ocasionado interesse em elucidar a modificação ocorrida na fécula nativa, responsável por essa propriedade tecnológica. Muitos tipos de produtos expandidos têm se apresentado como importantes fontes de divisas, podendo-se citar, na indústria alimentícia os *snacks* salgados, os cereais matinais e as pipocas, sendo os dois primeiros obtidos por extrusão convencional. As pipocas são elaboradas através de uma descompressão rápida sob alta temperatura em equipamentos simples, denominados de “canhões”. Diferentemente desse mecanismo, a farinha de trigo pode reter gás carbônico gerado por fermentação alcoólica graças ao seu complexo protéico, tendo por base o glúten.

Entre os muitos amidos modificados descritos na literatura encontram-se os obtidos pelo processo denominado enxertia (*grafting*), que envolve a reação do amido com um composto orgânico sintético, em geral moléculas hidrófobas tais como vinil acetato, metil meta acrilato, acrilonitrilo e estireno ou hidrófilas como o ácido acrílico, em presença de pares óxido-redutores ou de radiação. Esses produtos têm aplicações industriais diversas, entre as quais espessantes em soluções aquosas, super absorventes de fluidos, filmes biodegradáveis e agentes floculantes. Através de alguns experimentos preliminares foi possível obter fécula de mandioca auto-expansível por processo químico relacionado à enxertia (Demiate, 1997¹).

Os objetivos do presente trabalho são (a) desenvolver féculas de mandioca auto-expansíveis em um procedimento químico simplificado se comparado à secagem solar de fécula tratada com ácido láctico, (b) estudar alterações em características físico-químicas decorrentes das modificações da fécula relacionadas à propriedade de auto-expansão e (c) caracterizar as amostras modificadas, pelo emprego da espectroscopia na região do infravermelho médio associada à análise matemática multivariada (quimiometria) a fim de identificar alterações estruturais ligadas à propriedade de auto-expansão.

¹ DEMIATE, I.M. (Centro de Raízes Tropicais, UNESP – Câmpus de Botucatu). Resultados não publicados, 1997.

2 REVISÃO DE LITERATURA

A revisão bibliográfica apresenta os tópicos considerados relevantes à compreensão do trabalho experimental, incluindo a importância e particularidades da fécula de mandioca e de féculas e produtos amiláceos que apresentam propriedade de expansão, assim como de amidos oxidados e enxertados. O efeito da radiação solar sobre polissacarídeos é também abordado e demonstra-se que a região ultravioleta do espectro tem ação degradativa sobre essas biomoléculas apesar de haver dúvidas quanto à absorção da radiação.

O ácido láctico é um dos compostos químicos adicionados à fécula de mandioca pelo processo fermentativo envolvido na produção do polvilho azedo (Nunes, 1994; Nunes & Cereda, 1994; Shen & Wang, 1998). A adição desse ácido à fécula de mandioca seguida de exposição à radiação ultravioleta foi responsabilizada pela promoção da propriedade de expansão (Nunes, 1994; Nunes & Cereda, 1994). Em função desse envolvimento com a propriedade de expansão da fécula de mandioca, o ácido láctico é considerado, especialmente em relação ao seu potencial na obtenção de polímeros de interesse comercial.

Verifica-se também, na literatura, uma comparação entre a fotoquímica e a química

radioativa, quando autores destacam a maior energia das radiações gama e dos raios X em relação ao espectro visível e ultravioleta.

Como último item da revisão, a modificação de amidos conhecida como enxertia (*grafting*) é abordada e relatos da literatura são citados. A forma de obtenção desses amidos parece apresentar alguns pontos em comum com a obtenção de féculas de mandioca auto-expansíveis.

2.1 Amidos e Féculas

Cada amido é único em termos de organização dos grânulos e estrutura de seus constituintes poliméricos, e generalizações para amidos de diferentes fontes devem ser limitadas (BeMiller, 1997).

Fécula e amido são sinônimos, entretanto, na legislação brasileira (Brasil, 1978) denomina-se amido a fração amilácea encontrada em órgãos aéreos como grãos e frutas e fécula, a fração amilácea de órgãos subterrâneos como raízes e tubérculos. A diferenciação não ocorre na composição química, mas sim na origem do produto e em propriedades funcionais e tecnológicas (Veiga et al., 1994).

Amidos e féculas apresentam-se sob a forma granular, concentrados em órgãos de reserva das plantas, sendo compostos por cadeias lineares (amilose) e ramificadas (amilopectina) formadas de unidades de glucose unidas por ligações glicosídicas α -(1 \rightarrow 4) e α -(1 \rightarrow 6), conforme ilustrado na Figura 1 (Wurzburg, 1986; Galliard, 1987).

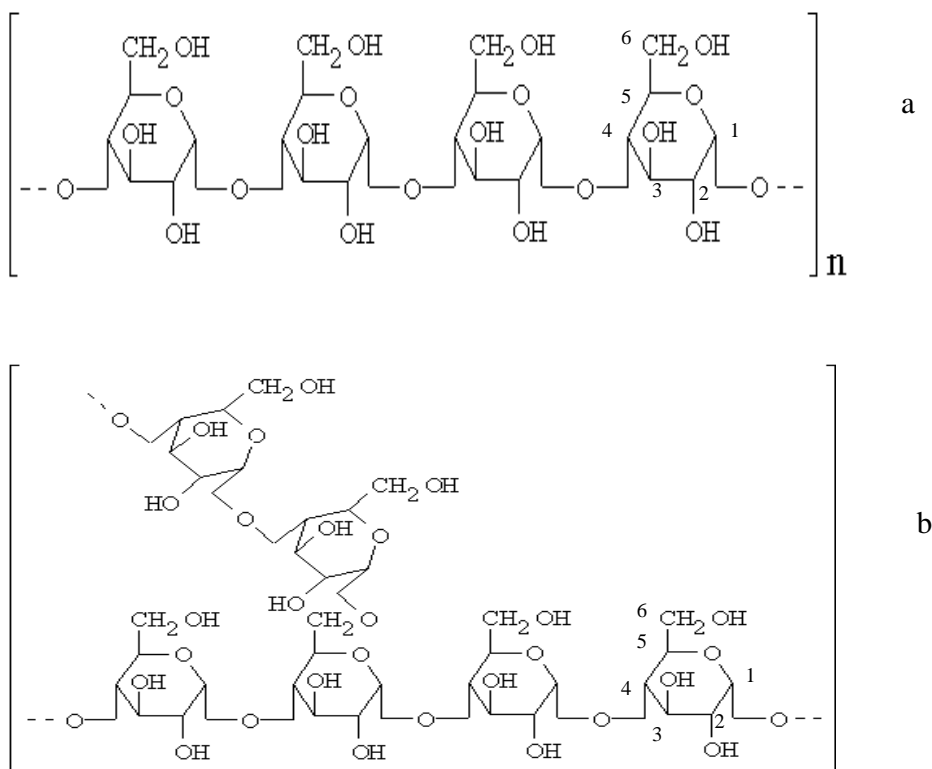


FIGURA 1. Seção da molécula de (a) amilose e (b) detalhe da ramificação da molécula de amilopectina, incluindo a numeração dos carbonos na glucose. Fonte: Wurzburg (1986), adaptado.

A amilose é essencialmente linear e há predominância das ligações α -(1 \rightarrow 4). O peso molecular desse polímero é variável com a fonte e as condições de processamento empregadas na extração do amido, podendo conter de 200 a 2000 unidades de glucose (Wurzburg, 1987). Em uma das extremidades da cadeia polimérica a unidade terminal de glucose apresenta uma hidroxila primária e duas secundárias, assim como um grupamento aldeído redutor na forma de um hemiacetal interno, sendo pois denominado de final redutor da molécula. A extremidade oposta ou final não-redutor, apresenta uma unidade de glucose contendo uma hidroxila primária e três secundárias, sendo que as outras unidades de glucose

do polímero apresentam uma hidroxila primária e duas secundárias (Wurzburg, 1987).

A molécula de amilopectina é um polímero ramificado que apresenta, além das unidades de glucose ligadas linearmente através de ligações α -(1 \rightarrow 4), ramificações no carbono 6 com ligação glicosídica α -(1 \rightarrow 6). O comprimento das ramificações é variável mas é comum apresentarem entre vinte e trinta unidades de glucose (Wurzburg, 1987).

A proporção entre amilose e amilopectina varia de acordo com a origem do amido. A maioria dos amidos e féculas comerciais, de milho, trigo, batata e mandioca, contêm de 18 a 28% de amilose, sendo que os dois primeiros apresentam os teores mais elevados e as féculas os teores mais baixos de amilose (Wurzburg, 1987).

2.2 Fécula de mandioca

O amido nativo ou modificado é empregado nas indústrias de alimentos, de papel e celulose, têxtil, na produção de adesivos, por exemplo. O uso industrial da fécula de mandioca é determinado a partir do conhecimento de suas propriedades físico-químicas (Rickard et al., 1990).

Defloor et al. (1998) determinaram propriedades físico-químicas de féculas de mandioca e encontraram distribuição de diâmetros dos grânulos das féculas entre 3 e 32 μ m, e o diâmetro médio dos grânulos foi de 9,5 a 13,6 μ m. Garcia et al. (1997) encontraram grânulos com diâmetros entre 3 e 30 μ m e diâmetro médio de 15 μ m. Yamada et al. (1987) determinaram o diâmetro médio dos grânulos como sendo de 14 μ m. Ssiroth et al. (1998) encontraram diâmetro médio dos grânulos de fécula de mandioca de 12 μ m, com distribuição normal de diâmetros entre 7 e 28 μ m. Em outro trabalho, Ssiroth et al. (1999)

encontraram diâmetro médio de 15 μm , com distribuição de diâmetros entre 8 e 22 μm , para quatro variedades cultivadas na Tailândia e colhidas em cinco épocas diferentes.

A composição química da fécula de mandioca é mostrada no Quadro 1.

QUADRO 1. Composição química de fécula de mandioca nativa e fermentada.

Componente (% p/p)					
Carboidratos	Proteína	Lipídios	Fibras	Cinzas	Referência
98,2	0,34	-	-	0,36	Camargo et al. (1988)
-	0,03-0,60	0,08-1,54	-	0,02-0,33	Rickard et al. (1990)
98,1	0,38	0,22	0,62	0,14	Cereda et al. (1995)
-	0,14	0,22	0,38	0,14	Sarmento (1997)
99,2	0,41	0,13	0,09	0,21	Franco & Tavares (1998)
-	0,15-0,30	< 0,01	-	0,08-0,15	Sriroth et al. (1999)
98,2	0,34	-	-	0,35	Camargo et al. (1988)*
97,6	0,38	0,33	0,54	0,55	Cereda et al. (1995)*
97,2	1,83	0,08	0,11	0,27	Franco & Tavares (1998)*

* fécula de mandioca fermentada (polvilho azedo).

2.3 Féculas e produtos amiláceos com propriedade de expansão

No Brasil, a fécula de mandioca fermentada e seca ao sol, conhecida como polvilho azedo, apresenta propriedades funcionais peculiares, entre as quais destaca-se a sua capacidade de expansão, que ocorre entretanto, sem a necessidade de extrusão. O emprego da fécula fermentada e seca ao sol está vinculado exclusivamente a essa característica tecnológica (Camargo et al., 1988; Cárdenas & De Buckle, 1980; Cereda, 1983c; Nakamura & Park, 1975; Petruccelli et al., 1993; Wetsby & Cereda, 1994), sendo usada como ingrediente na elaboração de biscoitos e de pães de queijo, de ampla aceitação no país. Na China, Shen et al. (1998) empregaram o polvilho azedo em mistura com farelo de soja, na proporção de 80:20 e obtiveram produto panificado mais barato e nutritivo quando comparado ao pão de trigo tradicional.

A fermentação da fécula de mandioca resulta na produção de ácidos

orgânicos, incluindo os ácidos láctico, acético, propiônico e butírico (Cereda, 1981; Cereda, 1983a; Cereda & Lima, 1985; Demiate et al., 1999), em concentrações que podem atingir cerca de 1% (p/p) do produto final (Mestres & Rouau, 1997). As proporções entre as concentrações desses ácidos são variáveis e estão relatadas na literatura (Cereda, 1983a; Cereda & Lima, 1985; Demiate et al., 1999). Outros autores estudaram as alterações químicas do polvilho azedo, e constataram a parcial hidrólise ácida e enzimática da fécula (Nakamura e Park, 1975; Cárdenas & de Buckle, 1980; Camargo et al. 1988; Petruccelli et al., 1993; Plata-Oviedo & Camargo, 1995; Franco & Tavares, 1998).

A presença de ácidos orgânicos e de outros produtos da fermentação na fécula de mandioca fermentada, entretanto, não é suficiente para introduzir a propriedade de expansão. Alguns autores estudaram, então, a próxima etapa do fluxograma de produção do polvilho azedo: a secagem ao sol (Nunes, 1994; Nunes & Cereda, 1994; Plata-Oviedo & Camargo, 1994, 1998; Dufour et al., 1996; Mestres & Rouau, 1997). Nunes (1994) e Nunes & Cereda (1994) comprovaram que a secagem solar e especificamente determinados comprimentos de onda na região ultravioleta do espectro eletromagnético eram co-responsáveis, juntamente com o ácido láctico, pela promoção da propriedade de expansão. Os autores desenvolveram um equipamento, que está sob solicitação de patente (processo n. 9402303, de 25/07/1994), para irradiação com ultravioleta de fécula de mandioca previamente tratada com ácido láctico e obtenção de um produto com expansão similar àquela do polvilho azedo seco ao sol.

Estudos microscópicos (microscopia de luz e eletrônica de varredura) não revelaram diferenças morfológicas quando o polvilho azedo foi comparado com a fécula de mandioca nativa (Franco & Tavares, 1998), porém Cárdenas & De Buckle (1980) assim como Plata-Oviedo & Camargo (1995) encontraram pequenas perfurações e irregularidades na

superfície dos grânulos da fécula fermentada e atribuíram isso a ação de enzimas e dos ácidos orgânicos presentes na fermentação. Estudos viscoamilográficos revelaram comportamento característico do polvilho azedo, sendo que Cereda (1983b) propôs modificação da metodologia a fim de adequá-la a esse produto. Devido a sua menor viscosidade, propôs analisá-lo em concentração mais elevada, de 8%, ao invés de 6% comumente empregada para a fécula de mandioca nativa. Petruccelli et al. (1993) caracterizaram amostras de polvilho azedo da Colômbia e do Brasil e concluíram que as modificações estruturais dos grânulos alteraram propriedades funcionais, destacando-se a maior capacidade de absorção de água, a maior solubilidade e a menor viscosidade da pasta, quando comparado à fécula nativa. Resultado similar foi encontrado por Nunes (1994) e Nunes & Cereda (1994) para fécula de mandioca tratada com ácido láctico e irradiada com ultravioleta.

A necessidade da radiação ultravioleta para promover a expansão da fécula fermentada ou tratada com o ácido láctico (Nunes, 1994; Nunes & Cereda, 1994) revelou-se a mais importante informação relativa à elucidação da modificação química responsável por essa propriedade tecnológica. A exposição à radiação ultravioleta de fécula em mistura com ácido láctico permitiu buscar na literatura processos similares para a modificação de amidos.

Mestres & Rouau (1997), que estudaram a influência da fermentação e das condições de secagem em características físico-químicas de fécula de mandioca, sugeriram a hipótese de haver um mecanismo de degradação oxidativa durante a secagem solar, pois a fécula de mandioca parece ser muito sensível a esse fenômeno (Mat Hashim et al. 1992; Gholap et al., 1993; Paterson et al., 1994; Sriburi et al., 1999).

Mat Hashim et al. (1992) estudaram o efeito de baixas concentrações dos antioxidantes sulfito de sódio e n-propil-galato no poder de inchamento e solubilidade de fécula

de mandioca e concluíram que a adição de sulfito diminuiu o volume de inchamento dos grânulos, promovendo elevada solubilização dos polissacarídeos na fase macromolecular contínua. A adição de n-propil-galato reverteu esse fenômeno, o que os autores atribuíram a reações de despolimerização óxido-redutivas (ORD). Na seqüência do estudo, Paterson et al. (1994) consideraram amidos de outras fontes e concluíram que a diminuição do volume de inchamento e o aumento da solubilização não eram alterações que ocorriam exclusivamente na fécula de mandioca. O grau de alteração, entretanto, foi variável e os autores classificaram alguns amidos e féculas conforme a susceptibilidade à despolimerização óxido-redutiva: batata > mandioca = sagu > arroz > trigo > milho.

De acordo com Sriburi et al. (1999), a fécula de mandioca é particularmente sensível à despolimerização quando processada por extrusão. Os autores também destacam a elevada sensibilidade dessa fécula à despolimerização óxido-redutiva (ORD) quando comparada a outros amidos e féculas. A adição de baixas concentrações de compostos como sulfito, ácido ascórbico e glutatión, que interagem com o oxigênio para produzir radicais livres, causa alterações nas propriedades da fécula. A quantidade adicionada desses compostos é importante uma vez que a máxima degradação ocorre em uma concentração específica. As alterações decorrentes da adição de agentes óxido-redutores podem ser interrompidas ou ao menos minimizadas com o emprego de n-propil-galato, que reage com os radicais livres presentes. Demonstrou-se que o uso de sulfito na fécula de mandioca foi responsável por alterações na propriedade de gomificação dos grânulos, na viscosidade das pastas e no peso molecular médio da amilose, da amilopectina ou de ambas.

Chinnaswamy & Bhattacharya (1983a) estudaram propriedades físico-químicas de amostras de arroz, relacionando-as com a propriedade de expansão. Essa

propriedade tecnológica é essencial à produção de arroz expandido, um alimento comum na Índia. Os autores afirmam que o conteúdo de amilose correlacionou-se com a expansão; a máxima expansão ocorreu com amostras que continham 27% de amilose total ou 13,5% de amilose insolúvel em água quente. A importância do amido na propriedade funcional foi destacada pelos autores, que isolaram e compararam a expansão do amido de arroz com a da fécula de mandioca. Observaram que a fécula expandiu duas vezes mais que o amido de arroz. Chinnaswamy & Bhattacharya (1986) estudaram as frações do amido de arroz separadas por cromatografia de permeação em gel e confirmaram a importância da qualidade do amido na propriedade de expansão.

Estudos sobre arroz expandido (“soprado”, “estalado” e “escamado”), alimento tipo *snack* popular na Índia, foram desenvolvidos por Chinnaswamy & Bhattacharya (1983a, 1983b, 1986) e Murugesan & Bhattacharya (1991a, 1991b). Esse tipo de alimento é obtido pela exposição de grãos de arroz a um tratamento denominado *high temperature short time* (HTST), empregando-se areia ou ar aquecido (*ca.* 300°C/10s). Murugesan & Bhattacharya (1991b) concluíram que a umidade de 14% do arroz era favorável à expansão, porém perceberam que após uma secagem ao sol até 9% de umidade e subsequente equilíbrio a 14% ocorreu um aumento na expansão de cerca de 30%. Concluíram também que a imersão do arroz em solução de NaCl a 2% causou um aumento da expansão da ordem de 15%.

Chinnaswamy (1993) investigou a propriedade de expansão dos amidos de cereais quando processados por extrusão. O autor justifica o estudo afirmando que nem todos os cereais e seus amidos apresentam o mesmo grau de expansão, ainda que submetidos ao mesmo processamento, o que indica diferentes propriedades dessas matérias-primas. As estruturas ramificadas parecem exercer controle sobre a expansão de amidos pelo processo de extrusão.

Vários métodos, como alterações no processamento, aditivos químicos, irradiação (gama) e suas combinações, foram empregados para alterar as estruturas ramificadas do amido e a sua relação com a propriedade de expansão foi estudada. O autor concluiu que, aparentemente, alterações na estrutura ramificada do amido alteram a propriedade de expansão. A composição química dos amidos em termos de amilose e amilopectina afeta a expansão, porém a compreensão desses efeitos ainda não está clara. Análises de cromatografia de permeação em gel permitiram ao autor concluir que combinações de modificações, físicas, químicas, atômicas e a extrusão, causaram progressiva degradação da fração ramificada do amido (amilopectina), com a geração de fragmentos de menores pesos moleculares. O estudo do fracionamento molecular mostrou que a fração amilopectina foi o fator mais relacionado à expansão dos amidos considerados, tendo sido alterada por vários tratamentos, resultando em expansões máximas.

Amidos de milho contendo diferentes teores de amilose (0, 25, 50 e 70%) e 0, 2,5 ou 5% de persulfato de potássio, peróxido de hidrogênio ou de nitrato de amônio cérico, foram expostos a diferentes doses de radiação gama e submetidos a extrusão (Sokhey & Chinnaswamy, 1992). Alguns tratamentos contendo aditivos promoveram aumento da solubilidade do amido nativo de <1% para 100%. O peso molecular e a capacidade de ligação com iodo diminuíram sensivelmente com os tratamentos. Os autores consideram a irradiação como uma técnica promissora para a alteração do peso molecular de amidos, possibilitando amenizar diferenças varietais que interfeririam na propriedade de expansão de amidos e de cereais. Concluíram que o aumento da dose de radiação gama (de 0 a 30 kGy) provocou aumento da expansão de amidos contendo 25 e 50% de amilose; o amido sem amilose apresentou menor expansão quando irradiado, enquanto o amido com 70% de amilose não apresentou alteração na expansão com a irradiação. A expansão de todos os amidos tratados

com persulfato de potássio, peróxido de hidrogênio ou nitrato de amônia cérico foi menor, quando submetidos ou não a irradiação. A capacidade de ligação com iodo dos amidos com altos teores de amilose diminuiu drasticamente com os tratamentos químicos, indicando reorganizações moleculares incluindo degradação e formação de ramificações.

2.4 Amidos oxidados

Na literatura relativa a amidos modificados cita-se que no caso específico da obtenção de amidos oxidados, a fécula de batata foi mais susceptível à oxidação promovida por hipoclorito de sódio quando comparada ao amido de cevada (Forsell et al. 1995). Há, porém, poucos trabalhos publicados que tratam de propriedades funcionais de amidos oxidados (Ali & Kempf, 1986; Parovuori et al., 1995).

Os amidos ao serem oxidados adquirem propriedades funcionais de interesse industrial tais como a capacidade de geração de pastas fluídas com alto teor de sólidos, elevada transparência e resistência à retrogradação (Torneport et al, 1990, Muhrbeck et al., 1990; Wing, 1994). Torneport et al. (1990) caracterizaram quimicamente fécula de batata oxidada com bromo e encontraram uma relação logarítmica entre o teor de fécula, determinado enzimaticamente (Termamyl 120L[®] e amiloglucosidase), e os teores de grupos carboxila e carbonila introduzidos pelo processo de modificação. A caracterização física das amostras oxidadas envolveu a análise por calorimetria diferencial de varredura, observação microscópica dos grânulos e análise reológica (Muhrbeck et al., 1990). Os autores concluíram que as enzimas amilolíticas empregadas para a determinação do teor de amido não reconhecem as unidades de anidrogucose oxidadas e nem as unidades de anidrogucose vizinhas às oxidadas. O aumento no

teor de bromo na reação de oxidação causou decréscimo do peso molecular e redução da viscosidade.

As transformações ocorridas em fécula de batata oxidada com hipoclorito de sódio foram avaliadas por Boruch (1985). De acordo com o autor, estudos teóricos demonstraram que durante a oxidação de carboidratos o grupamento carbonila do carbono anomérico é submetido mais facilmente à oxidação, seguido pelo grupo hidroxila primário do carbono 6. Os outros grupos hidroxila, ou seja, dos carbonos 2, 3 e 4 são menos susceptíveis à oxidação. A ação do oxigênio não está bem estabelecida e há dúvidas se ocorre formação de grupos carboxila somente nos carbonos 1 e 6 ou se ocorre também nos carbonos 2 e 3. Entre as alterações físico-químicas ocorridas na fécula de batata pela oxidação com hipoclorito de sódio, Boruch (1985) destacou a formação de grupamentos carboxila nos carbonos 6 (ácido glucurônico, cerca de 75%) e 1 (ácido glucônico, cerca de 25%), a hidrólise de ligações glicosídicas causando aumento do poder redutor e redução de viscosidade, o aumento da resistência à hidrólise enzimática, a menor formação de complexos coloridos com iodo e a geração de pastas muito claras.

Floor et al. (1989) avaliaram a oxidação de maltodextrinas e de amido pelo sistema tungstato-peróxido de hidrogênio em meio aquoso e concluíram que essas macromoléculas são susceptíveis ao processo oxidativo, resultando em ácidos carboxílicos oligoméricos (1,1 a 2,5 mmol COOH/g) com consumo de até 50% do oxidante. O principal produto da reação detectado pelos autores foi um oligoglicosídeo terminado por ácido eritrônico (grau de polimerização 11 a 22), resultante da descarboxilação seqüencial do final redutor e da clivagem glicólica oxidativa das unidades de glucose internas, responsável por substancial despolimerização do polissacarídeo.

Hebeish et al. (1992) oxidaram amidos de milho e de arroz usando clorito de sódio associado a formaldeído e concluíram que a viscosidade aparente diminuiu com a oxidação e que o amido de milho foi mais susceptível que o de arroz ao processo oxidativo. Os autores determinaram os teores de carboxila nos amidos oxidados, que variaram desde 0,06 até cerca de 0,28 % (p/p). A diferente susceptibilidade dos dois amidos estudados foi relacionada com a maior proporção de amilopectina no amido de arroz, o que associa-se com a maior cristalinidade quando comparada à do amido de milho. Dessa forma o amido de arroz seria mais resistente que o de milho ao ataque oxidativo. Os autores ainda citam a diferença no diâmetro dos grânulos, a associação dos polissacarídeos no interior dos grânulos, o número de ligações sensíveis à oxidação, a proporção de regiões cristalinas e amorfas e o peso molecular da amilose e da amilopectina desses amidos como fatores que podem interferir na susceptibilidade à oxidação.

Autio et al. (1992) analisaram propriedades físico-químicas e microestruturais de féculas de batata oxidadas empregadas em indústria de papel, examinando alterações estruturais induzidas pelo calor. A determinação dos teores de carboxila e de carbonila das féculas de batata oxidadas comerciais resultou em valores entre 0,82 e 1,05 % e 0,21 e 0,26%, respectivamente. Os autores afirmam que a fécula de batata é uma matéria-prima adequada ao processo de oxidação pois não apenas a amilopectina mas também a amilose é solubilizada, o que melhora a aderência da fécula a superfícies (na cobertura de papel, por exemplo) não havendo formação de géis durante o resfriamento, fenômeno comum em amidos de cereais e relacionado à amilose.

Amidos oxidados assim como alguns derivatizados (carboximetil, carboxietil, entre outros) apresentam carboxilas em suas moléculas, mas em concentrações

comumente menores que 1% e que raramente atingem 3% (Smith, 1967). A presença de grupamentos carboxila e carbonila em amidos oxidados dificulta a formação de gel e isso melhora sua aplicação na indústria de papel (Autio et al., 1996; El-Shinnawy et al., 1997).

Autio et al. (1996) compararam amidos de cevada oxidados com aqueles hidrolisados por ácido em um estudo sobre alterações estruturais induzidas por calor, analisando características viscoelásticas. Os amidos oxidados estudados apresentavam teores de carboxilas entre 0,65 e 1,52 % e de carbonilas entre 0,56 e 0,84 %. As amostras oxidadas foram obtidas pelo emprego de duas concentrações de NaOCl e as amostras hidrolisadas pela incubação com HCl 1 M em dois tempos de reação. Suspensões a 25% foram cozidas em autoclave (120°C/20 minutos) e as propriedades reológicas das pastas analisadas durante o resfriamento. Todas as amostras formaram géis durante o resfriamento, sendo que a taxa de formação e a rigidez dos géis decresceu da amostra mais hidrolisada para a mais oxidada. A formação de gel ocorreu em temperaturas mais elevadas para as amostras hidrolisadas quando comparadas às oxidadas. O maior peso molecular da amilose nas amostras hidrolisadas foi relacionado como uma das razões para as diferenças na formação dos géis. O peso molecular da amilose da amostra mais hidrolisada, entretanto, foi quase o mesmo daquele da amostra menos oxidada e mesmo assim a formação de gel foi distinta entre as amostras. Nesse caso, conforme Autio et al. (1996), as diferenças na formação dos géis podem estar associadas à presença de grupamentos carboxila e carbonila na amostra oxidada, que dificultariam a formação de gel de amilose (Boruch, 1985). Uma outra possibilidade seria a influência da amilopectina (dependente do peso molecular e das ramificações) na formação de gel de amilose (Autio et al., 1996).

Paterson et al. (1996) estudaram a despolimerização de polissacarídeos do amido por mecanismo óxido-redutivo (ORD) induzido por sulfito e concluíram que a degradação

oxidativa altera a integridade das macromoléculas do amido após a gomificação e pode ser um fator importante à compreensão do comportamento funcional de agentes oxidantes em produtos panificados. Conforme os autores, o efeito melhorador do ácido ascórbico em panificação é atribuído exclusivamente a alterações nas proteínas do glúten, o que pode não representar a realidade.

Vallès-Pàmies et al. (1997) determinaram o efeito de aditivos de baixos pesos moleculares sobre a viscosidade de fécula de mandioca, incluindo sulfito, ascorbato e glutatión. A análise da viscosidade intrínseca indicou que ocorreu degradação do polissacarídeo pela ação do sulfito. O ascorbato promoveu a degradação mais intensa enquanto o glutatión causou discreta despolimerização. Sais como o cloreto de sódio e o sulfato de sódio não causaram alterações na viscosidade. Os resultados levaram os autores a concluir que trata-se de um processo óxido-redutivo. Os autores citam que no processamento por extrusão, o aumento da conversão do amido resulta em maior grau de expansão e uma das interpretações é que a fração polissacarídica extra-granular é mais efetiva na formação e manutenção de um filme coeso na superfície das bolhas de vapor d'água em expansão. Consideram que, se os oxidantes promovem a conversão do amido, uma explicação similar poderia ser usada para justificar o papel de agentes oxidantes como melhoradores da qualidade de produtos panificados. Os autores admitem que, embora os dados de viscosidade intrínseca evidenciem a degradação polissacarídica, não está claro qual a extensão desta degradação e se é a amilopectina, a amilose ou ambas que são degradadas.

Hill & Gray (1999) estudaram o efeito de sulfito e propil-galato ou ácido ferúlico na despolimerização térmica de polissacarídeos em alimentos (gomas e amidos) e concluíram que esse fenômeno pode exercer importante influência na textura de muitos

alimentos. Essa degradação pode ocorrer em pH neutro e acredita-se tratar de um processo de despolimerização óxido-redutiva (ORD), que poderia ser controlada pela adição de agentes anti-oxidantes. Os autores destacam que estudos preliminares demonstraram que o ácido ferúlico foi capaz de eliminar os efeitos degradativos da adição de sulfito à fécula de mandioca, havendo indicação de que esse ácido poderia interferir nos mecanismos causadores da despolimerização de polissacarídeos. Finalmente os autores concluem que a importância deste fato em alimentos ainda deverá ser determinada.

A oxidação de amido de milho com hipoclorito de sódio aumentou a susceptibilidade do amido à gomificação química promovida por álcali a temperatura ambiente (Kantouch & Tawfik, 1998). A pasta do amido oxidado teve suas características reológicas alteradas, de não-Newtoniano tixotrópico para pseudoplástico. Essa alteração sugere que ocorrem modificações estruturais do tipo degradações oxidativas, resultando principalmente em redução das cadeias poliméricas componentes do amido e conversão de alguns grupos hidroxila em grupos carbonila (aldeído) e/ou carboxila (ácido).

Zhu & Bertoft (1997) investigaram o uso de métodos enzimáticos na análise das posições de carbonilas e carboxilas em féculas de batata oxidadas com hipoclorito de sódio ou com peróxido de hidrogênio. Os autores observaram que a fécula oxidada com hipoclorito de sódio, que continha o maior teor de resíduos glicosil modificados, apresentou um limite de β -amilólise menor e maior resistência à completa hidrólise, verificada por cromatografia de permeação em gel.

Zhu et al. (1998) relatam a caracterização estrutural de fécula de batata oxidada com hipoclorito de sódio e com peróxido de hidrogênio. Os autores fracionaram a fécula oxidada em coluna de troca iônica e também utilizaram hidrólise enzimática a fim de caracterizar

as frações carregadas (-COO⁻). Empregaram também a espectroscopia de ressonância magnética nuclear do carbono 13 (¹³C RMN) para identificar os grupos contendo cargas elétricas. Concluíram que as dextrinas carregadas, que se ligaram à resina iônica, predominaram e apresentaram grau de polimerização superior aquele das dextrinas que não interagiram com a resina. As féculas oxidadas foram também submetidas a desramificação enzimática antes da separação na coluna de troca iônica. A proporção de dextrinas ligadas à resina foi maior na fécula que foi oxidada com hipoclorito. Em ambas as féculas oxidadas, apenas 63% das cadeias ligadas foram resistentes à β -amilólise, sugerindo que as cadeias não-resistentes continham substituições nos finais redutores. A concentração molar relativa das cadeias modificadas foi de 34 e 20%, para as féculas oxidadas com hipoclorito e peróxido, respectivamente. Os espectros de ¹³C RMN das frações obtidas através da oxidação com hipoclorito mostraram que grupamentos carboxila encontravam-se concentrados nas cadeias ligadas. A existência de dextrinas de baixo peso molecular não ligadas à resina indicou que elas foram produzidas durante a oxidação pela simples hidrólise sem alteração dos resíduos D-glucosil.

Através da desramificação (isoamilase) das féculas oxidadas e posterior fracionamento em coluna de troca iônica, Zhu et al. (1998) concluíram que a quantidade de cadeias ligadas à resina foi menor quando comparada com o fracionamento das féculas antes da desramificação. Isso mostrou que uma grande parte das cadeias unitárias nas dextrinas ligadas não foram modificadas ou pelo menos não apresentavam-se carregadas. Em base molar, as cadeias resistentes à β -amilase representaram cerca de 60% de todas as cadeias ligadas em ambas as amostras. Assim, embora todas as cadeias fossem carregadas, aproximadamente 40% não foram resistentes ao ataque da β -amilase, o que indicou que a substituição nessas cadeias deve ter ocorrido próximo ou mesmo na extremidade redutora. O comprimento das cadeias resistentes à

β -amilase ligadas foi semelhante ao de todas as cadeias ligadas, o que sugere que elas foram resistentes ou apenas levemente susceptíveis à ação da enzima. A conclusão final foi de que os resíduos modificados de D-glucosil foram encontrados próximos aos finais não-redutores ou aos finais redutores das cadeias, em ambos os tratamentos oxidativos.

O emprego de amidos oxidados em alimentos não é muito destacado na literatura. As referências citadas foram extraídas de resumos de patentes ou artigos publicados em revistas de difícil acesso. Kodet et al. (1974) prepararam féculas de batata oxidadas com permanganato de potássio ou com hipoclorito de sódio e estudaram a viscosidade das amostras, todas aptas a serem empregadas na indústria de alimentos. All Union (1967) também produziu amido oxidado por reação com ácido clorídrico associado a permanganato de potássio para uso em alimentos. Zhushman et al. (1986) consideraram a fécula de mandioca como matéria-prima para a obtenção de féculas modificadas para a indústria de alimentos. Obtiveram fécula de mandioca oxidada por permanganato de potássio em meio ácido, que foi adicionada à formulação de sorvetes. Matsutani (1996) empregou amidos modificados, incluindo oxidados com hipoclorito de sódio, em associação à farinha de trigo para a obtenção de biscoitos (*crackers*, etc) leves e com ótimas características sensoriais.

2.5 Efeito da radiação ultravioleta e da luz visível sobre polissacarídeos

O estudo da fotoquímica de carboidratos apresenta como dificuldades a pequena ou mesmo inexistente absorção de radiação ultravioleta por esses compostos e o fato de que muitos produtos de fotodegradação absorvem mais luz que o material de origem, dificultando a caracterização dos processos primários (Phillips, 1963). Conforme o autor, a compreensão dos mecanismos fotoquímicos tem sido difícil em função da variada quantidade de condições descritas nos estudos disponíveis na literatura.

A essência de uma reação fotoquímica é a energia de ativação proveniente da luz. Caso a luz visível seja considerada, essa energia corresponde a cerca de 40 kcal/mol (Hochstrasser & Porter, 1960). A configuração eletrônica da espécie excitada é geralmente diferente daquela da molécula original não-excitada. As moléculas podem interagir com vibrações eletromagnéticas de uma frequência particular, dependendo da estrutura eletrônica dessas moléculas. Moléculas saturadas, por exemplo, normalmente não interagem com a luz visível ou na região ultravioleta próxima, enquanto moléculas contendo elétrons- π podem interagir. Consequentemente, moléculas como aldeídos e cetonas são susceptíveis a reações fotoquímicas (Hochstrasser & Porter, 1960).

Geralmente o oxigênio está presente no sistema, o que acelera a reação mas também causa maior degradação, em casos extremos inclusive com liberação de dióxido de carbono. Outra dificuldade é o emprego de amostras de purezas questionáveis já que as impurezas absorvem comprimentos de ondas distintos daquele que a amostra pura absorveria (McKelvey, 1975).

Phillips (1963, 1980), em amplo trabalho de revisão, destaca que a pesquisa dos efeitos da radiação ultravioleta e luz visível sobre carboidratos surgiu para explicar a

fotodegradação de materiais celulósicos em função da importância econômica desse fenômeno, especialmente relacionado à degradação de tecidos de algodão (Peat et al., 1948). Segundo Phillips (1980), a degradação oxidativa é a consequência mais comum da ação de radiações sobre carboidratos, ocorrendo redução de viscosidade e formação de compostos redutores quando polissacarídeos são irradiados

Moléculas em seus estados fundamentais podem absorver radiações ultravioleta e apresentar excitação eletrônica; a perda dessa energia absorvida pode ocorrer de várias formas, como (1) a transferência de energia para outras moléculas, (2) a emissão do excesso de energia como calor, fluorescência ou fosforescência, (3) a reação ainda no estado excitado ou (4) a dissociação, resultando em radicais ou íons que poderão conduzir a outras reações (Phillips, 1963).

Röper & Koch (1990) revisaram o papel do amido na biodegradabilidade de materiais termoplásticos, destacando a importância da substituição de compostos derivados de petróleo sob o ponto de vista da preservação do meio ambiente. Enfatizam a necessidade de se aumentar a biodegradabilidade de polímeros sintéticos como o polietileno e o poliestireno, destacando a possibilidade da produção de alterações químicas nesses compostos, como por exemplo a inclusão de grupos funcionais como C=O nas cadeias poliméricas, que agiriam como alvos para a degradação fotoquímica acelerada, consequentemente diminuindo o impacto de sua disposição no ambiente.

O efeito da radiação solar sobre propriedades tecnológicas de amidos e féculas é encontrado na literatura. Nunes (1994) e Nunes & Cereda (1994) confirmaram a importância da irradiação com ultravioleta de fécula de mandioca tratada com ácido láctico para a promoção da propriedade de auto-expansão. Posteriormente, estudou-se a importância

da secagem solar da fécula de mandioca fermentada na propriedade de expansão (Plata-Oviedo & Camargo, 1994, 1998; Dufour et al., 1996; Mestres & Rouau, 1997).

2.6 A fotoquímica e a química radioativa

Em fotoquímica, a absorção das radiações é determinada pela estrutura molecular do material irradiado sendo, portanto, específica. Não há especificidade em relação as radiações mais energéticas, sendo os compostos susceptíveis em todas as regiões de suas estruturas moleculares. Em fotoquímica, há produção de moléculas excitadas e a ionização ocorre na faixa espectral do UV-vácuo (50 a 190 nm). Excitação e ionização são parte integral dos estudos de química radioativa (Phillips, 1963).

Três diferenças podem ser destacadas entre a fotoquímica e a química radioativa (Phillips, 1963): (a) a fotoquímica produz uma distribuição ao acaso de pares ou elementos reativos, moléculas excitadas, enquanto a radiação produz espécies reativas em grupos, (b) a fotoquímica gera moléculas excitadas, íons ou pares de radicais de energias definidas, enquanto a química radioativa produz íons, radicais ou moléculas excitadas em vários estados energéticos e (c) em química radioativa uma variedade de fragmentos pode ser produzida, mas no sistema fotoquímico apenas um desses fragmentos é produzido.

Phillips (1963) sugere que a comparação da fotoquímica com a química radioativa de carboidratos oferece-se como um método promissor para a elucidação do mecanismo de ação de radiações.

Radiações de alta energia, quando aplicadas a matéria, geram estados excitados e ionizados. Partículas carregadas interagem com a nuvem eletrônica que envolve a molécula e, em função de transferência de energia, a molécula pode passar a um estado excitado

por deslocamento de elétrons, da mesma maneira que ocorre na ativação fotoquímica (Whistler & Ingle, 1965). Frequentemente a energia adquirida irá promover a geração de radicais livres. Caso a energia seja suficiente, um elétron pode ser subtraído da molécula, ocorrendo a ionização. Se o elétron secundário, subtraído da molécula, tiver energia suficiente, pode causar excitações ou ionizações secundárias.

A exposição de polissacarídeos no estado sólido a radiações de alta energia (raios gama, por exemplo) pode gerar radicais livres que permanecem retidos por algum tempo. Ocorrem rupturas na cadeia e, com menos frequência, ligações cruzadas (Whistler & Ingle, 1965). Conforme os autores, o principal efeito da irradiação de polissacarídeos é a degradação molecular pela ruptura de ligações glicosídicas. A radiação extensiva de polissacarídeos gera uma mistura de açúcares solúveis (monossacarídeos e oligossacarídeos), além de produtos de oxidação dos monossacarídeos, incluindo gases como hidrogênio e óxidos de carbono (Whistler & Ingle, 1965).

Mishina & Nikuni (1959; 1960) estudaram as alterações ocorridas em grânulos de fécula de batata submetida à radiação gama e concluíram que a viscosidade intrínseca, a viscoelasticidade e o valor azul diminuíram enquanto o poder redutor, o número de álcali, o teor de carboxilas e carbonilas e a susceptibilidade a β -amilase aumentaram proporcionalmente às doses de radiação. Os autores propuseram que as ligações éter da molécula de amido foram quebradas e radicais formados. Esses radicais combinar-se-iam com radicais hidrogênio e hidroxila de cristalização ou mesmo com a molécula de amido formando mono e oligossacarídeos. D-glucose, maltose, ácido D-glucurônico e D-glucônico e uma série de dextrinas pequenas foram encontrados na fécula irradiada com as doses mais elevadas. Os gases identificados foram hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono. Concluiu-se que a fécula de

batata, como a celulose, é susceptível à degradação por raios gama e que a irradiação provoca processos hidrolíticos e oxidativos (Samec et al., 1958; Mishina & Nikuni, 1959; 1960; Whistler & Ingle, 1965).

A irradiação de fécula de batata contendo 18,5% de umidade com raios gama resultou em rápido decréscimo da viscosidade e da afinidade por iodo. Por outro lado, ocorreu aumento do poder redutor e também do teor de carboxilas (Whistler & Ingle, 1965).

A fécula de batata irradiada resulta em macromoléculas parcialmente degradadas de interesse para a indústria têxtil e de papel e celulose (Samec, 1960). A irradiação (raios gama) de farinha de trigo mostrou-se promissora, pois o tratamento resultou em melhoria da propriedade de panificação (Samec, 1960).

Athanassiadis & Berger (1973) estudaram a acidez formada durante a exposição de amido de milho a radiação gama e concluíram que o teor de ácidos radioformados diminuiu a medida que o teor de água nas amostras irradiadas era maior. De acordo com os autores, a água parece exercer um efeito protetor através das pontes de hidrogênio que forma com os grupos hidroxila do amido, que absorveriam uma parte da energia recebida e permitiriam sua transferência das moléculas de glucose ativadas para a água. Além dos ácidos, alguns dos quais voláteis, ésteres também foram formados pela irradiação.

Ershov (1998) estudou a degradação radioquímica de celulose e de outros polissacarídeos, incluindo o amido. Afirma que a radiação ionizante causa degradação desses polímeros pelo rompimento dos anéis piranosídicos, acompanhado da formação de compostos contendo carbonilas ou carboxilas, assim como hidrogênio, dióxido e monóxido de carbono.

Além das radiações de alta energia, alguns compostos orgânicos e íons metálicos podem induzir alterações estruturais similares em carboidratos, pela geração de radicais

livres (Phillips, 1980). Como um exemplo, o reagente de Fenton (peróxido de hidrogênio/ Fe^{+2} ou sais ferrosos) causa degradação em amido, glicogênio e outras glucanas, sendo descrito como um agente “radiomimético”, não específico, pois gera o mesmo tipo de radicais formados pela irradiação da água. Os cátions cobre e manganês e o ânion bissulfito também são eficientes oxidantes.

Phillips (1980) cita que substâncias como o ácido ascórbico, a cisteína e sais ferrosos na presença e ausência de peróxido de hidrogênio, promoveram degradação do ácido hialurônico, um polissacarídeo de elevado peso molecular. Considerando-se que a despolimerização por oxidantes ocorre apenas quando o oxigênio está presente no sistema, o fenômeno foi denominado despolimerização óxido-redutiva (ORD). Uma das metodologias mais empregadas para acompanhar essas reações ORD tem sido a determinação da viscosidade de soluções aquosas de polissacarídeos em função do tempo, na presença e ausência de oxidantes e antioxidantes.

A necessidade da presença de quantidades mínimas (traços) de íons ferro ou cobre para a reação ORD promovida por agentes oxidantes orgânicos (ácido ascórbico, por exemplo) é controversa. Conforme Phillips (1980), enquanto alguns pesquisadores acreditam que na ausência total de metais os agentes oxidantes orgânicos como o ácido ascórbico são inativos, outros afirmam que o ácido ascórbico pode agir sozinho na degradação do ácido hialurônico. Há entretanto, fortes indícios de que a contaminação com traços não detectados desses elementos inorgânicos tenha sido responsável pela ocorrência de reações de despolimerização descritas como livres dos minerais.

Reações ORD são descritas para vários polissacarídeos, incluindo-se o amido, a amilose e amilopectina, celulose, dextranas, pectinas entre outros. O acompanhamento

da degradação é feito pela análise da viscosidade e do teor de compostos redutores, sendo que polissacarídeos neutros como o amido apresentam taxas de degradação similares às daquelas de polímeros contendo grupos carboxila. Aparentemente não há especificidade em relação aos tipos de ligações, mas os dados da literatura são muito limitados para permitirem conclusões definitivas (Phillips, 1980).

O efeito de fatores como a concentração de agente oxidante, o pH de reação, a presença de sais inorgânicos e a temperatura nas reações ORD são citados por Phillips (1980). Alguns oxidantes que promovem a despolimerização de soluções oxigenadas de ácido hialurônico a baixas concentrações, exercem um efeito contrário quando presentes em concentrações elevadas. O ácido L-ascórbico, por exemplo, quando empregado como oxidante até concentrações de 10 mM promove elevada taxa de degradação do polímero, mas a concentrações acima de 40 mM essa taxa de reação diminui. Em geral, parece haver uma concentração ótima de oxidante para a ocorrência da máxima degradação, sendo que numerosos compostos exercem alguma ação protetora quando em altas concentrações.

A degradação máxima do ácido hialurônico parece ocorrer na faixa de pH entre 4,5 e 7,4, quando o ácido ascórbico, a cisteína ou um sal ferroso são empregados como oxidantes (Phillips, 1980). A adição de quantidades micromolares de íons ferro ou cobre ao ácido L-ascórbico promoveu aumento da taxa de degradação do ácido hialurônico, porém, aparentemente não alterou a intensidade da degradação. Alterações na temperatura de reação com oxidantes nem sempre resultam em aumento da taxa de degradação.

O isolamento e a caracterização de produtos de ORD é difícil de ser realizada, uma vez que essa degradação é de baixa eficiência em termos da promoção de alterações químicas, havendo apenas algumas clivagens nas macromoléculas (Phillips, 1980).

Segundo esse autor, o requerimento de oxigênio, a natureza dos oxidantes e dos anti-oxidantes, e as semelhanças entre os efeitos da ORD e da ação de radiações são fortes evidências do envolvimento de radicais livres nas reações. A relativa falta de influência da temperatura na taxa de degradação de polissacarídeos na presença de oxidantes é também indicativo do envolvimento de radicais livres, assim como o efeito reverso da maior concentração de agente oxidante.

Sriroth et al. (1998) estudaram a maior estabilidade dos grânulos de fécula de mandioca extraída na presença de dióxido de enxofre. O uso desse produto é comum na Tailândia em função de uma provável melhoria na separação da fécula de impurezas durante a extração. Devido ao poder de branqueamento e à atividade antimicrobiana, a água empregada na extração de fécula de mandioca é adicionada de cerca de 0,05% de dióxido de enxofre. A presença de sulfito durante a etapa de embebição no processamento úmido do milho resultou em menor viscosidade da pasta de amido assim como maior temperatura de gomificação, medida por DSC. Em fécula de mandioca também há redução da viscosidade da pasta na presença de sulfito, ocorrendo menor inchamento dos grânulos e aumento de material solúvel na pasta. A despolimerização das macromoléculas é invocada para explicar esse efeito do sulfito, que pode ser anulado com a adição de um antioxidante como o n-propil-galato. Em baixas concentrações o sulfito reage com o oxigênio dissolvido e forma radicais livres sulfito e íon superóxido, sendo que ambos atacam as cadeias poliméricas.

Sriroth et al. (1998) concluíram que o emprego de sulfito na extração da fécula de mandioca altera algumas propriedades funcionais como o poder de inchamento e a estabilidade dos grânulos. O estudo da susceptibilidade à hidrólise enzimática granular revelou diferenças entre a fécula que foi extraída com e sem sulfito, havendo maior resistência ao processo hidrolítico na fécula com sulfito. Conforme os autores, o acesso das enzimas aos

grânulos foi limitado, demonstrado pela menor hidrólise e também pela morfologia dos grânulos. A hidrólise ácida também foi mais limitada na fécula contendo sulfito, assim como a capacidade de absorção de água.

Além das radiações altamente energéticas, a modificação de amidos pelo emprego de microondas também foi considerada. Sikora et al. (1997) expuseram fécula de batata a essas radiações em presença de α -amino e α -hidróxi ácidos (lático, cítrico e tartárico). Houve desenvolvimento de aromas, provavelmente em função do ataque de grupos α -amino e α -hidróxi dos ácidos aos carbonos anoméricos das unidades de glucose terminais dos componentes da fécula. Essas transformações químicas foram seguidas por alterações térmicas (dextrinização) que geraram compostos aza- e oxa-heterocíclicos, componentes de aromas de alimentos. Entre os hidróxi-ácidos empregados, o ácido tartárico foi o que promoveu a maior degradação macromolecular. A reação da fécula de batata com os α -hidróxi ácidos gerou féculas aniônicas, de interesse para a produção de filmes plásticos biodegradáveis, por exemplo. A conclusão final dos autores foi de que a exposição de amidos em presença de α -amino e α -hidróxi ácidos à radiação na região de microondas constitui-se em um método de modificação química fácil de ser empregado e os produtos obtidos apresentam-se mais hidrófobos e com maior capacidade de absorção de água, quando comparados à fécula nativa.

2.7 Polímeros de ácido lático

Lipinsky & Sinclair (1986) afirmam que polímeros do ácido lático podem ser produzidos em grande escala e a baixo custo para uso em embalagens e em bens de consumo, com a vantagem de serem biodegradáveis. Estudos têm sido desenvolvidos para melhorar as propriedades dos polímeros de ácido lático (Labrecque et al., 1997).

De acordo com Lipinsky & Sinclair (1986), o potencial de utilização industrial de polímeros do ácido láctico ainda não começou a ser explorado. A existência do grupo hidroxila e carboxila na molécula propicia a conversão direta em poliéster. A desidratação do grupo hidroxila gera insaturação que é conjugada com o grupo hidroxila. Além disso, o ácido láctico é uma das menores moléculas que apresentam atividade óptica, podendo resultar em polímeros com diferentes características físico-químicas, dependendo do isômero empregado em sua produção (D, L ou DL). Apesar de todo esse potencial, o ácido láctico também tem algumas características que dificultam a ampliação de seu uso industrial. Entre essas características indesejáveis, cita-se o fato de os grupos hidroxila e carboxila não serem primários, a difícil conversão da hidroxila em um grupo olefínico e a dificuldade na purificação do ácido láctico produzido por fermentação (Lipinsky & Sinclair, 1986). A proximidade entre a hidroxila e o grupo carboxila na molécula resulta em uma estrutura difícil de ser transformada em acrilato via reação com o íon cárbônio. Desidratação via reação *cracking* gerou monóxido de carbono e acetaldeído.

Lipinsky (1981) em uma revisão sobre alternativas para a substituição de produtos petroquímicos cita que, embora haja dificuldade na purificação do ácido láctico produzido por fermentação de açúcares, esse poderia futuramente substituir o ácido acrílico e seus derivados, atualmente obtidos a partir do petróleo. O ácido láctico forma lactídeo através de esterificação interna e o lactídeo pode formar homopolímeros e copolímeros com diversos hidróxi-ácidos. Esses polímeros geram filmes transparentes além de fibras resistentes, sendo biodegradáveis.

A copolimerização do ácido láctico produz uma variedade de polímeros com propriedades desde vítreos até muito flexíveis. Apresentam como vantagens a alta

resistência mecânica, biodegradabilidade, fabricação termoplástica, biocompatibilidade, além de serem obtidos de fonte renovável. As desvantagens são a indisponibilidade em grandes quantidades e a menor durabilidade sob condições ambientais (Needle & Aries, 1949; Lipinsky, 1981; Wehrenberg II, 1981).

Doane (1994) destaca a necessidade do desenvolvimento de pesquisa a fim de abrir novos mercados para amidos, destacando a importância, por exemplo, da substituição de derivados do petróleo. O emprego de amido como matéria-prima para a produção de ácido lático e a subsequente transformação em material plástico também é considerada pelo autor, que conclui que o desenvolvimento de plásticos a partir de amido poderá viabilizar uma indústria consumidora de muitos milhões de toneladas do polissacarídeo.

2.8 Amidos enxertados

Beynum & Roels (1985) citam a modificação de amidos por enxertia (*grafting*) como uma técnica pouco estudada, empregada para associar estruturas sintéticas a moléculas naturais. Esse processo de modificação envolve a formação de radicais livres pela ação de compostos oxidantes como peróxidos e pares óxido-redutores ou radiações de alta energia (Fanta et al., 1974; Shogren et al., 1993; Weaver et al., 1977).

Um exemplo da obtenção em escala industrial de amidos enxertados é a produção de *Super Slurper*[®], um polímero à base de amido copolimerizado com acrilonitrila e que apresenta elevada capacidade de absorção de água, caracterizado como superabsorvente (Weaver et al., 1977).

Geralmente os copolímeros enxertados iniciados por radicais livres apresentam ramificações (enxertos) de altos pesos moleculares distribuídas ao longo do esqueleto

de amido (Weaver et al., 1977). Grande número de sistemas de iniciação por radicais livres têm sido empregados e podem ser divididos em duas categorias: químicos e por irradiação (Héroid & Fouassier, 1981; Weaver et al., 1977).

Dentre os agentes químicos, pares óxido-redutores como peróxido de hidrogênio/ Fe^{+2} têm sido empregados, assim como sais céricos. O emprego de radiações é muito difundido, sendo a radiação gama e a ultravioleta muito comuns. A reação pode ocorrer com o amido pré-irradiado ou com o amido irradiado na presença do polímero a ser enxertado. O amido granular ou gomificado pode ser modificado. A enxertia do amido com polímeros hidrófobos, tais como o vinil acetato, metil metacrilato, acrilonitrilo ou estireno, não causa alterações morfológicas perceptíveis ao microscópio. Mesmo após a retirada completa da estrutura granular do amido por hidrólise, o polímero que foi enxertado permanece com a morfologia granular original (Weaver et al., 1977).

Héroid & Fouassier (1981) estudaram a enxertia de diversos monômeros com propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas em fécula de batata, induzida por luz ultravioleta em presença de agentes foto-iniciadores. Empregaram inclusive os monossacarídeos D-glucose e D-frutose como agentes foto-iniciadores. A adição de 100 mg de D-frutose a 500 mg de amido e 4 g de monômero (metil-meta-acrilato) e subsequente irradiação com ultravioleta ($\lambda = 313 \text{ nm}$) induziu uma reação com rendimento de 140% de enxertia. Experimentos realizados na ausência de agentes foto-iniciadores ($\lambda = 254 \text{ nm}$) resultaram em porcentagens de enxertia de menos de 1%. Os autores afirmam que quando a polimerização é promovida pela fotólise direta da luz ultravioleta, os centros ativos correspondem a radicais criados por cisões de ligações C-H e C-O-C, conforme revelado por espectroscopia de ressonância de spin eletrônico (e.s.r.).

Patel & Patel (1973) empregaram o par óxido-redutor $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ como iniciador do processo de enxertia de amilose e poliestireno.

O emprego da espectroscopia com transformada de Fourier na região do infravermelho médio (FTIR) tem sido bastante usado para a confirmação da copolimerização por enxertia em amidos e outros polímeros (Abbott & James, 1981; Athawale & Rathi, 1997; Fanta & Doane, 1986; Fanta et al., 1993, Gao et al., 1998; John et al., 1998; Patel & Patel, 1973; Saraç et al., 1996; Trimnell et al., 1977; Trimnell et al., 1996).

A produção de um novo plástico biodegradável a partir de copolímero de amido de milho enxertado com poli-metil-acrilato foi descrita por Dennenberg et al. (1978), que empregaram íons céricos no processo de iniciação da enxertia. Os autores destacaram a importância do novo plástico que pode ser transformado em filme e empregado na agricultura para a cobertura de solo (*mulch*), sendo vantajoso em relação aos plásticos sintéticos por ser biodispersível; ao final da safra está totalmente decomposto, o que elimina a operação de remoção do material do campo.

Khalil et al. (1990) sintetizaram copolímeros enxertados de amido - ácido poli-metacrílico utilizando o sistema iniciador Mn-IV/ácido. Os ácidos considerados foram o cítrico, o tartárico, o oxálico e o sulfúrico. Inicialmente o amido de milho foi suspenso por 20 minutos a 20°C em uma solução de permanganato de potássio (0,01 – 0,2N) e essa suspensão mantida sob agitação. Após esse período o amido foi drenado e lavado exaustivamente a fim de ser liberado do excesso de permanganato e então, re-suspenso em solução de ácido meta-acrílico contendo o ácido componente do par redox. Os autores concluíram que o ácido cítrico foi o mais eficiente na promoção da enxertia, seguido pelo tartárico, oxálico e sulfúrico. Relacionaram esse fato à natureza dos radicais livres formados e suas afinidades pelo amido, o tempo de meia vida

desses radicais e a habilidade dos radicais livres em reagir com outros compostos presentes no meio de reação que não o amido.

Mostafa (1995) empregou o permanganato de potássio associado a alguns ácidos (clorídrico, oxálico, tartárico e cítrico) para promover a enxertia entre amido e ácido acrílico e definiu as condições adequadas para essa modificação do amido, mensurando o rendimento da reação de enxertia pela determinação da presença de carboxilas ligadas ao amido. Mostafa & El-Sanabary (1997) produziram amidos modificados contendo carboxilas, incluindo-se o amido enxertado com ácido meta-acrílico através do sistema óxido-redutor permanganato de potássio/ácido cítrico e estudaram sua potencialidade para ser empregado na indústria têxtil.

A reação entre íons permanganato e agentes redutores orgânicos envolve radicais livres intermediários e tem sido empregada como um processo iniciador de polimerização (Saraç et al., 1996). Os autores produziram polímeros de acrilamida através do emprego dos pares óxido-redutores KMnO_4 /ácido malônico, KMnO_4 /ácido cítrico e KMnO_4 /ácido tartárico. Inicialmente o permanganato reagiu com a acrilamida, gerando uma solução escura de MnO_2 que interagiu com o ácido carboxílico, produzindo o correspondente radical livre. O Mn (III) formado nessa reação também produziu radicais livres com os ácidos orgânicos, que promoveram polimerização. Experimentos testemunhas, na ausência de ácido orgânico ou de permanganato de potássio foram desenvolvidos e, nesses casos, não houve polimerização. A espectroscopia FTIR foi empregada para confirmar a polimerização (Saraç et al., 1996).

Gao et al. (1998) estudaram a produção de amidos enxertados por copolimerização com acrilonitrila (AN), empregando-se permanganato de potássio como agente iniciador. A metodologia de produção envolveu a prévia suspensão do amido em solução de

permanganato de potássio por um curto período de tempo a fim de gerar um amido oxidado, e a subsequente adição do monômero (AN) e de ácido sulfúrico (catalisador). Os autores consideraram a ordem de adição dos reagentes e concluíram que quando adicionaram o amido à solução de agente oxidante, seguido do monômero e do ácido sulfúrico, obtiveram o maior rendimento. Ao adicionarem o AN à solução de permanganato observaram destruição de parte do monômero por oxidação, enquanto a adição do ácido sulfúrico à solução oxidante gerou grupos carboxilas no amido. A conclusão desse estudo foi que o grau de oxidação do amido é um elemento chave ao processo de enxertia e que a ação do permanganato de potássio como agente iniciador de copolimerização está relacionada com a formação de grupos aldeído na estrutura do amido. A fim de provar que ocorreu enxertia, os autores empregaram a espectroscopia FTIR, detectando, após lavagem, picos típicos das moléculas componentes do amido ($3000\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$) assim como da AN (2245 cm^{-1}).

O indício mais forte de que féculas de mandioca auto-expansíveis, como a fécula acidificada com ácido láctico e irradiada com ultravioleta (Nunes, 1994) e o polvilho azedo, têm alguma relação com essa classe de amidos modificados surgiu em função da observação de que sempre era necessário haver excitação molecular para a ocorrência da enxertia em amidos. A radiação ultravioleta, a radiação gama e agentes oxidantes (pares óxido-redutores) quase sempre estavam envolvidos nas reações geradoras dos amidos enxertados. Sabendo-se que a fécula fermentada ou tratada com ácido láctico adquire a propriedade de expansão somente quando seca ao sol ou irradiada com ultravioleta, encontrou-se um ponto em comum entre os processos de modificação.

Por outro lado, existiria mais alguma relação entre os amidos enxertados e o polvilho azedo a não ser o excitação molecular promovido pela radiação ultravioleta? A

resposta a essa questão foi encontrada em um artigo científico onde empregou-se o ácido acrílico ($\text{H}_3\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$), cuja molécula é muito parecida com a do ácido láctico, para a produção de um amido enxertado (Mostafa, 1995). No referido trabalho empregou-se o par óxido-redutor permanganato de potássio/ácido cítrico para promover a reação entre o ácido acrílico e o amido de arroz e mecanismos de reação foram sugeridos. O autor estudou as condições de reação (concentração de reagentes, tempo e temperatura de reação) e comparou o amido enxertado ao similar nativo para aplicação em indústria têxtil, tendo sido mais adequado ao tratamento de tecidos de algodão.

As semelhanças do que foi descrito por Mostafa (1995), na obtenção de amido de arroz para aplicação em indústria têxtil, e o que acontece na obtenção de fécula de mandioca auto-expansível despertaram o interesse em repetir o que foi feito com o amido de arroz, mas empregando-se a fécula de mandioca e avaliando-se a sua capacidade de expansão.

Demiate (1997¹) tratou fécula de mandioca com o par óxido-redutor permanganato de potássio/ácido cítrico nas concentrações recomendadas por Mostafa (1995) e posteriormente com ácido láctico ($\text{H}_3\text{C}-\text{CHOH}-\text{COOH}$) em concentrações próximas das encontradas no polvilho azedo (até 1% p/p) e empregadas por Nunes(1994) e Nunes & Cereda (1994) para obter fécula de mandioca auto-expansível (25 mL de ácido láctico 85%/kg de fécula). O ácido acrílico ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$), empregado por Mostafa (1995) em concentrações de até 200 % (p/p) em relação à massa de amido, foi, portanto, substituído pelo ácido láctico em baixas concentrações. O que interessava era a propriedade de expansão da fécula tratada. Assim, foram realizados testes de expansão e os resultados comparados com aqueles de polvilho azedo bem como com a fécula nativa original. As amostras oxidadas com

¹DEMIATE, I.M. (Centro de Raízes Tropicais, UNESP – Campus de Botucatu). Resultados não publicados, 1997.

permanganato de potássio e tratadas com ácido láctico apresentaram a propriedade de expansão, ou seja, volumes específicos maiores que 10 mL/g (Demiate et al., 1997).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

A matéria-prima para a obtenção das amostras modificadas constituiu-se de fécula de mandioca comercial, doada pela fecularia Halotek-Fadel (Palmital, São Paulo). Para ter material suficiente, foram homogeneizadas quatro sacas de 25 kg, compondo uma amostra de 100 kg de fécula nativa (NAT) que foi armazenada a temperatura ambiente em embalagens plásticas, protegidas de umidade. Uma amostra comercial de amido de milho e outra de fécula de batata foram adquiridas no comércio para serem comparadas com a fécula de mandioca. Além dessas, mais uma amostra de fécula de mandioca (NAT2) e duas amostras comerciais de polvilho azedo (SOUR e SOUR2) foram compradas e empregadas em algumas análises para comparação.

Os reagentes utilizados foram o permanganato de potássio p.a., ácido láctico 85% p.a., ácido cítrico p.a., sulfato ferroso p.a., peróxido de hidrogênio 30% p.a. e hipoclorito de sódio (10-12% Cl).

3.2 MÉTODOS

Os experimentos foram desenvolvidos empregando-se fécula de mandioca nativa de mesma origem. Os tratamentos químicos foram realizados com reagentes de grau analítico, utilizando-se sempre a mesma metodologia a fim de tornar comparáveis os resultados e os efeitos dos diferentes tratamentos. Em relação a revisão de literatura, o processo proposto é inédito no que se refere a propriedade de expansão.

Inicialmente os experimentos seguiram um planejamento experimental tendo como variável dependente a propriedade de expansão da fécula, quantificada pela determinação do volume específico (mL/g), conforme descrito em 3.2.9. O efeito de variáveis como concentração dos reagentes, tempo e temperatura de reação foram avaliados e serviram para definir as condições de produção das amostras caracterizadas físico-quimicamente. Essa fase experimental indicou as variáveis independentes importantes, que foram avaliadas posteriormente.

A Figura 2 ilustra o processo de obtenção de amostras de féculas modificadas auto-expansíveis pela reação com soluções de permanganato de potássio e de ácido láctico. Esse esquema experimental foi empregado durante todo o desenvolvimento do trabalho, com algumas variações em termos de concentração e ordem de adição dos reagentes e de tempo e temperatura de reação.

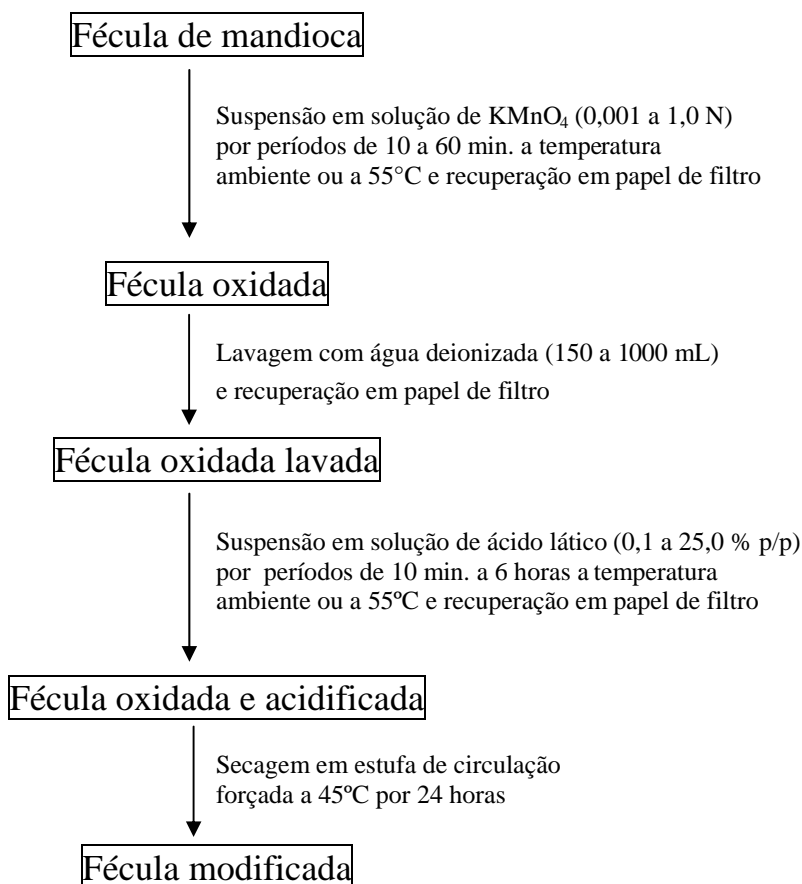


FIGURA 2. Variáveis ensaiadas para estabelecimento de processo de modificação de fécula de mandioca. (Adaptado de Mostafa, 1995).

A fécula de mandioca foi suspensa na solução de permanganato de potássio respeitando uma relação 1:5, ou seja, uma parte de fécula (matéria seca - MS) em cinco partes de solução.

As suspensões, em solução de permanganato e em ácido láctico foram agitadas mecanicamente com uso de shaker. A recuperação da fécula foi feita com auxílio de funil de Büchner em papel qualitativo (Whatman n. 2). A lavagem foi realizada em três ciclos, empregando-se um volume total de água deionizada de 150 a 1000 mL. A temperatura ambiente em todos os experimentos corresponde a cerca de 20°C.

3.2.1 Planejamento experimental - Experimentos fatoriais para a seleção de variáveis

A obtenção das amostras modificadas por KMnO_4 /ácido láctico foi adaptada da metodologia descrita por Mostafa (1995) em processo de elaboração de amido de arroz enxertado com ácido acrílico por reação promovida por pares óxido-redutores (permanganato de potássio/ácidos orgânicos). Mostafa (1995) considerou concentrações de KMnO_4 de 0,01 a 0,2N. A seleção da faixa de concentração do ácido láctico foi indicada por Nunes (1994), Nunes & Cereda (1994) e Mestres & Rouau (1997). Em todos os experimentos a variável dependente foi a propriedade de expansão das amostras modificadas.

A fim de acelerar o processo de seleção das variáveis, inicialmente um planejamento fatorial completo 2^3 foi empregado conforme mostra o Quadro 2. A forma de obtenção das amostras é ilustrada na Figura 3. Esse experimento foi repetido uma vez e os resultados são apresentados com uma repetição e a média. O tempo de contato entre a fécula oxidada e a solução de ácido láctico foi de 6 horas em banho-maria a 55°C com agitação. Essa condição de reação (tempo/temperatura) com ácido láctico foi considerada suficiente para eliminar completamente a coloração escura da fécula tratada com KMnO_4 .

QUADRO 2. Variáveis independentes e seus níveis em um experimento fatorial 2^3 .

Variável	Nível	
	- 1	+ 1
1 [Ácido láctico], % (p/p)	0,5	2,0
2 Tempo contato com KMnO_4 , min.	10	60
3 Lavagem com água deionizada, mL	150	450

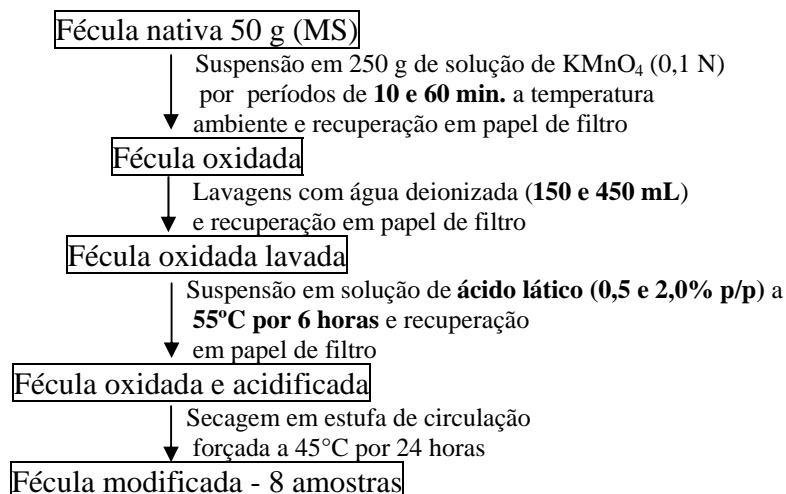


FIGURA 3. Efeito do tempo de reação com solução de KMnO₄ 0,1N (10 e 60 min.), da concentração de ácido láctico (0,5 e 2,0 % p/p) e da lavagem da fécula oxidada (150 e 450 mL) na obtenção de fécula de mandioca modificada.

Em relação à Figura 2, considerou-se apenas a concentração 0,1N de KMnO₄ mas com dois tempos de contato (10 e 60 min.). Foram feitas lavagens, com dois volumes de água deionizada (150 e 450 mL) nas féculas oxidadas que foram suspensas em soluções de ácido láctico (0,5 e 2,0 % p/p) por 6 horas a 55°C, em banho-maria.

A fim de avaliar o efeito de uma faixa mais ampla de concentrações de ácido láctico, realizou-se um experimento conforme a Figura 4. A fécula oxidada lavada foi re-suspensa em soluções de ácido láctico 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 10,0, 15,0, e 25,0% (p/p).

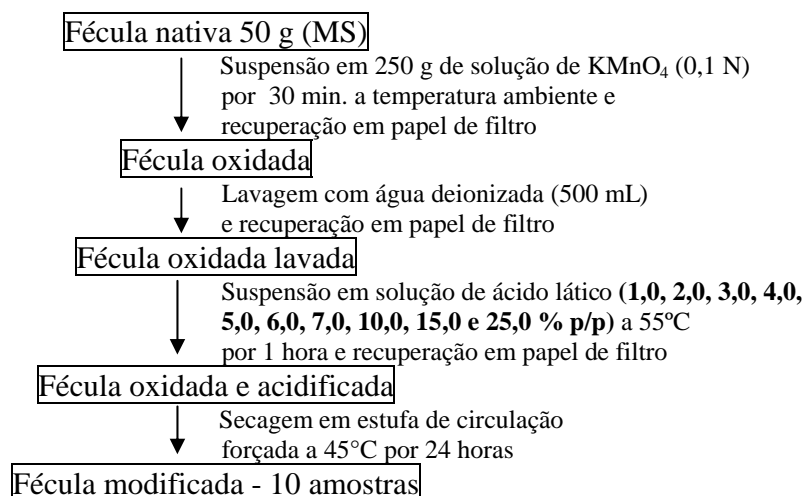


FIGURA 4. Efeito da concentração de ácido láctico (1,0 a 25,0 % p/p) associado a KMnO_4 0,1N na obtenção de fécula modificada.

Um novo experimento fatorial 2^3 foi desenvolvido, considerando-se as variáveis 1) ácido láctico 0,5 e 2,0% (p/p), 2) KMnO_4 0,01 e 0,1N por 30 min. a temperatura ambiente e 3) tempo de reação com ácido láctico a 55°C de 1 e 2h. O Quadro 3 sumariza os fatores e níveis considerados no experimento e a Figura 5 apresenta o fluxograma do processo de obtenção das amostras.

QUADRO 3. Variáveis independentes e seus níveis em um experimento fatorial 2^3 .

Variável	Nível	
	-1	+1
1 [Ácido láctico], % (p/p)	0,5	2,0
2 [KMnO_4], N	0,01	0,1
3 Tempo de reação com ácido láctico, h	1	2

Soluções de KMnO_4 com duas concentrações (0,01 e 0,1N) foram testadas, assim como dois tempos de contato entre a fécula oxidada lavada e as soluções de ácido láctico (0,5 e 2,0% p/p).

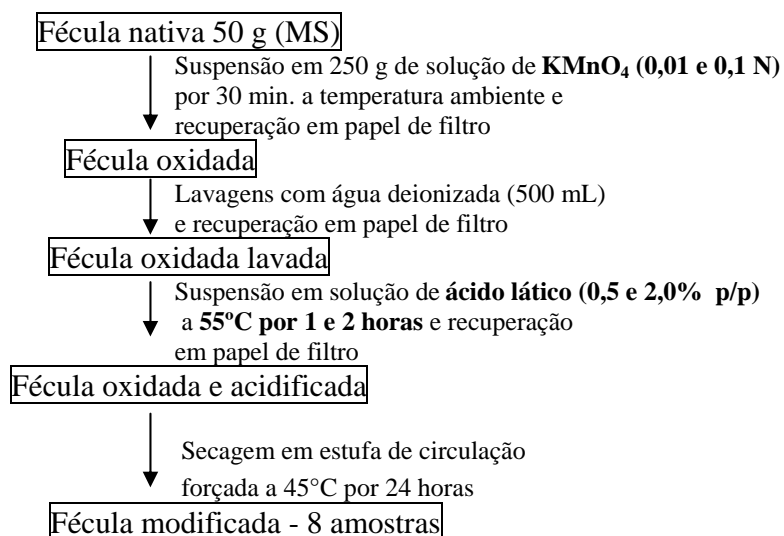


FIGURA 5. Efeito da concentração de KMnO_4 (0,01 e 0,1N) e dos tempos de contato (1 e 2h) entre a fécula oxidada lavada e ácido láctico (0,5 e 2,0% p/p) na obtenção de fécula modificada.

A fim de avaliar o efeito da remoção do excesso de reagentes e de compostos solúveis sobre a propriedade de expansão, duas amostras modificadas, escolhidas ao acaso, foram lavadas com água deionizada. As lavagens foram feitas em três ciclos de 30 minutos cada, empregando-se, em cada ciclo 150 mL de água deionizada para a suspensão de uma massa de 15 g de fécula (MS). Essas féculas lavadas foram recuperadas em papel de filtro com auxílio de funil de Büchner, secas e seus volumes específicos determinados.

Um experimento fatorial 2^2 foi desenvolvido, considerando-se um ponto central com três repetições. As amostras foram obtidas conforme o esquema mostrado no Quadro 4 e ilustrado na Figura 6.

QUADRO 4. Variáveis independentes e seus níveis em fatorial 2^2 com ponto central.

Variável	Nível		
	-1	0	+1
1 $[\text{KMnO}_4]$, N	0,01	0,1	1,0
2 [láctico], % (p/p)	0,1	1,0	10,0

Nesse experimento, soluções de KMnO_4 0,01, 0,1 e 1,0 N e de ácido láctico de 0,1, 1,0 e 10,0% (p/p) foram testadas para a obtenção de amostras modificadas.

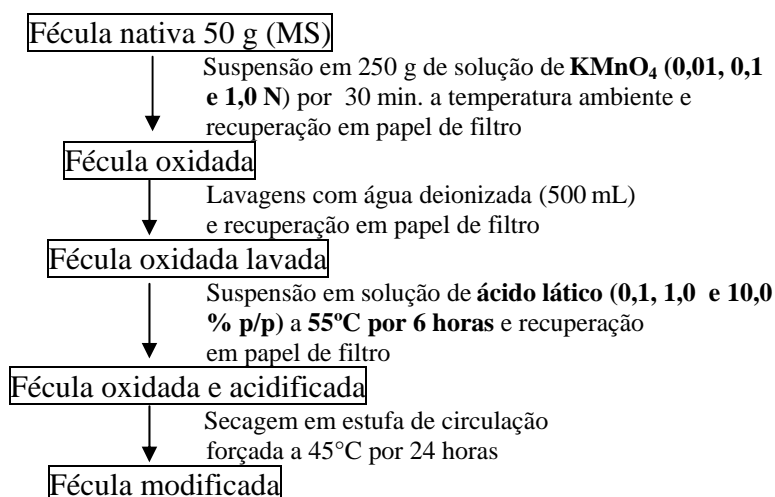


FIGURA 6. Efeito das concentrações de KMnO_4 (0,01, 0,1 e 1,0 N) e de ácido láctico (0,1, 1,0 e 10,0 % p/p) na obtenção de fécula modificada.

Após essa primeira etapa de avaliação e seleção de variáveis que influem na propriedade de expansão, novos experimentos foram desenvolvidos para a produção de amostras a serem caracterizadas.

3.2.2 Efeito da ordem de adição dos reagentes

Esse experimento teve como objetivo avaliar o efeito do permanganato de potássio na concentração de 0,1 N e do ácido láctico a 2,0 % (p/p) na propriedade de expansão e conteúdo de carboxilas de fécula de mandioca, considerando-se a influência da ordem de adição dos reagentes ao meio de reação. Foram produzidas cinco amostras, medidas suas expansões e avaliados os conteúdos de carboxilas (Smith, 1967; Parovuori et al., 1995). A fécula nativa também foi analisada e considerada como um controle.

A amostra 1 foi obtida conforme ilustrado na Figura 7. Dissolveram-se 5,88 g de ácido láctico na solução de KMnO_4 0,1 N, resultando em uma concentração final de 2,0 % (p/p) do ácido. Essa solução foi mantida em um banho-maria a 55°C por 1h. Após esse período, 50 g de fécula (MS) foram adicionados à solução, que foi novamente mantida por 1h a 55°C , com agitação, sendo recuperada e seca.

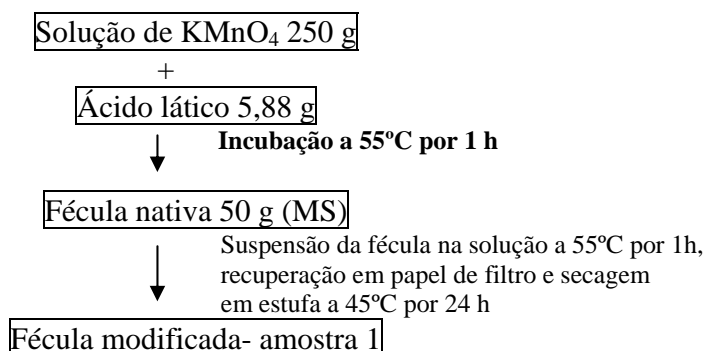


FIGURA 7. Efeito da ordem de adição dos reagentes na obtenção de fécula modificada.

Na Figura 7, ao invés da suspensão da fécula em solução de KMnO_4 , como descrito por Mostafa (1995) para amido de arroz, colocou-se em contato o ácido láctico com a solução de permanganato, deixou-se reagir e somente depois a fécula foi adicionada.

A amostra 2 foi produzida pela suspensão da fécula em solução de ácido láctico a 2,0% (p/p) e reação por 1h a 55°C em banho-maria (Figura 8). Após esse período de reação, procedeu-se a secagem.

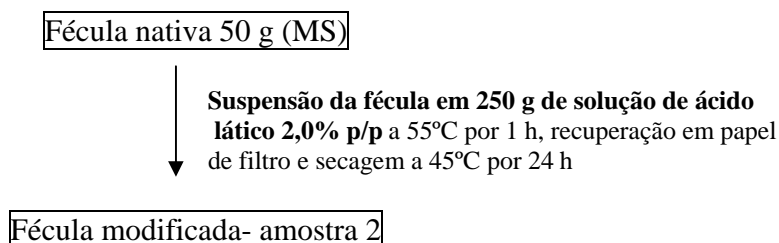


FIGURA 8. Efeito do tratamento com solução de ácido láctico (2,0% p/p) na obtenção de fécula modificada.

Ao contrário, a amostra 3 foi obtida pela suspensão da fécula na solução de KMnO_4 0,1 N, mantida nas mesmas condições e seca. As Figuras 8 e 9 ilustram a obtenção dessas amostras. As féculas modificadas conforme as Figuras 8 e 9, tratadas apenas com solução de ácido láctico 2,0% (p/p) ou de KMnO_4 0,1N, respectivamente, são amostras importantes para fins de comparação.

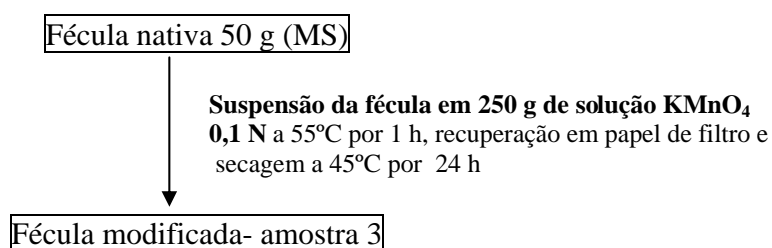


FIGURA 9. Efeito do tratamento com solução de KMnO_4 (0,1 N) na obtenção de fécula modificada.

A obtenção das amostras 4 e 4a, conforme a Figura 10, foi feita de maneira similar àquela ilustrada na Figura 2. A fécula foi inicialmente suspensa em solução de KMnO_4 (30 min.), lavada, drenada e suspensa em solução de ácido láctico (1h a 55°C).

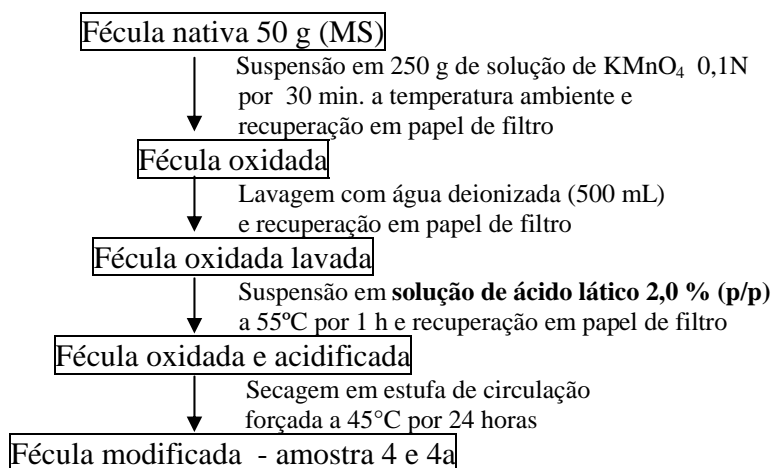


FIGURA 10. Efeito do tratamento com solução de KMnO_4 0,1 N e de ácido láctico 2,0% (p/p) na obtenção de fécula modificada.

Esse experimento, no qual cinco amostras foram obtidas e comparadas com a fécula de mandioca nativa em relação à propriedade de expansão e aos conteúdos de carboxilas, foi desenvolvido a fim de avaliar a importância do contato da fécula com o agente oxidante seguido pelo tratamento com ácido láctico. As amostras 2 e 3, onde a fécula foi colocada em contato com apenas um dos reagentes foram produzidas para avaliar o efeito de cada um desses reagentes nas características consideradas.

3.2.3 Efeito da concentração de permanganato e do tempo de contato com ácido láctico a 55°C

Esse experimento teve por objetivo quantificar o teor de carboxilas nas féculas submetidas a tratamento com soluções de permanganato de potássio em duas concentrações (0,01 e 0,1 N) e posteriormente colocadas em contato com solução de ácido láctico 1,0% (p/p) a 55°C por 3 tempos (10, 30 e 60 minutos), de acordo com a Figura 11.

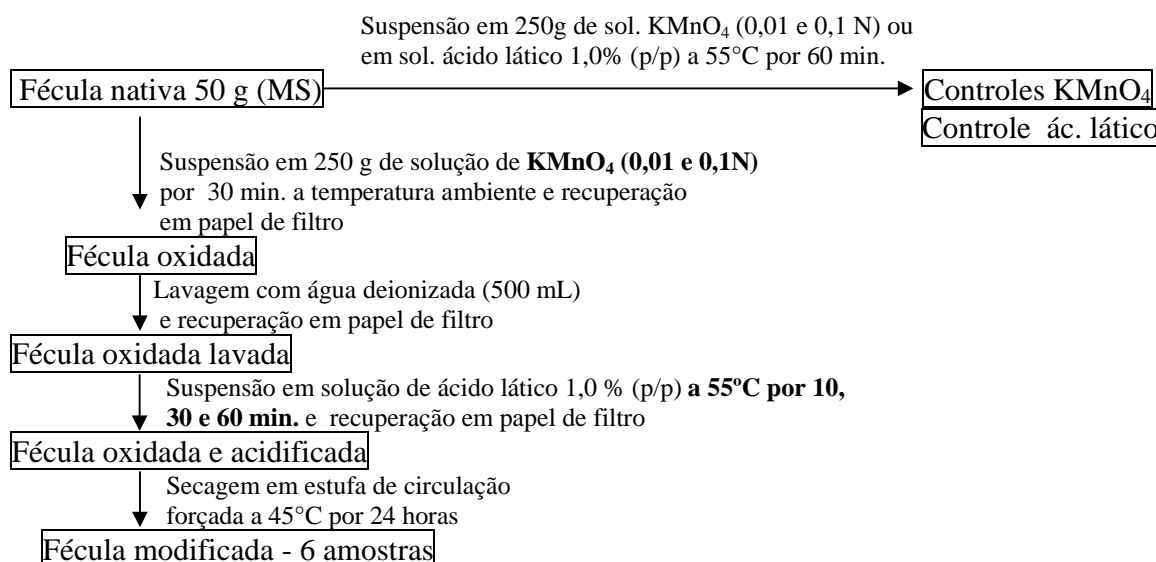


FIGURA 11. Efeito da concentração de permanganato de potássio (0, 0,01 e 0,1N) a temperatura ambiente e do tempo de contato com ácido láctico 0 e 1,0% (p/p) a 55°C (10, 30 e 60 min.).

Os baixos tempos de incubação com ácido láctico foram testados pela primeira vez nesse experimento. Ainda não haviam sido avaliados porque nos experimentos anteriores a coloração final das amostras estava sendo considerada como indicador do final da reação. Somente quando a coloração da amostra apresentava-se próxima àquela da fécula nativa é que a reação era interrompida pela recuperação e secagem das amostras.

Amostras controle foram obtidas de maneira similar, por tratamento somente com solução de permanganato (0,01 e 0,1 N) a 55°C por 60 min. ou com solução de ácido láctico 1,0% (p/p) a 55°C por 60 min.

3.2.4 Efeito da concentração de permanganato e do tempo de contato com ácido láctico a temperatura ambiente

Esse experimento considerou duas concentrações de KMnO_4 (0,01 e 0,1N) e três tempos de reação com ácido láctico 1,0 % (p/p), de 10, 30 e 60 minutos (Figura 12). A metodologia foi a mesma descrita para o experimento anterior, porém a temperatura de reação com o ácido láctico foi a ambiente (cerca de 20°C). A partir desse experimento todos os próximos foram desenvolvidos à temperatura ambiente.

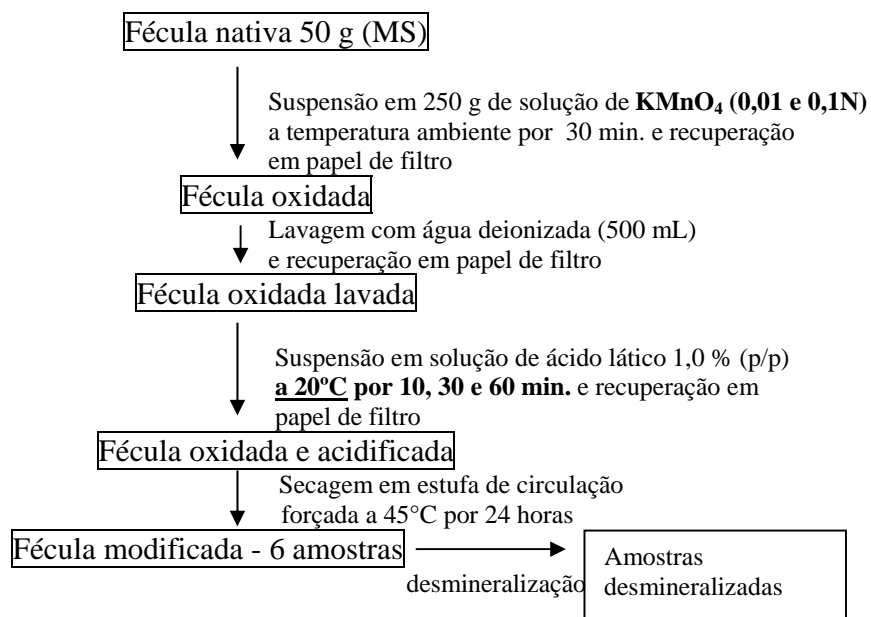


FIGURA 12. Efeito da concentração de permanganato de potássio (0,01 e 0,1N) a temperatura ambiente, do tempo de contato com ácido láctico 1,0% (p/p) a 20°C (10, 30 e 60 min.) e da desmineralização.

A fim de avaliar o efeito da desmineralização sobre a expansão das amostras, 18 g de cada amostra foram suspensos em 90 mL de solução de ácido clorídrico 0,1N e as suspensões agitadas por um período de 30 minutos. Após essa etapa, as amostras foram lavadas em funil de Büchner com água deionizada, até a neutralidade (Smith, 1967). As amostras foram secas e as expansões medidas.

3.2.5 Efeito da concentração de permanganato

Nesse experimento foram obtidas amostras modificadas por duas concentrações de KMnO_4 (0,01 e 0,1N) e tratamento com ácido láctico 1,0% (p/p) a temperatura ambiente por 10 minutos. 50 g de fécula (MS) foram suspensos em 250 g de KMnO_4 0,01 N ou 0,1 N, agitados por 30 minutos e foi realizada uma lavagem com 500 mL de água deionizada. Após recuperação em papel de filtro, a fécula foi re-suspensa em 250 g de

solução 1,0% de ácido láctico (2,94 g de ácido láctico), sendo novamente recuperada em papel de filtro e seca. A Figura 13 ilustra a obtenção da fécula modificada.

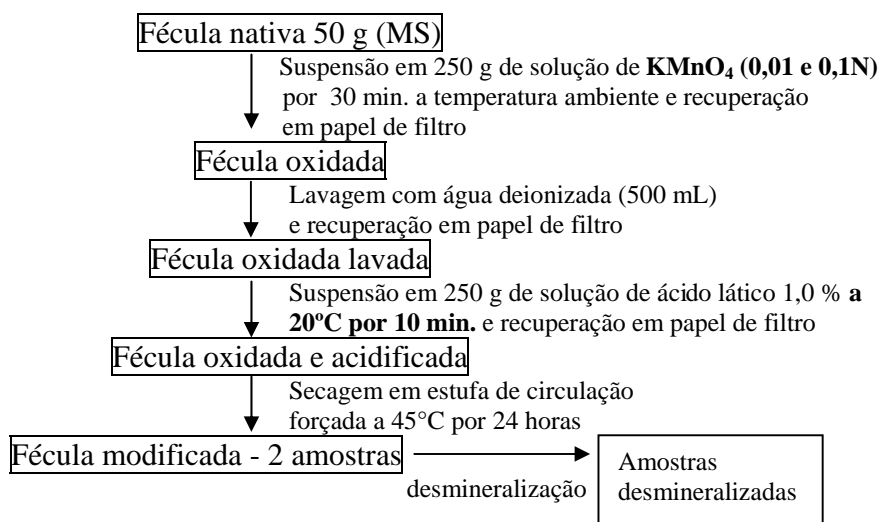


FIGURA 13. Efeito da concentração de permanganato de potássio (0,01 e 0,1N) associado a tratamento com ácido láctico 1,0% (p/p) a temperatura ambiente por 10 min. na obtenção de fécula modificada.

As amostras obtidas nesse experimento foram analisadas com relação a acidez, pela determinação do teor de carboxilas após desmineralização (Smith, 1967; Parovuori et al., 1995). Além disso, 500 mg das amostras (MS) sem a etapa de desmineralização ou lavagem foram suspensos em 300 mL de água deionizada e gomificados por 15 minutos em temperatura de ebulição. Ainda quentes, as suspensões foram tituladas com NaOH 0,025 N, empregando-se a fenolftaleína como indicador. Amostras de 500 mg (MS) também foram apenas lavadas com água deionizada e tituladas após gomificação, seguindo-se o mesmo procedimento. As Figuras 14, 15 e 16 ilustram o esquema experimental utilizado para a determinação de carboxilas.

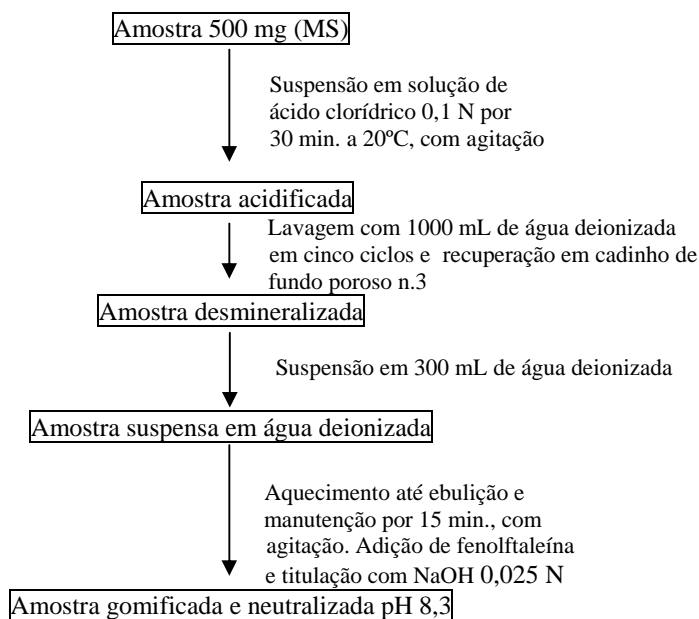


FIGURA 14. Procedimento experimental para a determinação do teor de carboxilas após desmineralização da amostra (Smith, 1967).

A determinação de carboxilas de amostras de fécula após a desmineralização revela o teor de carboxilas ácidas presentes na estrutura das macromoléculas componentes da fécula, sendo utilizada para a caracterização de amidos oxidados. Como o processo de desmineralização acidifica todas as carboxilas, pode-se dizer que nesse procedimento determina-se o conteúdo total de carboxilas da fécula.

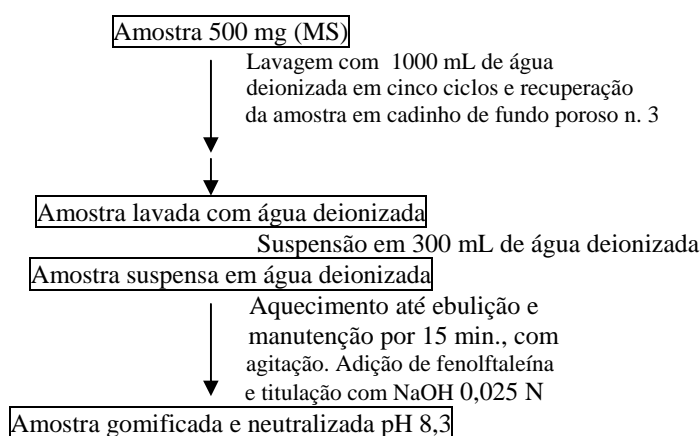


FIGURA 15. Procedimento experimental para a determinação do teor de carboxilas após lavagem da amostra.

A determinação de carboxilas após a lavagem da amostra indica o teor de carboxilas ácidas insolúveis presentes. A lavagem elimina as carboxilas solúveis presentes na amostra, de ácidos orgânicos livres, por exemplo. Pode-se dizer, então, que nesse procedimento determina-se apenas o conteúdo de carboxilas originalmente ácidas da fécula.

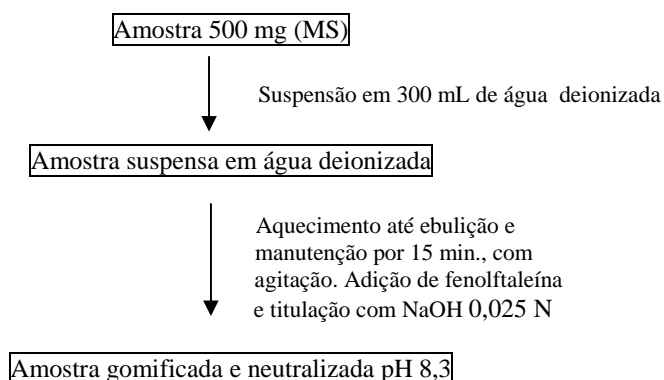


FIGURA 16. Procedimento experimental para a determinação do teor de carboxilas sem desmineralização ou lavagem da amostra.

A determinação de carboxilas sem desmineralização ou lavagem da amostra, indica o conteúdo total de carboxilas presentes originalmente ácidas. Essas carboxilas podem ser solúveis, de ácidos orgânicos, por exemplo.

As diferentes formas consideradas para a determinação dos teores de carboxilas das féculas modificadas desse experimento visam avaliar a presença de carboxilas ácidas e de carboxilatos nas amostras produzidas com as duas concentrações de KMnO_4 .

3.2.6 Efeito da concentração e do tempo de contato com permanganato

Esse experimento teve como objetivo avaliar a influência da concentração de permanganato de potássio e do tempo de contato desse agente oxidante com a fécula de mandioca na propriedade de expansão. A concentração empregada na maioria dos

experimentos anteriores (0,1 N) foi a sugerida por Mostafa (1995) como a mais adequada para a produção de amido de arroz enxertado com ácido acrílico.

A Figura 17 ilustra o processo de obtenção das amostras desse experimento. Uma amostra de fécula suspensa apenas em solução de permanganato 0,1 N e outra apenas em solução de ácido láctico 1,0% (p/p) por 30 min. foram consideradas como controles.

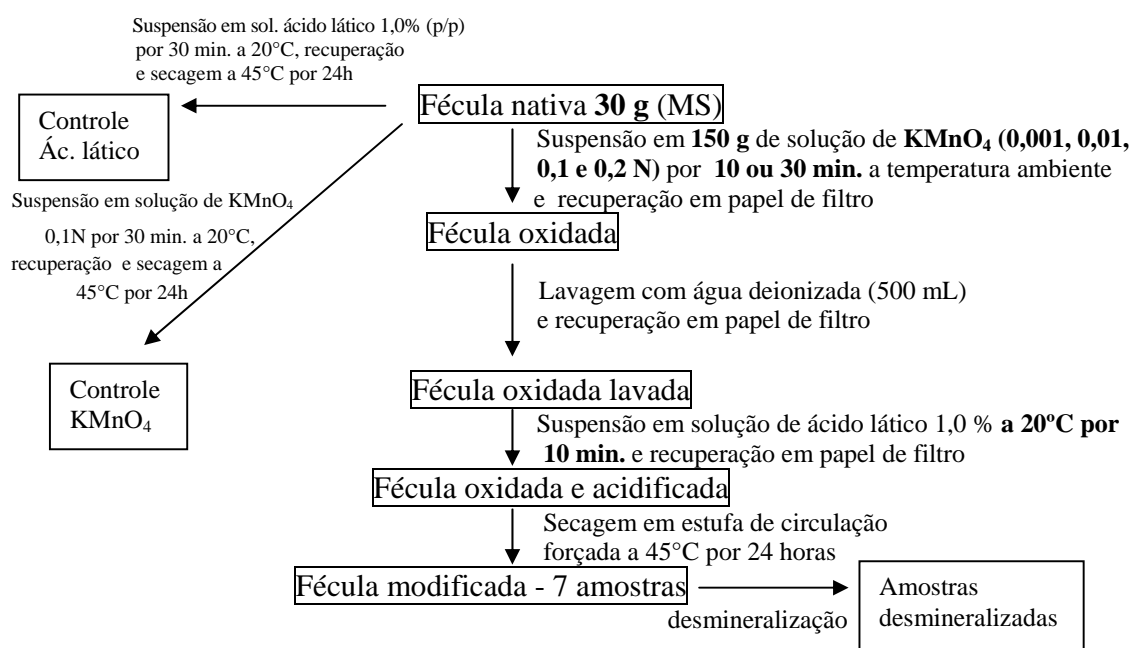


FIGURA 17. Efeito da concentração (0, 0,001, 0,01, 0,1 e 0,2N) e do tempo de contato (10 e 30 min.) com permanganato de potássio associado ao tratamento com ácido láctico 0 e 1,0 % (p/p) na obtenção de fécula modificada.

Essas amostras foram caracterizadas pela determinação de seus volumes específicos. As amostras desmineralizadas também foram avaliadas.

3.2.7 Efeito do tratamento com permanganato e ácido lático em fécula de batata e amido de milho

Nesse experimento, fécula de batata e amido de milho foram tratados com permanganato de potássio 0,1N e ácido lático 1,0% (p/p), conforme o procedimento ilustrado na Figura 13, a fim de avaliar os efeitos desse tratamento na propriedade de expansão. Essas amostras foram obtidas apenas para fins de comparação do comportamento de outros amidos ao tratamento proposto para a fécula de mandioca.

3.2.8 Efeito de outros agentes oxidantes

Nesse experimento caracterizaram-se as féculas obtidas com outros agentes oxidantes em relação a propriedade de expansão e ao conteúdo de carboxilas. Os resultados da expansão e do teor de carboxilas foram comparados àqueles da fécula oxidada com solução de KMnO_4 0,1 N (30 min. a 20°C) e tratada com solução de ácido lático 1,0% p/p (30 min. a 20°C), obtida conforme ilustrado na Figura 21. A Figura 18 ilustra a obtenção de fécula modificada por hipoclorito de sódio (Forssell et al., 1995) e ácido lático e a Figura 19 pela reação com $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Parovuori et al., 1995) e ácido lático.

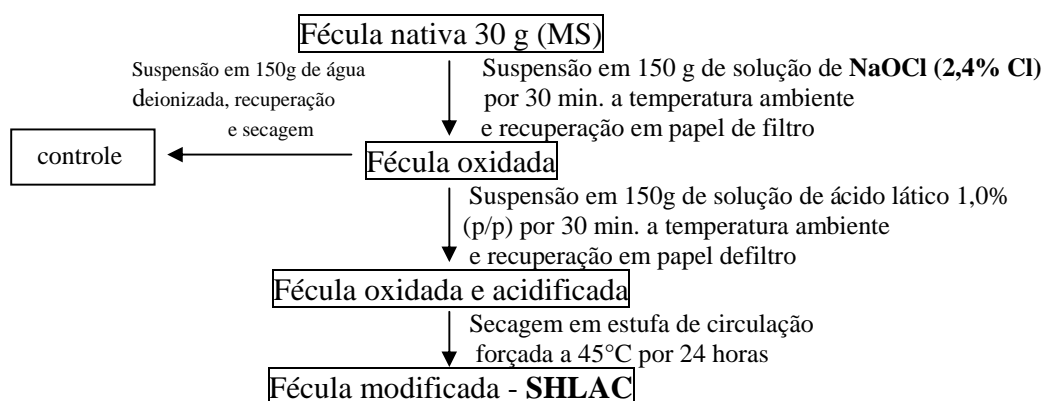


FIGURA 18. Fluxograma da obtenção de fécula de mandioca modificada por hipoclorito de sódio e ácido lático.

Esses agentes oxidantes, amplamente descritos na literatura para a oxidação de amidos, foram testados associados ao ácido lático para fins de comparação.

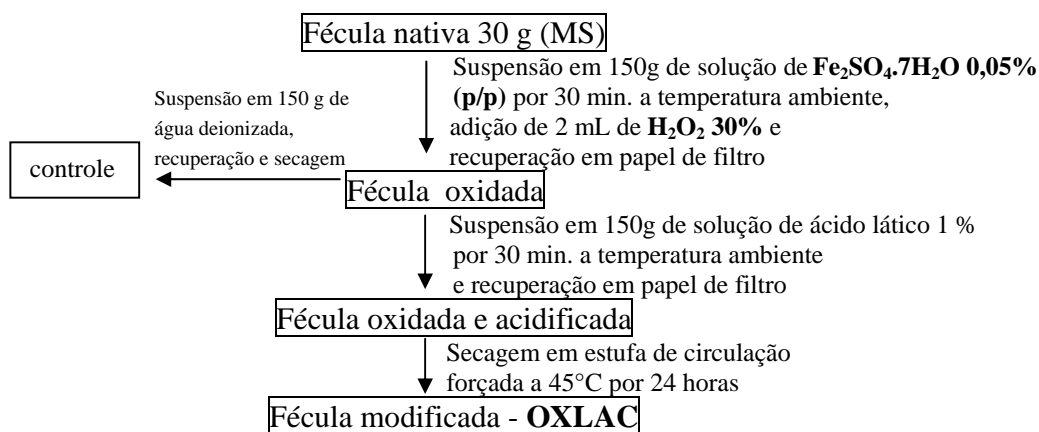


FIGURA 19. Fluxograma da obtenção de fécula de mandioca modificada por $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /peróxido de hidrogênio e ácido lático.

A influência da ordem de adição dos reagentes também foi considerada nesse experimento. Obteve-se uma amostra de fécula tratada com ácido lático 1,0% (p/p) e depois com permanganato de potássio 0,1 N e avaliou-se sua propriedade de expansão.

A fécula (30 g MS) foi colocada em contato com 150 g de solução de ácido lático 1,0% (p/p) e mantida sob agitação em shaker por 30 min. a temperatura ambiente. Após esse período de contato, a fécula acidificada foi recuperada em papel de filtro e re-suspensa em solução de permanganato de potássio 0,1 N, novamente mantida sob agitação por 30 min. em shaker a temperatura ambiente, recuperada em papel de filtro e seca em estufa a 45°C. Um controle foi obtido pela re-suspensão em água deionizada da fécula acidificada (agitação por 30 min. a temperatura ambiente), recuperação em papel de filtro e secagem em estufa. A Figura 20 ilustra a obtenção dessa amostra.

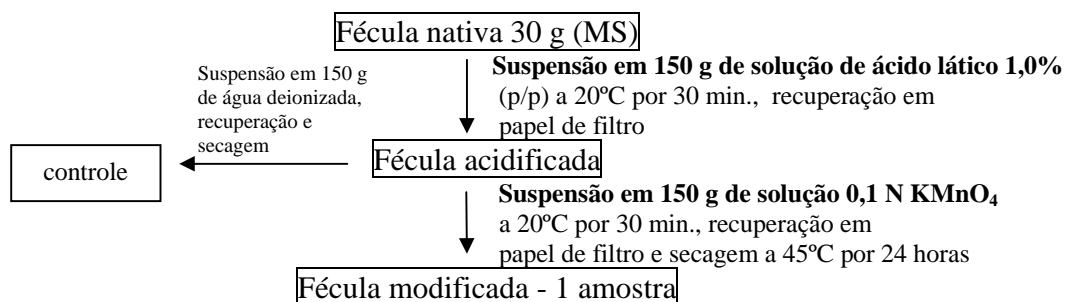


FIGURA 20. Fluxograma da obtenção de fécula modificada por reação com ácido láctico seguida pelo tratamento com permanganato de potássio.

Para fins de comparação, uma amostra foi obtida pelo tratamento convencional, com permanganato 0,1 N (30 min. a 20°C) e ácido láctico 1,0% p/p (30 min. a 20°C). Um controle tratado apenas com permanganato também foi produzido. A Figura 21 ilustra a obtenção da amostra (LAC2) e do controle.

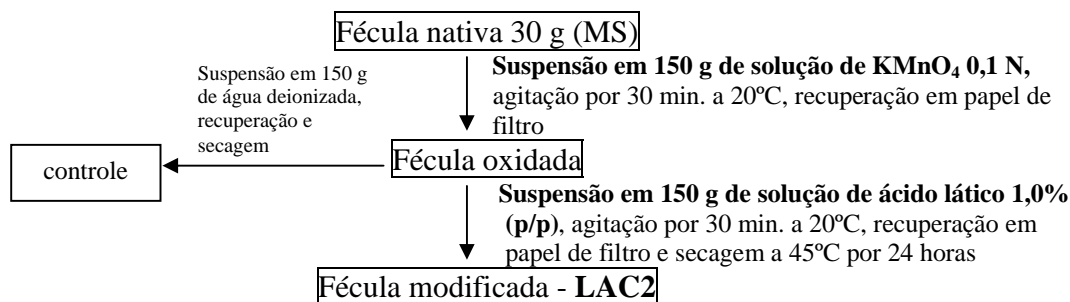


FIGURA 21. Fluxograma de obtenção da fécula modificada por reação com permanganato de potássio seguida por tratamento com ácido láctico.

As amostras modificadas obtidas como ilustrado nas Figuras 18, 19 e 21, codificadas SHLAC, OXLAC e LAC2, respectivamente, foram consideradas na análise por espectroscopia FTIR (3.2.9).

3.2.9 Obtenção e caracterização das féculas de mandioca modificadas

Após o estabelecimento das melhores condições de reação para obtenção de féculas de mandioca auto-expansíveis por tratamento com permanganato de potássio e ácido láctico, novas amostras foram produzidas e caracterizadas em relação a propriedade de expansão, teor de carboxilas, viscosidade intrínseca, viscosidade aparente das pastas e comportamento na análise calorimétrica (DSC). Essas amostras foram observadas em microscopia eletrônica de varredura e microscopia de luz. A observação em microscopia de luz foi feita após coloração diferencial com azul de metileno. As amostras foram analisadas por espectroscopia no infravermelho médio com transformada de Fourier e os dados espectrais explorados através de análise multivariada (quimiometria).

Além da amostra oxidada com permanganato de potássio e tratada com ácido láctico, empregou-se também o ácido cítrico para o tratamento de fécula previamente exposta ao agente oxidante. O ácido cítrico, em associação com o KMnO_4 , foi selecionado entre outros ácidos como o mais eficiente promotor da enxertia de amido de arroz com ácido acrílico (Khalil et al., 1990; Mostafa, 1995; Mostafa & El-Sanabary, 1997). Considerando-se essa informação bibliográfica, o ácido cítrico foi empregado da mesma maneira que o ácido láctico na modificação da fécula de mandioca para promover a propriedade de auto-expansão.

As amostras codificadas LAC, CIT, LACW e CITW foram obtidas conforme ilustrado na Figura 22.

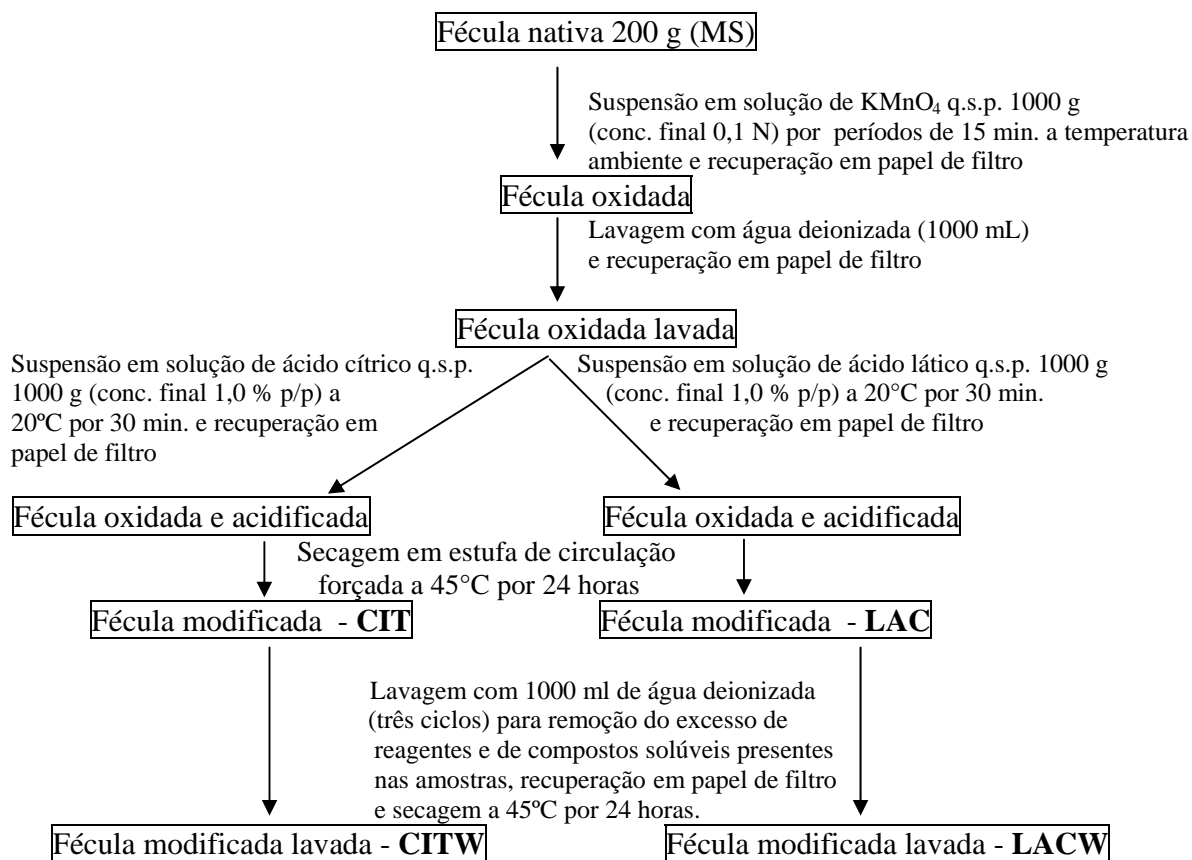


FIGURA 22. Fluxograma de obtenção das amostras modificadas com permanganato de potássio e ácido láctico ou ácido cítrico.

Outras amostras (LACSUN e LACOV) foram obtidas por suspensão da fécula de mandioca nativa em solução de ácido láctico. A primeira foi seca ao sol e a segunda sob ventilação forçada a 45°C. Na Figura 23 ilustra-se a obtenção dessas amostras.

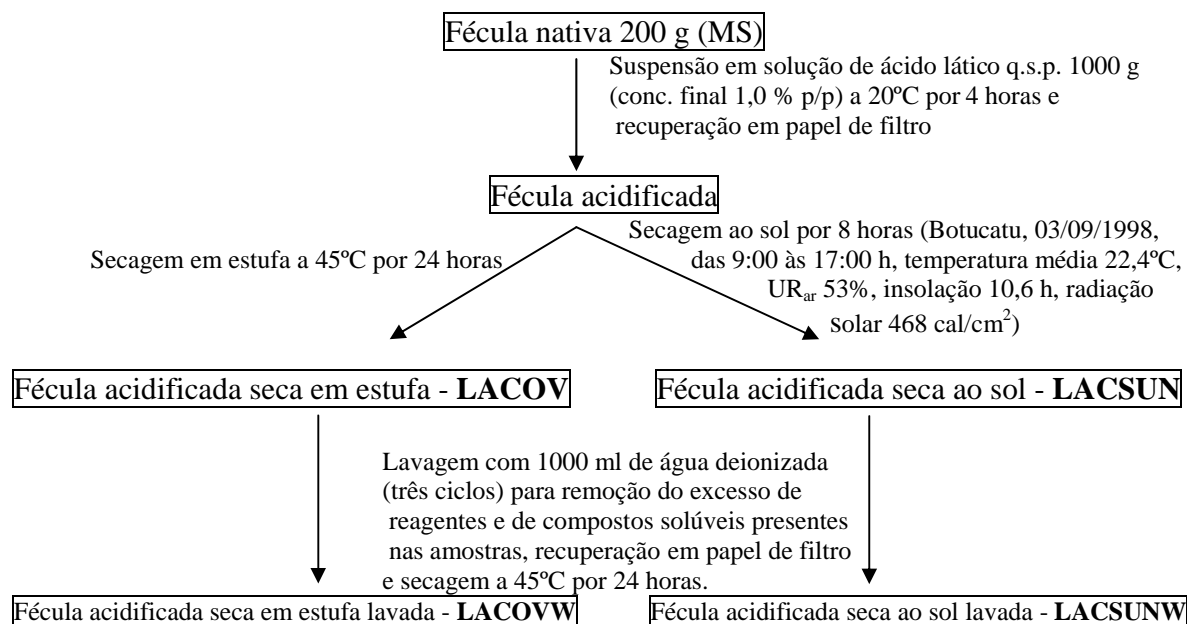


FIGURA 23. Fluxograma de obtenção das amostras tratadas com ácido láctico e secas em estufa ou ao sol.

As amostras modificadas das Figuras 22 e 23 foram obtidas por um procedimento experimental no qual as concentrações de reagentes foram calculadas considerando-se o peso final das suspensões.

A fécula nativa (NAT) foi lavada com água deionizada (1000 mL, em três ciclos) e recuperada com emprego de funil de Büchner, obtendo-se a amostra NATW. A partir de uma outra amostra de fécula de mandioca nativa (NAT2) e com o mesmo procedimento ilustrado pela Figura 23 para a amostra LACOVW, obteve-se a amostra LACOVW2. As amostras SHLAC2 e OXLAC2 foram também obtidas a partir da fécula NAT2 pelo mesmo procedimento ilustrado nas Figuras 18 e 19. A amostra LAC2 (Figura 21) foi lavada de maneira idêntica à amostra LACW (Figura 22), obtendo-se a amostra LACW2. Essas e mais duas amostras comerciais de polvilho azedo (SOUR e SOUR2) foram incluídas para viabilizar a análise multivariada dos espectros FTIR.

- Determinação do poder de expansão das féculas

Na obtenção das massas para avaliação da propriedade de expansão, 12g de fécula foram parcialmente gomificados com 10 mL de água deionizada em ebulição. Após a fécula ter sido homogeneizada manualmente, a massa foi dividida em 3 esferas com tamanhos iguais, sendo levadas a um forno elétrico pré-aquecido a 200°C e assadas por 25 minutos. Ao final desse período, após resfriarem, as esferas expandidas foram pesadas. Essas esferas foram impermeabilizadas com parafina e seus volumes medidos pelo deslocamento de água em proveta graduada. Esse método foi selecionado por apresentar-se mais adequado ao produto a ser analisado, ainda que o deslocamento de sementes (alpiste, painço) seja o método mais comumente empregado. O deslocamento de sementes, entretanto, pode gerar resultados cuja reprodutibilidade é baixa (Hwang & Hayakawa, 1980). O resultado da expansão foi expresso em volume específico, em mL/g (Cereda, 1983c).

- Determinação do conteúdo de carboxilas

A determinação do conteúdo de carboxilas nas amostras foi feita por titulação com NaOH 0,025 N, empregando-se a fenolftaleína como indicador, conforme descrito por Smith (1967) e empregado por Parovuori et al. (1995). A Figura 14 ilustra esse procedimento.

A fim de acidificar todas as carboxilas formadas durante a modificação química, 500 mg de amostra (MS) foram suspensos em 30 mL de solução 0,1 N de HCl por 30 min., a temperatura ambiente (cerca de 20°C) sob agitação. Após esse período a amostra foi recuperada em cadinho de fundo poroso (nº 3) e lavada exaustivamente com água deionizada. O pH da água de lavagem foi medido para assegurar que estivesse neutro. Esse procedimento foi denominado de desmineralização por Smith (1967).

A amostra desmineralizada foi transferida quantitativamente para um erlenmeyer e dispersa em 300 mL de água deionizada. A dispersão foi aquecida até a ebulição e agitada continuamente para promover a gomificação do amido. A pasta de amido permaneceu em ebulição por mais 15 minutos para a completa gomificação. Após esse período, a pasta ainda quente foi titulada com hidróxido de sódio 0,025 N até a viragem do indicador fenolftaleína.

Os resultados obtidos por esse método representam os grupamentos carboxila, podendo incluir ácidos graxos complexados com a amilose. Usou-se como referência um branco constituído de 500 mg (MS) de fécula nativa. A massa de fécula foi suspensa em água deionizada, gomificada da mesma forma e titulada com álcali (Smith, 1967).

O cálculo da porcentagem de carboxilas no amido foi realizado através da equação 1:

$$\% \text{ COOH} = (\text{mL branco} - \text{mL amostra}) \times \text{normalidade do álcali} \times 0,045 \times 100/\text{g amostra seca} \quad (\text{eq.1})$$

- Determinação do pH

Para determinação do pH, 20 g de amido foram dispersos em 100 mL de água deionizada e a suspensão agitada por 30 minutos. Cessada a agitação o pH foi medido imediatamente em potenciômetro calibrado, a temperatura ambiente (20°C) (Smith, 1967).

- Hidrólise enzimática da fécula modificada

A fim de detectar alterações estruturais, foi realizada a hidrólise enzimática da fécula modificada por reação com permanganato de potássio 0,2 N e ácido

lático 1,0 % (p/p), conforme a Figura 17. Foram empregadas enzimas amilolíticas comerciais (α -amilase bacteriana e amiloglucosidase fúngica) doadas pela NOVO. Para essa avaliação, 5 g de fécula (MS) foram suspensos em 45 mL de água deionizada. O pH foi ajustado para 6,0 e foram adicionados 500 μ L de Termamyl 120L[®]. Essa primeira etapa da hidrólise, responsável pela diminuição da viscosidade, foi feita a temperatura de ebulição por 1 hora em banho-maria. Após essa etapa a suspensão foi resfriada, o pH corrigido para 4,5 e foram adicionados 500 μ L de AMG 200[®], uma enzima amilolítica sacarificante, cujo tempo de reação foi de 48 horas a 55°C. Decorrido esse período a solução foi centrifugada por 10 min. a 3000 rpm e posteriormente a 10000 rpm por 15 min. Foram realizadas diluições e o teor de açúcares determinado pela metodologia de Somogyi-Nelson e também com o emprego da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

*** Análise de açúcares redutores**

Essa análise foi realizada empregando-se o reativo de Somogyi-Nelson (Nelson, 1944; Somogyi, 1945).

*** Análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)**

Empregou-se um cromatógrafo *Thermo Separation Products*[®] provido de coluna Biorad Aminex 42-A (300x7,8mm) a temperatura de 70°C, tendo-se a água destilada e deionizada filtrada a 0,22 μ m como fase móvel. O fluxo empregado foi de 0,6 mL/min e os açúcares foram detectados em detector refratométrico. Essa análise foi realizada conforme descrito em Kaneko et al. (1990).

- Coloração diferencial e microscopia dos grânulos

Os grânulos das amostras foram examinados em microscopia de luz após coloração diferencial com azul de metileno (Christianson et al., 1969; Snyder, 1984) a fim de observar qualitativamente cargas negativas relativas a grupamentos carboxila. As amostras (cerca de 100 mg) foram suspensas em 25 mL de solução de azul de metileno 0,1% e mantidas sob agitação por 10 min. Após esse período as amostras foram exaustivamente lavadas com água deionizada e recuperadas por centrifugação. As amostras foram secas a 45°C por 24 h e observadas em microscópio de luz.

Amidos oxidados são aniônicos, o que pode ser demonstrado pela absorção do corante catiônico azul de metileno (Wurzburg, 1986). Apesar dos amidos nativos apresentarem características de trocadores iônicos ácidos fracos (Oosten, 1990), a presença de carboxilas em alguns amidos modificados resulta em diferenças na adsorção do corante catiônico azul de metileno (Wurzburg, 1986). A observação foi feita em microscópio de luz e o resultado registrado através de fotografias coloridas.

As féculas também foram observadas em microscopia eletrônica de varredura (Franco & Tavares, 1998). As amostras na forma de pó foram depositadas em fita adesiva de dupla face sobre o suporte metálico, submetidas à metalização sob vácuo com ouro e levadas à observação no microscópio (Sriroth et al., 1999). Os resultados foram registrados como fotografias em preto e branco.

- Viscosidade aparente

A viscosidade aparente das pastas foi determinada em um *Rapid Visco Analyser*[®] (Newport Scientific, Narabeen, Australia) (Garcia, 1996). As amostras (2 g MS)

foram dispersas em 28 g de solvente usando-se para tal um *Ultraturrax T25*[®] (*Ika, Staufen, Germany*), conforme descrito por Mestres & Rouau (1997). Água deionizada e tampões acetato e fosfato com concentrações de 0,2 M foram empregados, nos pHs 4,0, 5,0, 6,0, 6,5 e 7,0. A programação de temperatura do viscoamiloógrafo foi: manutenção a 35°C por 2 minutos, aquecimento a 95°C a uma taxa de 6°C/min., manutenção a 95°C por 5 min. e resfriamento a 50°C a 6°C/min. O perfil de cozimento das féculas foi avaliado, com observação do pico de viscosidade máxima, da temperatura de viscosidade máxima, temperatura de gomificação e viscosidade final das pastas a 50°C.

- Viscosidade intrínseca

A viscosidade intrínseca, $[\eta]$, foi determinada a 35°C em KOH 0,2 M por extrapolação à concentração zero das viscosidades reduzida e inerente (eq. 2), de acordo com Mestres & Rouau (1997).

viscosidade inerente = $\ln(\text{tempo de escoamento da amostra}/\text{tempo de escoamento do solvente})/\text{concentração do polímero}$ (eq. 2)

As amostras (40 a 150 mg) foram solubilizadas em 2 mL de solução 1 M de KOH recém preparada e desoxigenada com hélio, em tubos que foram mantidos sob agitação constante a 20°C por 6 dias. Após esse período, 8 mL de água deionizada ultrapura foram adicionados e a agitação mantida por 24 horas. As amostras foram filtradas em membrana *Milipore*[®] 5 µm antes da determinação da viscosidade intrínseca, que foi calculada levando-se em consideração o peso seco inicial das amostras. A determinação foi feita

empregando-se um viscosímetro *Schott-Geräte* AVS 310[®] provido de um tubo viscosimétrico micro-Ubbelohde, em um banho-maria de precisão *Schott-Geräte* CT 050[®].

- Calorimetria diferencial de varredura

A análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi realizada em um equipamento *Perkin-Elmer DSC 7[®]* (Norwalk, CT, EUA), usando-se cápsulas herméticas de aço inoxidável. A cápsula contendo 10 a 11 mg de amostra e 50 μL de α -lisofosfatidilcolina (LPC) 2% (p/p) em água ultrapura e a cápsula tendo como referência 50 μL de água ultrapura foram aquecidas de 35 a 160°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. A temperatura foi mantida a 160°C por 2 minutos e depois abaixada a 50°C a uma taxa de 10°C/min. Os dados foram coletados automaticamente durante o ciclo e uma correção de linha de base foi feita pela subtração dos dados energéticos obtidos em um ciclo com duas cápsulas de referência. Amilose de batata (4 a 5 mg em 50 μL de LPC 2%) foi analisada e a entalpia empregada para calcular o conteúdo de amilose das amostras (Mestres et al., 1996b).

- Espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR) e análise quimiométrica

No presente trabalho as modificações ocorridas na fécula de mandioca tratada com os pares óxido-redutores (KMnO_4 /ácidos orgânicos) foram estudadas através da espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier, incluindo-se outras amostras nativas e modificadas para fins de comparação.

A análise das amostras foi realizada empregando-se um espectrofotômetro Bruker IFS 48 equipado com detector MCT (mercúrio-cádmio-telúrio)

refrigerado com nitrogênio líquido e provido de um acessório de reflectância horizontal *Golden gate single reflection diamond ATR* (Graseby Specac). Esse cristal de carbono (diamante), é adequado para a análise de amostras sob a forma de pó, pois sendo resistente a pressão permite que a amostra seja comprimida a uma pressão elevada e controlada, aumentando o contato com o cristal e conseqüentemente melhorando a qualidade do espectro. Os espectros foram coletados no mínimo 4 vezes por amostra, tendo sido feitas 200 varreduras em cada repetição com resolução 4 cm^{-1} . A faixa espectral considerada foi de $4000\text{ a }700\text{ cm}^{-1}$, com ênfase na região denominada “impressão digital”, de $2000\text{ a }700\text{ cm}^{-1}$, que possibilita uma investigação da estrutura molecular dos compostos analisados (Dupuy, 1993; 1997).

A técnica mais comum para amostragem de pós é a preparação de pastilhas de KBr (Harrick, 1979) que também foi empregada nesse estudo. A fim de avaliar a repetibilidade da técnica de amostragem, dez espectros foram obtidos da mesma amostra, diluída a 1,5% em KBr, e o coeficiente de variação calculado. Considerando-se que a reprodutibilidade dessa técnica de amostragem não foi muito boa, decidiu-se analisar cada amostra quatro vezes, com a produção e análise de diferentes pastilhas e a partir desses dados calcular os espectros médios.

Para a análise pela técnica de transmissão foram feitas pastilhas com 150 mg de KBr seco e 2 mg (MS) de amostra. O KBr puro foi usado como referência para a coleta dos espectros das amostras (Harrick, 1979). As pastilhas, de 13 mm de diâmetro, foram obtidas em prensa hidráulica manual (Beckman Mod. 0025) e a carga empregada foi de 10 toneladas. Foram feitas quatro coletas e os espectros médios obtidos para fins de análise multivariada. O número de varreduras foi de 100 tendo sido empregada a função de apodização triangular do *software* Bruker para a obtenção dos espectros. O equipamento foi

submetido a uma purga de 3 minutos com ar seco antes da coleta de cada espectro (Dupuy, 1993; 1997).

Os espectros médios foram convertidos em arquivos numéricos (jcamp.dx) sobre os quais foi realizada análise de componentes principais (PCA) (Defernez et al., 1995; Windig, 1988) empregando-se o *software* “*The Unscrambler*®” (*The Unscrambler*®, 1997). A fim de diminuir eventuais problemas de linha de base, para essa análise qualitativa, os espectros foram considerados através da primeira derivada (Dupuy, 1993; Seasholt & Kowalski, 1990).

A análise quantitativa foi realizada para duas características próprias das amostras: teor de carboxilas e poder de expansão, ambas determinadas experimentalmente. Empregou-se para essa análise quantitativa a metodologia denominada regressão de quadrados mínimos parciais (PLS) (Martens & Naes, 1988; Sharaf et al., 1986) através do mesmo *software*. A exploração quimiométrica de espectros FTIR foi empregada em vários trabalhos, com resultados promissores, tanto para a classificação de amidos (Dolmatova et al., 1998; Dupuy et al., 1997) quanto para a análise quantitativa de açúcares e de outros componentes em ingredientes e produtos alimentícios (De Lene Mirouze et al., 1993; Dupuy et al., 1992; Dupuy et al., 1993).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados são apresentados em duas fases: os resultados de experimentos para ajuste de processo e os obtidos após estabelecidas as condições de reação mais adequadas à caracterização das alterações responsáveis pela propriedade de expansão.

Os experimentos iniciais foram desenvolvidos com auxílio de planejamento experimental para a seleção das variáveis mais importantes à obtenção de amostras de fécula de mandioca auto-expansíveis. O Quadro 5 apresenta a matriz experimental de um fatorial 2^3 com os resultados expressos pela variável selecionada por representar a expansão, medida como volume específico.

QUADRO 5. Matriz experimental 2^3 e volumes específicos de amostras obtidas pelo tratamento com KMnO_4 (por 10 e 60 min.) e ácido láctico (0,5 e 2,0% p/p).

Amostra	Variável			Volume específico (mL/g)		
	1	2	3	R 1	R 2	média
1	-1	-1	-1	12,8	12,6	12,7
2	+1	-1	-1	13,2	14,3	13,8
3	-1	+1	-1	8,6	9,0	8,8
4	+1	+1	-1	16,5	15,1	15,8
5	-1	-1	+1	11,0	12,4	11,7
6	+1	-1	+1	11,9	14,3	13,1
7	-1	+1	+1	7,9	9,4	8,7
8	+1	+1	+1	14,3	15,0	14,7

Legenda:

	-1	+1
Variável 1 - [Ácido láctico], % (p/p)	0,5	2,0
Variável 2 - Tempo de contato com KMnO_4 0,1 N (min.)	10	60
Variável 3 - Lavagem com água dest. (mL)	150	450

Nesse experimento o efeito da concentração de ácido láctico foi positivo, conforme observa-se pelos valores de volumes específicos das amostras 2, 4, 6 e 8 (maiores concentrações do ácido). O efeito das outras variáveis, nos níveis considerados, não foi detectado. As amostras 3 e 7 resultaram nas menores expansões, e têm em comum a menor concentração de ácido láctico (0,5%) e o maior tempo de contato da fécula com o agente oxidante KMnO_4 0,1N (60 min.). Portanto, a maior concentração de ácido (2,0%) resultou nas féculas com as maiores expansões. Nunes (1994) e Nunes & Cereda (1994) trataram fécula de mandioca com ácido láctico p.a. 85% (25 mL/kg de fécula) e exposição à radiação ultravioleta e obtiveram um produto com propriedade de expansão, medida pelo volume específico, maior que 10 mL/g.

Considerando-se que a concentração de ácido láctico foi positivamente relacionada com a variável dependente considerada, realizou-se um experimento onde variou-se a concentração do ácido láctico desde 1,0% até 25,0 % (p/p) e o volume específico das féculas foi medido. Os resultados são apresentados na Figura 24, que ilustra o comportamento

da propriedade de expansão da fécula de mandioca tratada com KMnO_4 0,1 N e diferentes concentrações de ácido láctico.

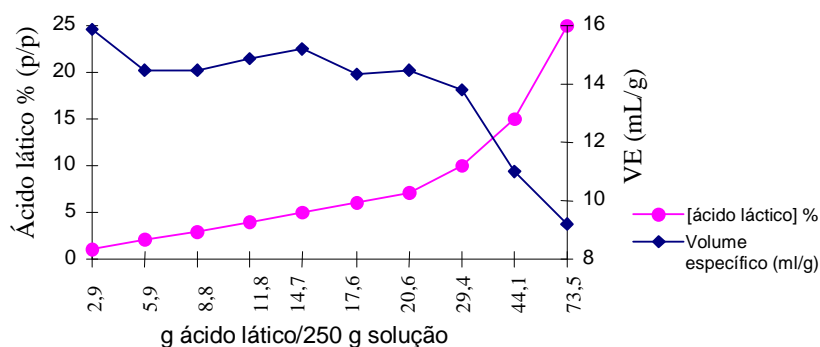


FIGURA 24. Volumes específicos de féculas oxidadas com KMnO_4 0,1 N e tratadas com ácido láctico em concentrações de 1,0 a 25,0 % (p/p).

A Figura 24 sugere uma associação decrescente com os volumes específicos das féculas. A Figura 25 ilustra essa relação entre as variáveis através de uma equação da reta.

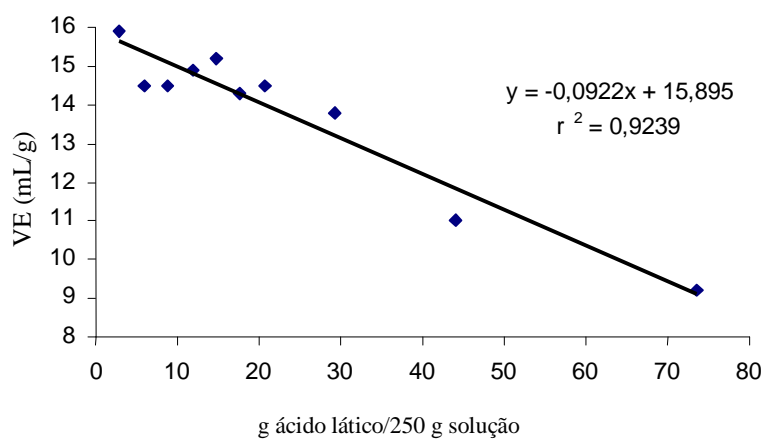


FIGURA 25. Regressão linear entre concentração de ácido láctico utilizado na obtenção das amostras e seus volumes específicos.

A Figura 25 mostra que, nas condições experimentais, houve uma associação linear negativa entre o teor de ácido láctico e a propriedade de expansão da fécula

modificada. Analisando-se em conjunto as Figuras 24 e 25, pode-se notar que a queda do volume específico ocorreu efetivamente a partir da concentração de 10,0 % de ácido láctico (29,4g de ácido/250g de solução). Deve-se salientar, entretanto, que o volume específico é uma medida pouco precisa e diferenças entre os valores medidos devem ser analisadas com atenção, pois podem ser diferenciados apenas valores baixos de altos, sendo difícil a interpretação de valores intermediários (Demiate et al., 1997).

Em outro delineamento 2^3 , considerando-se as variáveis 1) ácido láctico 0,5 e 2,0% (p/p), 2) KMnO_4 0,01 e 0,1 N por 30 min. a temperatura ambiente e 3) tempo de reação com ácido láctico a 55°C de 1 e 2 h, foram obtidos os resultados mostrados no Quadro 6.

QUADRO 6. Matriz experimental 2^3 e volumes específicos de féculas modificadas com KMnO_4 /ácido láctico em diferentes concentrações e tempos de reação.

Amostra	1 [láctico]	2 [KMnO_4]	3 (tempo)	Volume específico (mL/g)
1	-1	-1	-1	11,5
2	+1	-1	-1	13,4
3	-1	+1	-1	18,9
4	+1	+1	-1	12,3
5	-1	-1	+1	9,8
6	+1	-1	+1	11,5
7	-1	+1	+1	14,2
8	+1	+1	+1	10,6

É possível notar que houve diferença entre as amostras, principalmente quando se observa a grande expansão da amostra 3. Essa amostra foi obtida com a menor concentração de ácido láctico (0,5%), a maior concentração de permanganato (0,1N) e o menor tempo de contato (1h a 55°C). A fim de complementar esse experimento, as amostras 3 e 6 foram lavadas com água deionizada para eliminação de compostos solúveis e os volumes específicos novamente determinados. A amostra 3 apresentou volume específico 16,3 mL/g e a amostra 6 de 11,7 mL/g. A propriedade de expansão permaneceu inalterada após a lavagem

indicando que a fração solúvel em água a temperatura ambiente (cerca de 20°C) não é essencial à expansão de féculas modificadas pelo tratamento com permanganato e ácido láctico.

Em um experimento fatorial 2^2 foram avaliadas concentrações de permanganato de potássio de 0,01, 0,1 e 1,0 N, e de ácido láctico de 0,1, 1,0 e 10,0 % (p/p), conforme descrito na metodologia (Quadro 4, Figura 6). Nesse fatorial considerou-se um ponto central com três repetições. O Quadro 7 mostra os resultados da expansão das féculas obtidas nesse experimento em termos de volume específico.

QUADRO 7. Matriz experimental 2^2 e volumes específicos de féculas modificadas com diferentes concentrações de KMnO_4 e de ácido láctico.

Amostra	1 [KMnO_4]	2 [láctico]	Volume específico (mL/g)
1	-1	-1	9,8
2	+1	-1	3,1
3	-1	+1	11,5
4	+1	+1	11,1
5	0	0	12,7
6	0	0	11,5
7	0	0	12,3

A amostra 2, obtida com ácido láctico 0,1% (p/p) e KMnO_4 1,0 N apresentou a menor expansão. Essa amostra foi obtida pela suspensão da fécula nativa em uma solução de KMnO_4 1,0 N e a posterior re-suspensão em solução de ácido láctico 0,1% (p/p).

A obtenção das amostras 2 e 4 ocorreu através de uma reação exotérmica e a recuperação e lavagem da fécula em papel de filtro foi mais difícil quando comparada às outras amostras. Quando essas amostras oxidadas foram re-suspensas em solução de ácido láctico e mantidas a 55°C, parece ter havido liberação de gás (observação visual). Com esse experimento concluiu-se que a concentração 1,0 N de KMnO_4 foi muito alta e dificultou a obtenção de amostras auto-expansíveis.

Os resultados dos experimentos seguintes são apresentados de acordo com a ordem cronológica de realização do trabalho e revelam a obtenção de amostras considerando-se algumas variações no processo de produção. Assim como as anteriores, essas amostras foram caracterizadas com relação a propriedade de expansão. Os conteúdos de carboxilas foram determinados e buscou-se correlacionar essa informação química com a propriedade tecnológica.

4.1 Efeito da ordem de adição dos reagentes

Alguns tipos de amidos modificados, como os oxidados (Smith, 1967; Boruch, 1985; Torneport et al., 1990, Muhrbeck et al., 1990; Autio et al., 1992; Hebeish et al., 1992; Autio et al., 1996; Zhu et al., 1998) e alguns enxertados (Burr et al., 1976; Mostafa, 1995; Mostafa & El-Sanabary, 1997; Gao et al., 1998) contêm grupamentos carboxila em concentrações menores que 1%, raramente atingindo 3% (Smith, 1967). Considerando-se que as féculas auto-expansíveis foram obtidas por reação com um par óxido-redutor (KMnO_4 /ácido lático), decidiu-se investigar o teor de carboxilas.

O Quadro 8 mostra os resultados da expansão e dos teores de carboxilas das féculas modificadas pelos tratamentos nos quais a ordem de adição dos reagentes (KMnO_4 e ácido lático) foi considerada. Todos os resultados são médias de três repetições.

QUADRO 8. Efeito da ordem de adição dos reagentes na propriedade de expansão e no conteúdo de carboxilas das féculas de mandioca.

Amostra	Volume específico (mL/g)	% COOH
1	3,4	0,10
2	5,7	0,11
3	6,9	0,34
4	12,6	0,52
5	12,4	0,52
Fécula nativa	3,2	0,10

A amostra 1, na qual a ordem de adição dos reagentes (fécula, KMnO_4 0,1 N e ácido láctico 2,0 % p/p) foi alterada, resultou em uma amostra que expandiu pouco de maneira similar à fécula nativa. A adição do ácido láctico diretamente à solução de KMnO_4 parece ter prejudicado a reação com a fécula. Durante a reação, observou-se descoloração da solução oxidante pelo ácido láctico com formação de um precipitado marrom.

As amostras 2 (suspensão da fécula em solução de ácido láctico 2,0 %) e 3 (suspensão da fécula em solução de KMnO_4 0,1 N) revelaram resultados intermediários entre a fécula nativa e as amostras de maiores volumes específicos.

As amostras 4 e 4a são repetições (suspensão da fécula em KMnO_4 0,1 N e re-suspensão em solução de ácido láctico 2,0% p/p). Os valores de expansão foram mais altos, acima de 12 mL/g. Ao final da incubação, a suspensão de fécula estava com coloração branca. Nesse primeiro experimento foi possível notar que a oxidação prévia da fécula de mandioca com permanganato de potássio foi essencial para o desenvolvimento da propriedade de expansão. É necessário também suspender essa fécula oxidada em solução de ácido láctico para propiciar a máxima expansão.

Os resultados apresentados no Quadro 8 apontam para a existência de uma correlação linear positiva ($y = 0,8964x + 1,7645$, $r^2 = 0,9295$) entre o conteúdo de carboxilas e o poder de expansão das féculas estudadas. Nas condições do experimento, portanto, a medida do teor de carboxilas pareceu ser um bom indicador da propriedade de expansão. Deve-se ressaltar que esse experimento considerou apenas condições pré-fixadas de concentração de permanganato de potássio, de ácido láctico, temperatura e tempo de reação.

Esse experimento confirmou a importância da ordem de adição dos reagentes para que ocorresse a reação de modificação química geradora da propriedade de

expansão. Gao et al. (1998), estudando a produção de amidos enxertados através da copolimerização com acrilonitrila e empregando como agente iniciador o par permanganato de potássio/ácido sulfúrico, também estudaram a ordem de contato do amido com os reagentes. Concluíram que quando adicionaram o amido à solução de agente oxidante, seguido do monômero (acrilonitrila) e de ácido sulfúrico, obtiveram o maior rendimento.

4.2 Efeito da concentração de permanganato e do tempo de contato com ácido láctico a 55°C

O experimento seguinte avaliou a influência de duas concentrações de permanganato de potássio (0,01 e 0,1 N) e três tempos de contato entre a fécula, já tratada com o agente oxidante, e a solução de ácido láctico a 1,0 % (p/p). A temperatura de reação adotada foi de 55°C. O Quadro 9 mostra os resultados do experimento, sendo considerados a expansão das amostras, expressa como volume específico (mL/g) e o teor de carboxilas, expresso em porcentagem (p/p).

QUADRO 9. Efeito das concentrações de KMnO_4 e dos tempos de contato com ácido láctico 1,0% (p/p) na expansão e nos teores de carboxila em féculas de mandioca.

Tratamento	Volume específico (mL/g)	% COOH
0,01N/60min.*	6,1	0,23
0,1N/60min.*	4,1	0,29
0,01N/10min.	14,7	0,23
0,01N/30min.	14,4	0,27
0,01N/60min.	12,9	0,27
0,1N/10min.	14,9	0,33
0,1N/30min.	12,1	0,32
0,1N/60min.	12,1	0,34
controle**	3,4	0,18

* fécula incubada somente com o KMnO_4 , por 60 minutos a 55°C.

** fécula incubada somente com ácido láctico 1%, por 60 minutos a 55°C.

Nessas condições experimentais observou-se que em todos os tratamentos onde a concentração de permanganato foi de 0,1 N e houve a adição de ácido láctico, os teores de carboxila foram maiores e os volumes específicos também foram elevados. As concentrações de permanganato mais baixas, de 0,01 N, resultaram em volumes específicos igualmente elevados, porém o teor de carboxilas nessas féculas foi cerca de 30% menor que aquele das féculas obtidas por tratamento com KMnO_4 0,1 N.

Mostafa & El-Sanabary (1997), estudando a aplicação de amidos modificados contendo carboxilas em indústria têxtil, encontraram para o amido de milho nativo o teor de carboxilas de 0,2 % (p/p). Apesar de terem empregado uma metodologia diferente para a quantificação das carboxilas, há confirmação de que amidos de outras fontes parecem apresentar características aniônicas.

O Quadro 9 indica que a maior concentração de KMnO_4 resultou em féculas com os maiores teores de carboxilas, independentemente do tempo de contato com a solução de ácido láctico. A fécula controle à qual apenas o ácido láctico foi adicionado apresentou o menor volume específico e teor de carboxilas, indicando que somente a presença do ácido orgânico não é suficiente para a promoção da expansão da fécula. Nunes (1994) e Nunes & Cereda (1994) comprovaram também que a simples mistura de ácido láctico (25 mL de ácido 85%/kg de fécula) não promoveu a propriedade de expansão na fécula. Os autores constataram que essa propriedade somente ocorria quando a mistura era irradiada com ultravioleta.

Em relação ao tempo de reação a 55°C, notou-se que com apenas 10 min. de contato entre a fécula pré-tratada com permanganato de potássio e a solução de ácido láctico foi possível obter elevada expansão em ambas as concentrações testadas.

4.3 Efeito da concentração de permanganato e do tempo de contato com ácido

lático a temperatura ambiente

A influência dos tempos de reação com solução de ácido lático 1,0 % p/p (10, 30 e 60 minutos) a temperatura ambiente (cerca de 20°C) e da concentração da solução de permanganato de potássio (0,01 e 0,1 N) foi avaliada. Os resultados do experimento anterior mostraram que o período de 10 minutos de reação com o ácido lático a 55°C havia sido suficiente para alterar a fécula e torná-la auto-expansível. Nesse experimento considera-se a temperatura ambiente a fim de verificar se é suficiente para promover a reação.

O Quadro 10 mostra os resultados dos volumes específicos das féculas modificadas quimicamente e também dessas amostras após terem sido desmineralizadas. A desmineralização torna ácidas as carboxilas da fécula e nesse experimento a influência desse fato é avaliada em relação à capacidade de expansão.

QUADRO 10. Volumes específicos de féculas modificadas em diferentes tempos de reação com ácido lático 1,0 % (p/p) a temperatura ambiente (20°C) e com duas concentrações de KMnO_4 , e dessas féculas após desmineralização.

Tratamento [KMnO_4]/tempo	Volume específico (mL/g)	
	fécula modificada	fécula modificada desmineralizada
0,01 N/10min.	15,5	13,8
0,01 N/30min.	14,6	13,9
0,01 N/60min.	15,4	15,8
0,1 N/10min.	25,2	11,9
0,1 N/30min.	22,8	11,4
0,1 N/60min.	17,4	9,9

Esse experimento revelou que alguns tratamentos resultaram em expansões muito elevadas (25,2 e 22,8 mL/g). O tempo de reação de 10 minutos resultou em féculas com elevados volumes específicos, embora as amostras tenham retido a coloração bege a marrom claro do tratamento com permanganato. O uso da concentração 0,1 N de

KMnO₄ proporcionou as máximas expansões. Em função dos elevados volumes específicos das amostras, adotou-se a temperatura ambiente nos próximos experimentos.

As amostras produzidas com as duas concentrações de KMnO₄ mesmo após a desmineralização apresentaram propriedade de expansão (volume específico maior que 10 mL/g). Aquelas obtidas com a maior concentração de KMnO₄, entretanto, que originalmente apresentavam os maiores volumes específicos revelaram valores de expansão menores quando desmineralizadas. Essas amostras tratadas com a maior concentração de permanganato, modificadas mais intensamente, foram as mais sensíveis à desmineralização.

A diferença na expansão das féculas desmineralizadas pode estar relacionada com a solubilidade. A fécula mais oxidada (tratada com KMnO₄ 0,1 N) provavelmente apresenta-se com maior concentração de compostos solúveis em sua composição, que podem ter alguma relação com a característica de expansão. A acidificação associada à lavagem deve ter eliminado grande parte desses compostos solúveis e conseqüentemente causado a diminuição da expansão.

Uma outra hipótese para a diferença entre as expansões das amostras desmineralizadas pode estar relacionada aos seus conteúdos de carboxilas. Nos experimentos anteriores mostrou-se que a maior concentração de agente oxidante resultava em féculas com maiores teores de carboxilas. A desmineralização das amostras acidifica as carboxilas, pela remoção de cátions, o que causa alteração em propriedades funcionais das féculas, pois apresentam comportamento de polieletrólitos (Milas, 1991) e isso pode alterar a propriedade de expansão.

4.4 Efeito da concentração de permanganato

A Quadro 11 mostra os resultados do experimento em que amostras foram obtidas pelo tratamento com duas concentrações de permanganato de potássio (0,01 e 0,1 N) e ácido láctico 1,0 % (p/p).

QUADRO 11. Volumes específicos e teores de carboxilas de féculas de mandioca oxidadas com KMnO_4 em duas concentrações (0,01 e 0,1 N), tratadas com ácido láctico 1,0% (p/p) e dessas amostras após desmineralização.

Tratamento [KMnO_4]	Volume específico (mL/g)		% COOH
	fécula modificada	fécula modificada desmineralizada	
0,01 N	10,2	7,2	0,23
0,1 N	16,9	10,6	0,43

Essas duas amostras foram analisadas com relação a acidez, através da determinação das carboxilas ácidas presentes nas amostras. Os resultados dos teores de carboxilas são apresentados na Figura 26.

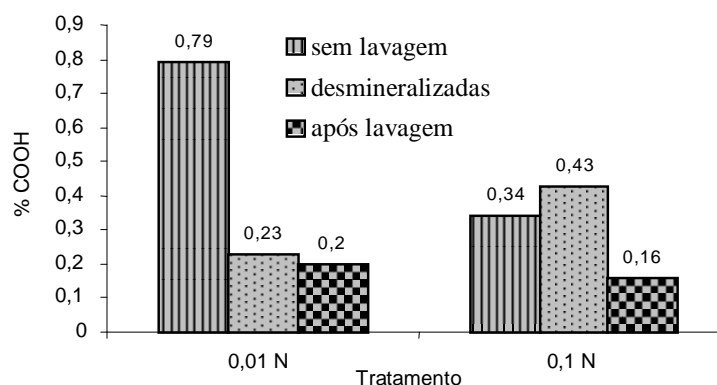


FIGURA 26. Teores de carboxilas ácidas nas féculas modificadas com KMnO_4 0,01 e 0,1 N e ácido láctico 1,0% (p/p) sem lavagem, desmineralizadas e apenas lavadas com água deionizada.

As amostras modificadas com KMnO_4 (0,01 e 0,1 N) e com ácido láctico (1,0% p/p) e que não foram lavadas e nem desmineralizadas apresentaram, respectivamente, 0,79 e 0,34% de carboxilas. Explica-se essa diferença porque, sem a desmineralização as

carboxilas não estão todas na forma ácida e o ácido láctico solúvel não foi eliminado. O menor teor de carboxilas na amostra produzida com a maior concentração de permanganato pode ser atribuída à oxidação de parte do ácido láctico assim como à conversão da forma ácida à forma salina desse ácido. Esse resultado representa o conteúdo de carboxilas ácidas totais nas amostras, incluindo o excesso de ácido láctico presente.

As amostras desmineralizadas (acidificadas com HCl 0,1 N e lavadas) apresentam-se com todas as carboxilas insolúveis na forma ácida, sendo que o excesso de ácido láctico e outros compostos solúveis foram eliminados. Nesse caso o teor de carboxilas mais elevado (0,43%) da amostra obtida com permanganato 0,1 N era esperado já que o tratamento oxidativo foi mais intenso. Esse resultado indica o conteúdo total de carboxilas da fécula de mandioca modificada.

As amostras que foram apenas lavadas apresentaram resultados comparáveis com aqueles das amostras que não foram lavadas o que pode ser explicado uma vez que as carboxilas presentes na fécula não estão todas na forma ácida. A maior concentração de sal oxidante também resultou no menor teor de carboxilas. Esse resultado representa o conteúdo de carboxilas ácidas insolúveis da fécula de mandioca e de ácido láctico que eventualmente não tenha sido eliminado pela lavagem.

Confirma-se que há formação de grupamentos carboxila na estrutura da fécula de mandioca submetida ao processo de modificação química considerado no presente estudo. A reação com a concentração mais elevada de permanganato de potássio (0,1 N) resultou em importante inclusão de carboxilas à fécula, sendo que mais da metade dessas carboxilas permanecem na forma salina não-ácida, conforme mostrado na Figura 26.

4.5 Efeito da concentração e do tempo de contato com permanganato

A concentração e o tempo de contato com o permanganato de potássio foram testados nesse experimento, incluindo-se 0,001, 0,01, 0,1 e 0,2 N e 10 e 30 minutos, respectivamente.

O Quadro 12 apresenta resultados da expansão de féculas de mandioca modificadas conforme descrito na metodologia e também a expansão dessas féculas após terem sido desmineralizadas.

QUADRO 12. Volumes específicos de féculas modificadas com diferentes concentrações e tempos de contato com KMnO_4 e ácido láctico a 1,0% (p/p), desmineralizadas ou não.

[KMnO_4]	Tempo	Volume específico, mL/g					
		fécula modificada			fécula modificada desmineralizada		
		R1	R2	R3	R1	R2	R3
0,1 N	10 min.	21,1	20,5	21,7	9,8	9,4	10,2
0,1 N	30 min.	18,0	23,9	22,3	10,4	7,3	8,9
0,01 N	10 min.	12,9	12,3	14,0	3,4	3,1	3,7
0,01 N	30 min.	11,6	10,4	12,7	3,4	3,3	3,6
0,001 N	10 min.	3,2	3,5	3,4	3,2	3,0	3,3
0,001 N	30 min.	4,6	3,4	4,0	3,0	3,2	3,1
0,2 N	30 min.	22,2	22,8	22,5	n.d.	n.d.	n.d.
ácido láctico 1,0%*	30 min.	4,0	3,7	4,3	2,5	2,7	2,3
KMnO_4 0,1 N*	30 min.	3,6	3,8	3,3	3,3	3,0	3,6

n.d.: não determinado

* controles

Os resultados do Quadro 12 mostram claramente a influência das concentrações de permanganato de potássio na propriedade de expansão das amostras. Os tempos de contato testados, entretanto, não exerceram influência sobre essa propriedade.

Após a desmineralização as amostras obtidas pelos tratamentos 0,1N/10 min. e 0,1N/30 min. ainda apresentaram expansões médias de 9,8 e 8,9 mL/g, respectivamente. Os outros tratamentos, entretanto, após a desmineralização resultaram em féculas sem propriedade de expansão. Esses resultados são parecidos com os mostrados no

Quadro 11, porém não confirmaram aqueles do Quadro 10, quando amostras obtidas com KMnO_4 0,01N e ácido láctico 1,0% (p/p) foram avaliadas e mantiveram a propriedade de expansão após a desmineralização. Apesar dessa diferença dos resultados, não há dúvidas de que a acidificação das carboxilas da fécula modificada altera suas propriedades funcionais.

A Figura 27, elaborada com valores médios de expansão (Quadro 13), desconsiderando-se os tempos de reação, mostra associação positiva entre as concentrações de permanganato e o volume específico das féculas modificadas, nos limites experimentais considerados.

QUADRO 13. Volumes específicos médios de féculas modificadas obtidas com diferentes concentrações de permanganato de potássio e ácido láctico a 1,0% (p/p).

[KMnO_4], N	Volume específico, mL/g	número de repetições
0,001	3,7	6
0,01	12,3	6
0,1	21,3	6
0,2	22,5	3

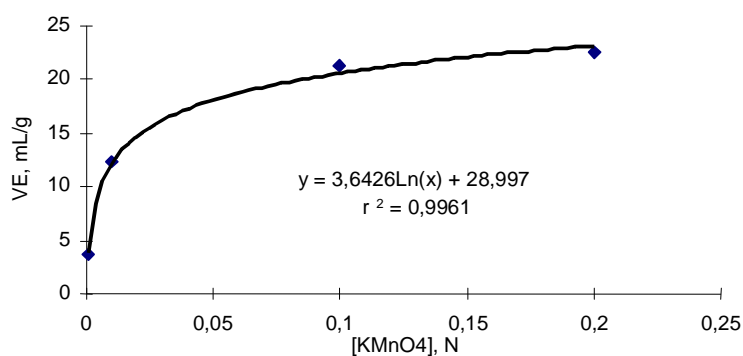


FIGURA 27. Volumes específicos de féculas modificadas com diferentes concentrações de permanganato de potássio e ácido láctico a 1,0% (p/p).

Uma equação logarítmica explicou o comportamento das féculas modificadas com diferentes concentrações de permanganato de potássio frente a propriedade de expansão usando-se a média dos tempos de reação. É um indício de que existe uma

concentração ótima de agente oxidante para a obtenção da propriedade de expansão e que esta concentração está próxima de 0,1 N, como mostra a Figura 27. Apesar de não ter sido medida, a concentração de carboxilas nas féculas é proporcional a concentração de permanganato de potássio empregada na oxidação. Com isso, a Figura 27 reforça a hipótese de haver uma correlação entre a expansão e o teor de carboxilas nas féculas modificadas desse estudo.

4.6 Efeito do tratamento com permanganato e ácido láctico em fécula de batata e amido de milho

A fécula de mandioca tratada com permanganato de potássio e ácido láctico é transformada em uma fécula modificada que apresenta propriedade de expansão. Esse experimento considerou o mesmo tratamento para fécula de batata e amido de milho e as expansões foram medidas. O amido de milho é o de maior importância comercial no mundo e a fécula de batata a mais importante entre as féculas e por esse motivo foram incluídos nessa fase do estudo. O Quadro 14 apresenta os resultados das expansões das amostras.

QUADRO 14. Volumes específicos de amido de milho, de fécula de mandioca e de fécula de batata modificados com KMnO_4 0,1 N e ácido láctico 1,0% (p/p) em comparação com os nativos.

Fonte	Volume específico (mL/g)	
	nativo	modificado
Milho	1,5	2,1
Mandioca	2,9	17,6
Batata	2,3	11,3

Apesar do tratamento ter sido o mesmo para todos os amidos, os resultados mostraram diferentes comportamentos com relação a propriedade de expansão. A fécula de batata, da mesma maneira que a de mandioca apresentou expansão, ao contrário do amido de milho. Mestres et al. (1996a) compararam fécula de mandioca fermentada e seca ao

sol com farinha de milho submetida ao mesmo processamento, para a obtenção de *Ogui*, tradicional alimento fermentado de origem africana. Os autores não obtiveram expansão para o produto de milho mesmo após secagem solar. A grande susceptibilidade à oxidação da fécula de mandioca (Mat Hashim et al. 1992; Gholap et al., 1993; Paterson et al., 1994) e da fécula de batata, quando comparada a amido de cevada (Forssell et al., 1995), pode estar envolvida na ocorrência de modificação estrutural e conseqüentemente da expansão, diferentemente do que ocorre com o amido de milho. Autio et al. (1992) destacam que a origem botânica do amido é de fundamental importância nas propriedades do amido oxidado obtido.

4.7 Efeito de outros agentes oxidantes

O tratamento da fécula de mandioca com permanganato de potássio e ácido láctico mostrou-se uma eficiente forma de obtenção de féculas com propriedade de expansão. Esse experimento teve por objetivo testar outros agentes oxidantes como possíveis promotores dessa mesma propriedade de tecnológica, quando associados ao ácido láctico. O par óxido-redutor peróxido de hidrogênio/ Fe^{+2} e o agente oxidante hipoclorito de sódio foram avaliados. A obtenção comercial de amidos oxidados é feita principalmente pela reação com hipoclorito (Boruch, 1985; Ali & Kempf, 1986; Forssell et al., 1995; Autio et al., 1996; Kantouch & Tawfik, 1998), mas também com peróxido de hidrogênio associado a metais (Fanta et al., 1971; Floor et al., 1989; Parovuori et al., 1995, Zhu & Bertoft, 1997; Zhu et al., 1998). Em função da importância comercial, esses agentes oxidantes foram avaliados, associados ao ácido láctico, para promover modificação em fécula de mandioca e torná-la auto-expansível.

O Quadro 15 apresenta os volumes específicos e os teores de carboxilas das féculas modificadas obtidas.

QUADRO 15. Volumes específicos e teores de carboxilas de fécula modificada por tratamentos com peróxido de hidrogênio, hipoclorito de sódio ou permanganato de potássio, associados ao ácido láctico a 1,0% (p/p).

Amostra	Volume específico (mL/g)	% COOH
Fécula + H ₂ O ₂ -Fe ⁺² /láctico	10,8	0,18
Fécula + H ₂ O ₂ -Fe ⁺²	2,6	0,16
Fécula + NaOCl/láctico	8,3	0,36
Fécula + NaOCl	2,8	0,32
Fécula + KMnO ₄ /láctico	17,4	0,35
Fécula + KMnO ₄	4,7	0,16

Os resultados do Quadro 15 mostram que o tratamento com hipoclorito de sódio, mesmo na ausência de ácido láctico resultou no aumento do teor de carboxilas. O hipoclorito é citado na literatura como um agente oxidante muito eficiente em amidos, com a geração de elevados teores de carboxilas (WING, 1994). Não há, entretanto, relatos de avaliação da propriedade de expansão de amidos oxidados. Com relação ao volume específico, os maiores valores foram sempre detectados nas amostras que além da oxidação foram expostas a ácido láctico 1,0% (p/p). Dentre essas amostras, foi o tratamento com permanganato de potássio que resultou no maior volume específico.

A fim de certificar-se da importância de uma oxidação da fécula, prévia ao contato com o ácido láctico, um novo tratamento foi realizado. Ao contrário do tratamento convencional, a ordem de exposição da fécula de mandioca aos reagentes foi invertida, de tal forma que inicialmente a fécula foi suspensa em uma solução de ácido láctico 1,0% (p/p) e posteriormente re-suspensa em solução de permanganato de potássio 0,1 N. Os resultados são apresentados no Quadro 16 e mostram que não houve diferença entre a amostra controle e o tratamento com a ordem inversa dos reagentes.

QUADRO 16. Volumes específicos de fécula modificada obtida por reação com ácido láctico 1,0% (p/p) seguida de tratamento com permanganato de potássio 0,1N.

Amostra	Volume específico (mL/g)
Controle (fécula + KMnO_4)	4,7
Controle (fécula + ácido láctico)	3,6
Tratamento (fécula + ácido láctico/ KMnO_4)	3,6
Tratamento (fécula + KMnO_4 /ácido láctico)	17,4

O tratamento com ácido láctico antes da fécula ter sido oxidada pelo permanganato de potássio não resultou em propriedade de expansão, como pode-se observar no Quadro 16. É, portanto, essencial para a promoção da propriedade de expansão da fécula de mandioca a oxidação prévia ao contato com ácido láctico. A importância da ordem de adição dos reagentes é confirmada.

A literatura relativa a amidos oxidados considera o permanganato de potássio em meio ácido (All Union, 1967; Kodet et al., 1974; Zhushman et al., 1986) como agente oxidante de amidos. O emprego do par óxido-redutor constituído de permanganato de potássio/ácido orgânico também é descrito para a produção de amidos enxertados com polímeros sintéticos (Khalil et al., 1990; Mostafa, 1995; Mostafa & El-Sanabary, 1997) ou como iniciador de polimerização de acrilamida (Saraç et al., 1996).

4.8 Caracterização das féculas modificadas

A obtenção das féculas modificadas envolveu variáveis como a concentração, tempo, temperatura e a ordem de adição dos reagentes. As amostras foram avaliadas em relação a seus volumes específicos e conteúdos de carboxilas.

A fim de diferenciar as amostras modificadas auto-expansíveis da fécula nativa (NAT) e de outras féculas auto-expansíveis (polvilho azedo comercial - SOUR e fécula

tratada com ácido láctico e seca ao sol - LACSUN), procedeu-se um estudo de avaliação de características físico-químicas das amostras. Foram consideradas a hidrólise enzimática da fécula, a coloração diferencial e observação microscópica dos grânulos, a viscosidade aparente das pastas, a viscosidade intrínseca e a análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC). Um estudo estrutural foi feito pelo emprego da espectroscopia no infravermelho médio com transformada de Fourier associada à análise multivariada (quimiometria) a fim de correlacionar informações químicas da estrutura molecular com a propriedade de expansão.

4.8.1 Hidrólise enzimática da fécula modificada

Os tratamentos considerados no presente trabalho promoveram aumento do conteúdo de carboxilas da fécula de mandioca. Esse experimento foi desenvolvido com uma amostra obtida conforme ilustrado na Figura 17, pelo tratamento com KMnO_4 0,2 N e ácido láctico 1,0% (p/p), a fim de avaliar se a alteração estrutural poderia interferir no reconhecimento do substrato por enzimas amilolíticas. As enzimas comerciais Termamyl 120L[®] e AMG 200[®] foram empregadas e os produtos da hidrólise quantificados pela determinação de açúcares redutores solúveis (ARS) e por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Os resultados encontram-se no Quadro 17.

QUADRO 17. Teores de glucose de fécula de mandioca nativa e modificada por oxidação com KMnO_4 0,2N e ácido láctico 1,0% (p/p).

Amostra	glucose % (p/p)**	
	ARS	CLAE
Fécula nativa	97,3	99,8
Fécula modificada*	90,6	93,8

* 0,2 N KMnO_4 + ácido láctico 1% (amostra do experimento descrito em 3.2.6)

** porcentagem de glucose na fécula, corrigida (x 0,9)

A diferença dos resultados indica que a ação enzimática foi influenciada pela alteração estrutural da fécula modificada. Deve ser considerado que, em geral, o grau de modificação em amidos e féculas comerciais é muitas vezes da ordem de apenas 1% ou menos, mas resulta em profundas alterações nas propriedades funcionais (Smith, 1967; Wurzburg, 1986).

Torneport et al. (1990) e Muhrbeck et al. (1990) caracterizaram fécula de batata oxidada com bromo e encontraram uma relação logarítmica entre o teor de fécula, determinado enzimaticamente (Termamyl 120L[®] e amiloglicosidase), e os teores de grupos carboxila e carbonila introduzidos pelo processo de modificação. Concluíram que as enzimas amilolíticas empregadas para a determinação do teor de amido não reconhecem as unidades de anidroglicose oxidadas e nem as unidades de anidroglicose vizinhas às oxidadas. Conforme Karkalas (1985), que aperfeiçoou métodos enzimáticos de determinação de amido, amidos oxidados não são corretamente estimados por esses métodos.

O comportamento da fécula auto-expansível frente a hidrólise enzimática está de acordo com a bibliografia relativa a amidos oxidados, que associa a menor susceptibilidade às enzimas amilolíticas com a presença de carboxilas (Boruch, 1985; Zhu & Bertoft, 1997; Zhu et al., 1998).

4.8.2 Coloração diferencial e microscopia dos grânulos

Amidos aniônicos coram-se com corantes orgânicos carregados positivamente enquanto amidos catiônicos coram-se com corantes carregados negativamente. O grau de coloração é um indicador qualitativo da densidade de carga iônica no amido (Christianson et al., 1969). A Figura 28 ilustra a diferença entre as amostras, obtidas conforme

as Figuras 22 e 23. A fécula nativa (NAT) e uma amostra de polvilho azedo (SOUR) também foram avaliadas. As amostras quimicamente oxidadas, com KMnO_4 /ácido orgânico e lavadas (LACW e CITW) apresentam-se intensamente coradas com o corante azul de metileno, diferindo das outras amostras estudadas, que apresentam-se apenas levemente coradas. Isso confirma a presença dos grupamentos carboxila em maior concentração nas féculas de mandioca quimicamente modificadas, conforme determinado por titulação, e confirmado, como será visto, por análise de componentes principais dos espectros na região do infravermelho médio.

A diferenciação das amostras pela coloração com azul de metileno só foi possível para as féculas contendo teores de carboxilas mais elevados, independentemente da propriedade de expansão. Assim, as amostras auto-expansíveis polvilho azedo (SOUR) e aquela tratada com ácido láctico, seca ao sol e lavada (LACSUNW) não foram coradas tão intensamente como as quimicamente oxidadas.

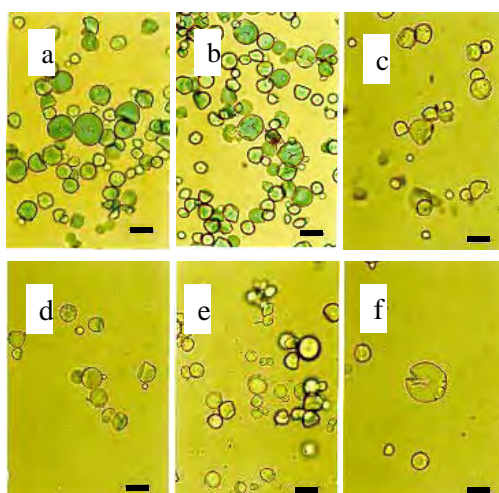


FIGURA 28. Amostras de féculas de mandioca expostas ao corante catiônico azul de metileno e observadas em microscopia de luz. (a) LACW, (b) CITW, (c) NAT, (d) LACSUNW, (e) LACOVW, (f) SOUR. Obs.: a régua nas fotos corresponde a 20 μm .

A Figura 29 apresenta o aspecto morfológico dos grânulos das amostras de fécula de mandioca nativa e submetida aos tratamentos químicos responsáveis pela promoção da propriedade de auto-expansão, observados em microscopia eletrônica de varredura (SEM).

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada na tentativa de identificar alterações nos grânulos submetidos aos tratamentos químicos oxidativos. A oxidação das amostras promoveu mudanças nas propriedades funcionais, como será visto nos resultados, e isso poderia estar relacionado a modificações morfológicas dos grânulos.

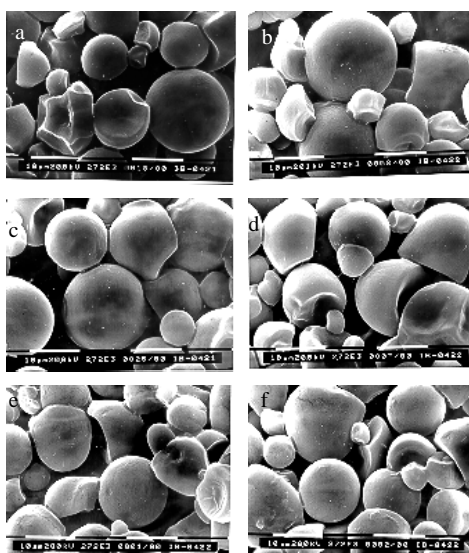


FIGURA 29. Amostras observadas através de microscopia eletrônica de varredura. (a) LACW, (b) CITW, (c) NAT, (d) LACSUNW, (e) LACOVW, (f) SOUR. Obs.: a régua corresponde a 10 μm .

Pelo exame das micrografias apresentadas na Figura 29 não se observam alterações morfológicas dos grânulos das féculas. A microscopia não permite diferenciar as amostras auto-expansíveis daquelas regulares. A modificação por KMnO_4 /ácido láctico ou ácido cítrico da maneira empregada nesse trabalho não provocou danos aos grânulos que

pudessem ser observados ao microscópio eletrônico de varredura.

4.8.3 Viscosidade Aparente

As Figuras 30 a 35 apresentam os viscoamilogramas RVA (*Rapid Visco Analyser*[®]) obtidos em água deionizada e tampões pH 4,0, 5,0, 6,0, 6,5 e 7,0 de seis amostras selecionadas: fécula de mandioca (NAT), fécula de mandioca tratada com ácido láctico 1,0 % (p/p) seca em estufa a 45°C por 24 horas, lavada (LACOVW), fécula de mandioca oxidada com KMnO_4 0,1N, tratada com ácido láctico 1,0% (p/p), lavada e seca em estufa (LACW), fécula de mandioca oxidada com KMnO_4 0,1N, tratada com ácido cítrico 1,0% (p/p), lavada e seca em estufa (CITW), fécula de mandioca tratada com ácido láctico 1,0% (p/p), seca ao sol, lavada (LACSUNW) e amostra de polvilho azedo comercial (SOUR). As amostras selecionadas incluem quatro que apresentam propriedade de expansão e duas que não apresentam essa propriedade. O objetivo em analisar essas amostras foi estabelecer uma comparação entre o perfil viscoamilográfico em diferentes pHs e a propriedade de expansão, em estudo similar ao desenvolvido por Mestres & Rouau (1997) para polvilho azedo.

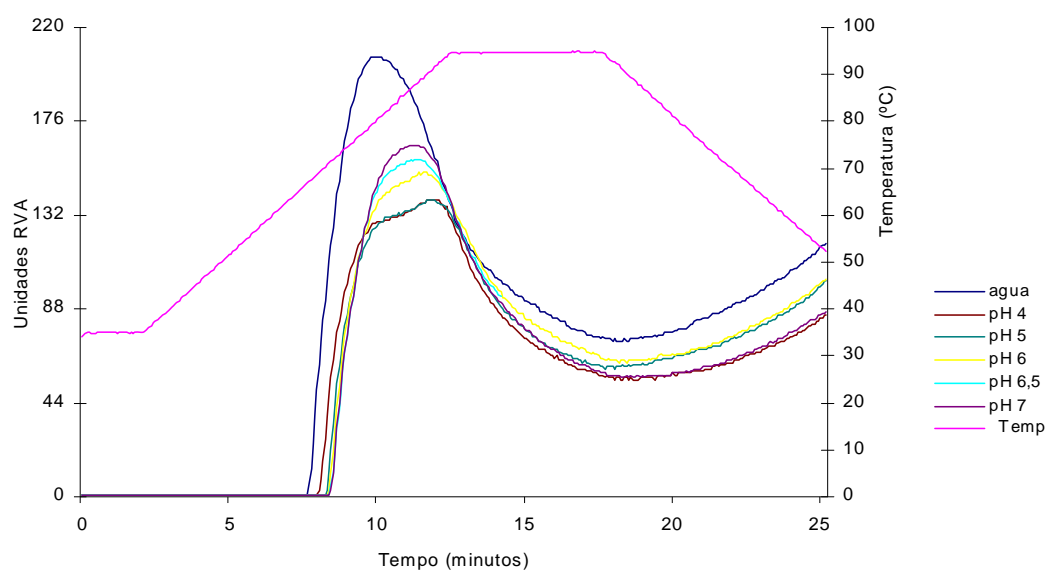


FIGURA 30. Viscoamilogramas da fécula de mandioca nativa (NAT) em água deionizada e em tampões.

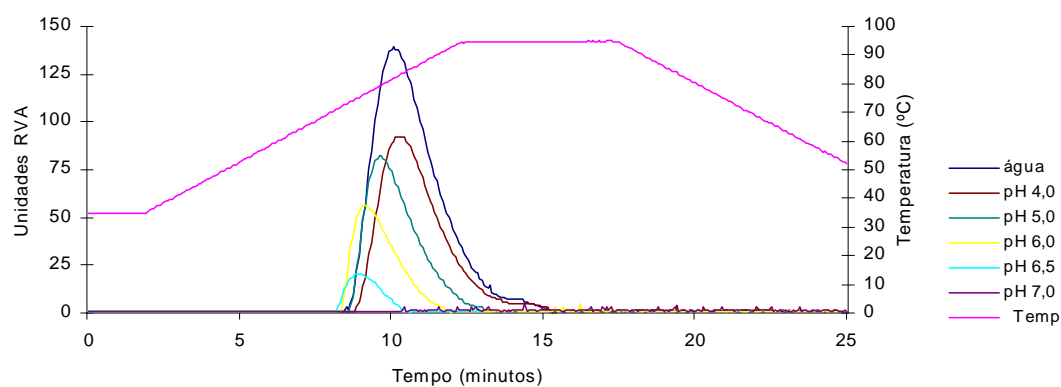


FIGURA 31. Viscoamilogramas da fécula de mandioca oxidada com permanganato, tratada com ácido láctico, lavada e seca em estufa (LACW), em água deionizada e em tampões.

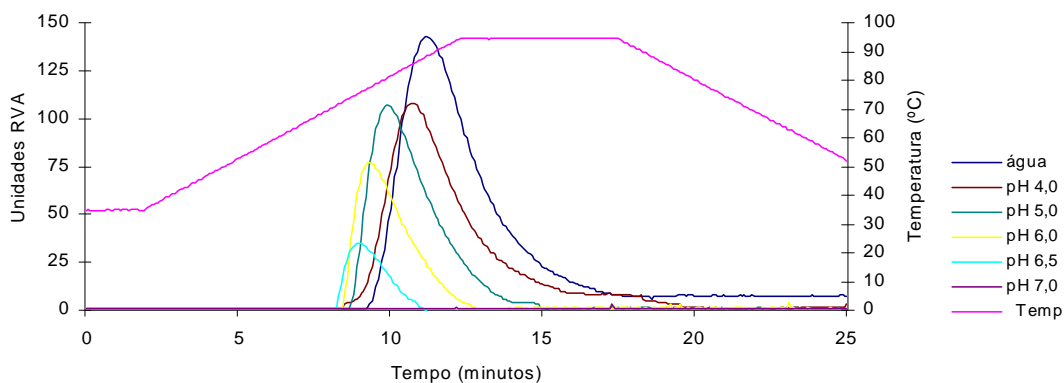


FIGURA 32. Viscoamilogramas da fécula de mandioca oxidada com permanganato, tratada com ácido cítrico, lavada e seca em estufa (CITW), em água deionizada e em tampões.

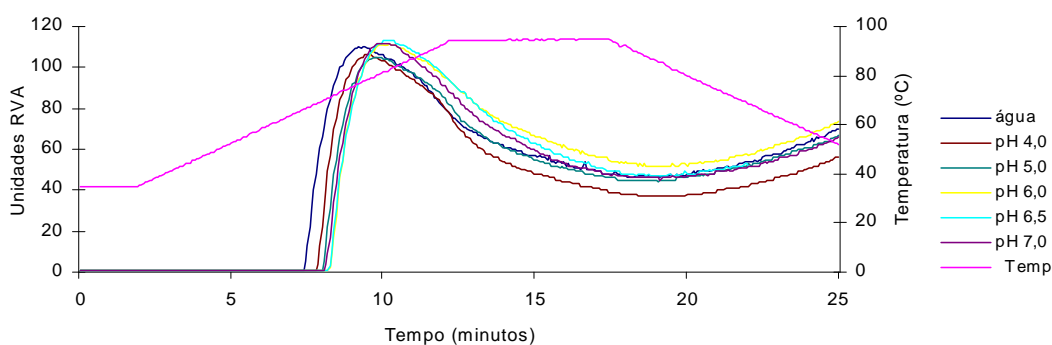


FIGURA 33. Viscoamilogramas da fécula tratada com ácido láctico, lavada e seca em estufa (LACOVW), em água deionizada e em tampões.

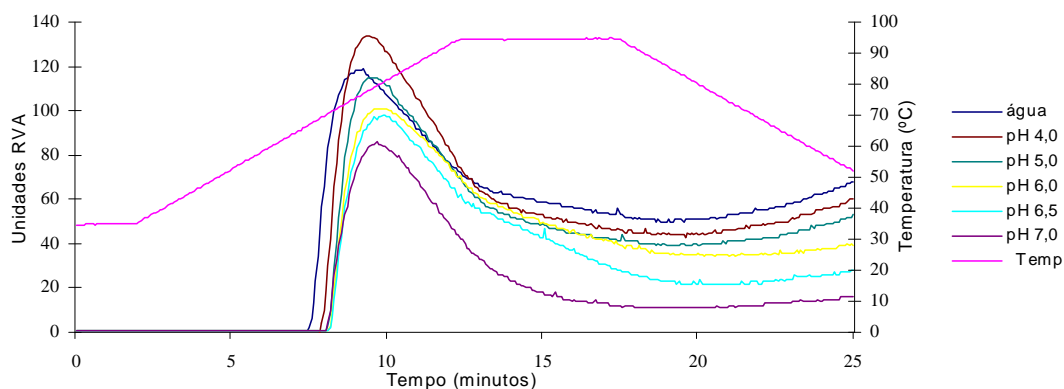


FIGURA 34. Viscoamilogramas da fécula de mandioca tratada com ácido láctico, seca ao sol, lavada e seca (LACSUNW), em água deionizada e em tampões.

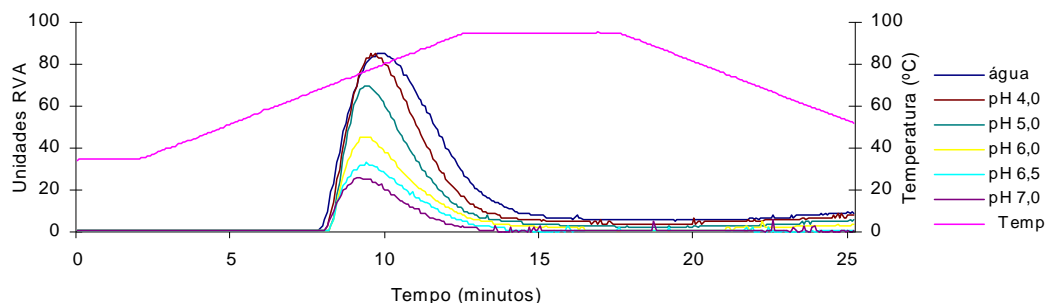


FIGURA 35. Viscoamilogramas da amostra de polvilho azedo comercial (SOUR), em água deionizada e em tampões.

Os viscoamilogramas mostram que todas as amostras são instáveis ao cozimento, apresentando um pico de viscosidade máxima e rápido decréscimo de viscosidade, o que é típico de féculas (Schoch & Maywald, 1968). O aquecimento de dispersões de amidos ou féculas a elevadas temperaturas por longos períodos resulta em rompimento dos grânulos com liberação de material granular (Rao & Tattiyakul, 1999). Deve-se destacar, entretanto, a maior instabilidade das amostras auto-expansíveis (LACW, CITW, LACSUNW e SOUR) quando comparadas àquelas que não expandem (NAT e LACOVW). A instabilidade das amostras auto-expansíveis aumenta com o aumento do pH no qual elas foram analisadas, o que sugere interação com os grupamentos carboxila presentes.

Todas as amostras auto-expansíveis apresentaram menor viscosidade ao serem analisadas em pHs mais elevados, enquanto as amostras que não apresentam propriedade de expansão (fécula nativa - NAT e fécula tratada com ácido láctico, seca em estufa e lavada - LACOVW) foram menos influenciadas pela alteração de pH. Mestres & Rouau (1997), avaliando a influência da fermentação e das condições de secagem sobre características físico-químicas da fécula de mandioca, constataram essa mesma influência do

pH na viscosidade das pastas.

Os valores de viscosidade máxima, temperatura da viscosidade máxima, temperatura de gomificação e viscosidade final a 50°C, obtidos pela análise da viscosidade aparente das amostras em água e em tampões, são mostrados no Quadro 18.

QUADRO 18. Viscosidade máxima, temperatura da viscosidade máxima, temperatura de gomificação e viscosidade a 50°C obtidas a partir dos viscoamilogramas das amostras em água e em tampões.

Amostra	Água	pH 4,0	pH 5,0	pH 6,0	pH 6,5	pH 7,0	
NAT	Viscosidade máxima (Unidades RVA)	206	139	139	152	158	165
	Temperatura da viscosidade máxima (°C)	80	91	91	89,5	88,5	88
	Temperatura de gomificação (°C)	67,5	69,5	71	71,5	71,8	71,8
	Viscosidade a 50°C (Unidades RVA)	119	85	101	102	n.d.	87
LACW	Viscosidade máxima (Unidades RVA)	139	92	82	56	20	0
	Temperatura da viscosidade máxima (°C)	81	81	78	75,5	74	n.d.
	Temperatura de gomificação (°C)	72,9	74,5	72,9	71,5	71	n.d.
	Viscosidade a 50°C (Unidades RVA)	0	0	0	0	0	0
CITW	Viscosidade máxima (Unidades RVA)	143	108	107	77	35	0
	Temperatura da viscosidade máxima (°C)	87	84	79,5	76	74,5	n.d.
	Temperatura de gomificação (°C)	77,5	75,3	73,5	71,8	71	n.d.
	Viscosidade a 50°C (Unidades RVA)	7	0	0	0	0	0
LACOVW	Viscosidade máxima (Unidades RVA)	110	106	105	112	113	112
	Temperatura da viscosidade máxima (°C)	76,5	77	79	81,5	81,5	80
	Temperatura de gomificação (°C)	65,7	68,2	69,5	70,5	70,7	69,9
	Viscosidade a 50°C (Unidades RVA)	70	60	67	75	n.d.	66
LACSUNW	Viscosidade máxima (Unidades RVA)	119	134	115	101	98	86
	Temperatura da viscosidade máxima (°C)	76	77	78	79,5	79,5	78,3
	Temperatura de gomificação (°C)	66,5	68,7	70	70,2	70,5	69,9
	Viscosidade a 50°C (Unidades RVA)	68	60	53	39	28	16
SOUR	Viscosidade máxima (Unidades RVA)	85	85	70	45	32	26
	Temperatura da viscosidade máxima (°C)	80	78	77	77	77	77,5
	Temperatura de gomificação (°C)	69,5	70,2	71	71	71	70,8
	Viscosidade a 50°C (Unidades RVA)	9	8	6	4	n.d.	0

n.d. : não determinado

A oxidação, assim como o tratamento ácido, promovem degradação das macromoléculas componentes da fécula alterando suas propriedades funcionais. Em amidos

oxidados ocorre, por exemplo, acentuada diminuição da viscosidade em relação aos nativos (Torneport et al., 1990, Muhrbeck et al., 1990). Ali & Kempf (1986) compararam alguns aspectos da hidrólise ácida e da oxidação por hipoclorito em fécula de batata e concluíram que, apesar de haver semelhanças no mecanismo de reação, como a ruptura de ligações glicosídicas, os produtos resultantes da degradação são diferentes. A oxidação originou polímeros de pesos moleculares mais elevados que aqueles da hidrólise ácida, entretanto a viscosidade aparente da fécula oxidada foi menor, indicando diferenças estruturais das moléculas geradas.

A Figura 36, que considera as viscosidades máximas nos diferentes pHs, mostra esse comportamento.

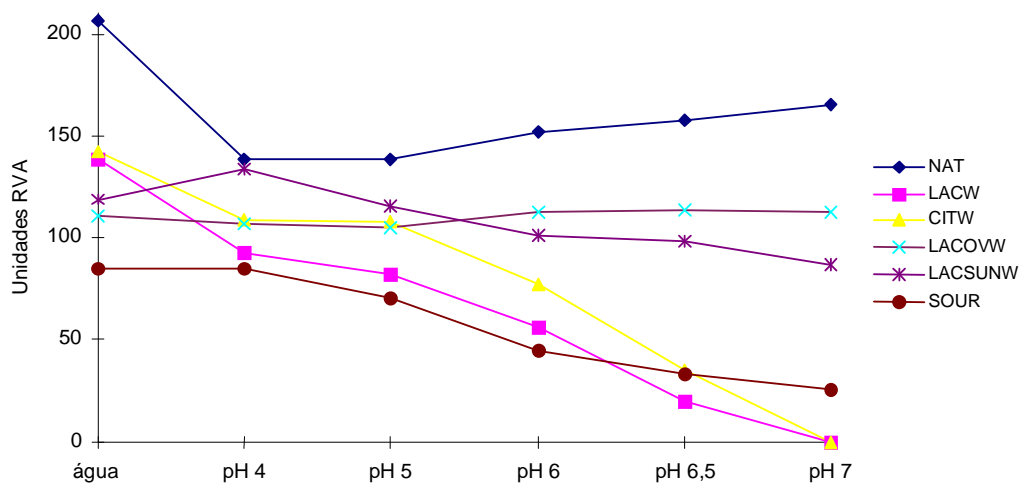


FIGURA 36. Viscosidades máximas das amostras gomificadas em água ou tampões pH 4,0, 5,0, 6,0, 6,5, e 7,0.

As amostras auto-expansíveis, tanto oxidadas quimicamente e acidificadas (LACW e CITW) quanto aquelas contendo ácido láctico e que foram secas ao sol (LACSUNW e SOUR) apresentaram tendência de decréscimo da viscosidade máxima com o aumento do valor do pH no intervalo considerado. Por outro lado, as viscosidades da fécula de

mandioca nativa (NAT) e da fécula tratada com ácido láctico e seca em estufa (LACOVW) foram estáveis, havendo um pequeno aumento com o pH, entre 4,0 e 7,0. Ao contrário das quatro primeiras amostras, as duas últimas não são auto-expansíveis. A diferença na obtenção das amostras, se comparadas LACSUNW e LACOVW, é apenas a secagem solar da primeira. As duas amostras foram obtidas a partir da mesma fécula nativa através da suspensão em uma solução a 1,0% (p/p) de ácido láctico e a secagem foi feita ao sol ou em estufa a 45°C.

Em pH 7,0 as amostras oxidadas quimicamente (LACW e CITW) apresentaram viscosidades tão baixas que não foram detectadas pelo equipamento. Esse fato relaciona-se com a oxidação da fécula, pois pastas fluídas são obtidas com amidos oxidados, que apresentam maiores teores de carboxilas quando comparados aos amidos nativos (Torneport et al., 1990, Muhrbeck et al., 1990; Wing, 1994). A amostra de polvilho azedo comercial (SOUR) e a fécula acidificada e seca ao sol (LACSUNW) também apresentaram valores mínimos de viscosidade no pH 7,0, o que está de acordo com Mestres & Rouau (1997) e Mestres et al. (1997). Isso sugere uma característica estrutural similar entre essas quatro amostras, provavelmente devido a um processo de degradação oxidativa. Nakamura & Park (1975) e Cereda (1983b) estudaram algumas propriedades funcionais de polvilho azedo e detectaram menor viscosidade aparente, determinada em viscoamilógrafo Brabender[®], quando comparado com fécula nativa de mandioca. Petruccelli et al. (1993) também constataram que pastas de polvilho azedo eram menos viscosas que aquelas de fécula de mandioca e sugeriram que isso poderia estar relacionado à maior solubilidade da fécula fermentada que resultaria em menor tamanho dos grânulos hidratados.

Os picos de viscosidade aparente obtidos com a suspensão das amostras de féculas nos diferentes tampões (pH 4,0, 5,0 6,0, 6,5 e 7,0) também foram comparados por

intermédio de análise de regressão linear. Os resultados, mostrados como coeficientes de determinação (r^2) e respectivas equações da reta, encontram-se no Quadro 19.

QUADRO 19. Regressão linear entre viscosidades máximas das amostras, determinadas em diferentes pHs (4,0, 5,0, 6,0, 6,5 e 7,0).

Regressão	r^2	Equação da reta
(a) NAT x LACW	0,9676	$y = -3,3608x + 556,14$
(b) NAT x CITW	0,9556	$y = -3,9895x + 666,22$
(c) NAT x LACOVW	0,8206	$y = 0,2967x + 64,917$
(d) NAT x LACSUNW	0,8521	$y = -1,4692x + 328,07$
(e) NAT x SOUR	0,9354	$y = -2,0938x + 367,12$
(f) LACW x CITW	0,9832	$y = 1,1844x + 6,1776$
(g) LACW x LACOVW	0,7192	$y = -0,0813x + 113,66$
(h) LACW x LACSUNW	0,8505	$y = 0,4296x + 85,319$
(i) LACW x SOUR	0,9236	$y = 0,6089x + 21,353$
(j) CITW x LACOVW	0,6558	$y = -0,065x + 113,85$
(k) CITW x LACSUNW	0,7807	$y = 0,3446x + 84,264$
(l) CITW x SOUR	0,8532	$y = 0,49x + 19,757$
(m) LACOVW x LACSUNW	0,6811	$y = -4,0105x + 546,35$
(n) LACOVW x SOUR	0,8347	$y = -6,0385x + 713,62$
(o) LACSUNW x SOUR	0,9533	$y = 1,328x - 90,025$

Os resultados do Quadro 19 revelam que, quando as amostras foram comparadas duas a duas considerando-se os picos de viscosidade em diferentes pHs, houve correlação linear. É muito importante destacar que, apesar das equações terem sido construídas a partir de apenas cinco pontos (diferentes pHs), as amostras similares em relação a propriedade de expansão sempre apresentaram-se positivamente correlacionadas (regressões c, f, h, i, k, l, o) enquanto aquelas diferentes em relação a propriedade de expansão correlacionaram-se negativamente (regressões a, b, d, e, g, j, m, n, destacadas no Quadro 19), conforme o sinal do primeiro termo das equações. Isso mostra que o comportamento das amostras frente ao cozimento sob agitação mecânica a diferentes pHs, e nesse caso, à absorção de água – poder de inchamento e forças internas dos grânulos (Schoch & Maywald, 1968),

parecem estar relacionados à propriedade de expansão.

A presença de carboxilas nas amostras oxidadas quimicamente e tratadas com ácidos orgânicos (LACW e CITW) em concentrações mais elevadas que na fécula nativa altera as propriedades funcionais das amostras, e favorece a influência do pH. Essa influência do pH deve ser considerada uma vez que a presença de carboxilas gera características de polieletrólitos nas amostras modificadas e o comportamento de um polieletrólito é consideravelmente modificado em comparação com polímeros neutros devido a interação eletrostática de longa distância nas macromoléculas (Milas, 1991). Apesar de não ter sido detectado pela metodologia empregada no presente trabalho, as outras amostras auto-expansíveis podem também apresentar teores de carboxilas mais elevados ao serem comparadas com as féculas sem propriedade de expansão. Isso explicaria o comportamento dessas amostras quanto a suas viscosidades aparentes, analisadas nos diferentes pHs.

As temperaturas nas quais as amostras apresentaram as máximas viscosidades estão ilustradas na Figura 37. As temperaturas das viscosidades máximas variaram desde 74°C (LACW pH 6,5) até 91°C (NAT pH 4,0 e 5,0), conforme mostrado no Quadro 18. As amostras oxidadas com KMnO_4 e tratadas com ácido láctico ou cítrico (LACW e CITW, respectivamente) apresentaram os perfis mais parecidos de temperatura da viscosidade máxima nos diferentes pHs.

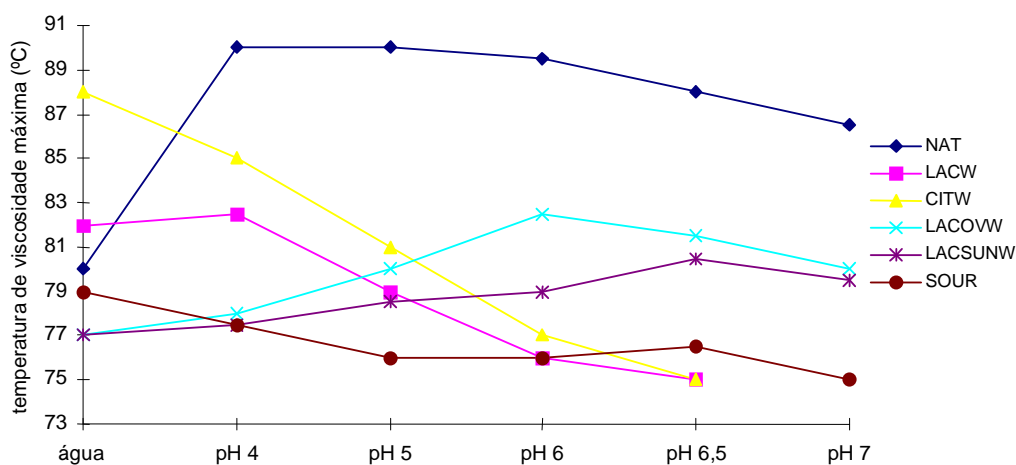


FIGURA 37. Temperaturas das viscosidades máximas das amostras gomificadas em água ou em tampões.

A alteração das temperaturas dos picos de viscosidade evidencia um comportamento particular para as amostras que contêm os maiores teores de carboxilas (LACW e CITW), havendo abaixamento dessa temperatura com o aumento do pH das suspensões. Isso pode estar relacionado com a maior instabilidade das pastas ao cozimento sob agitação mecânica nos pHs mais elevados e a elevada solubilidade dos amidos oxidados (Torneport et al., 1990, Muhrbeck et al., 1990). Rickard et al. (1990) citam a temperatura do pico de viscosidade de fécula nativa de mandioca, analisada em água, como sendo 78°C, valor próximo ao mostrado no Quadro 18.

A temperatura de gomificação, ou seja, aquela na qual a viscosidade começa a aumentar no viscoamilograma (Mestres & Rouau, 1997), é mostrada na Figura 38, para as amostras analisadas em água e nos tampões.

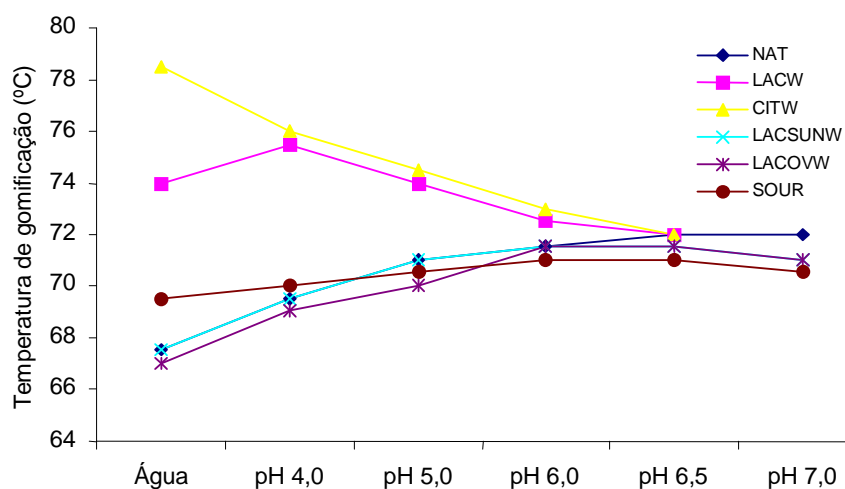


FIGURA 38. Temperaturas de gomificação das amostras em água e em tampões.

As temperaturas de gomificação das amostras modificadas com permanganato de potássio e ácido láctico (LACW) ou ácido cítrico (CITW) apresentaram comportamento similar nos diferentes pHs. O aumento de pH promoveu abaixamento das temperaturas de gomificação dessas amostras. As outras amostras tiveram suas temperaturas de gomificação menos influenciadas pela alteração de pH. Conforme ilustrado na Figura 38, em pHs próximos da neutralidade as temperaturas de gomificação de todas as amostras foram próximas, enquanto em água ou em tampões de pH 4,0 e 5,0 as amostras obtidas por oxidação com permanganato apresentaram temperaturas mais elevadas que as outras amostras. O maior conteúdo de carboxilas dessas amostras pode estar relacionado a esse comportamento. Em pHs próximos da neutralidade as carboxilas ácidas são substituídas por carboxilatos e isso altera o comportamento funcional das amostras.

A Figura 39 mostra graficamente o efeito do pH na viscosidade final das amostras a 50°C.

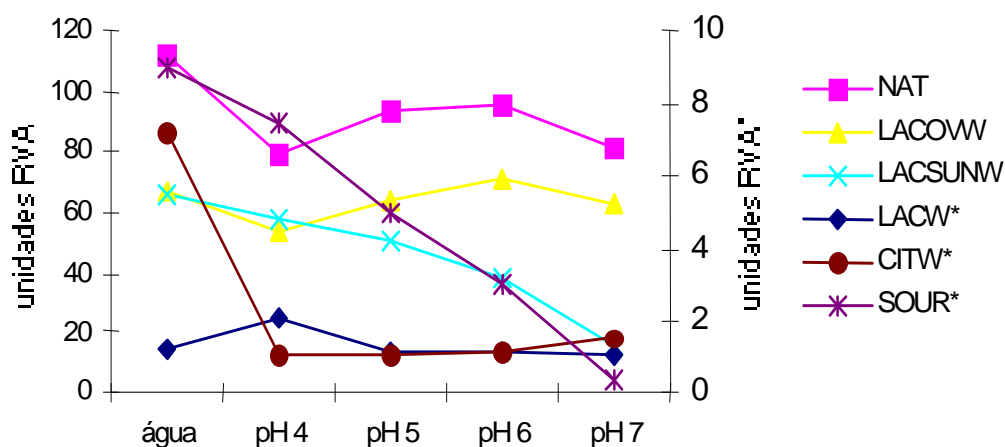


FIGURA 39. Viscosidades aparentes das amostras a 50°C, em diferentes pHs.
Obs.: As amostras destacadas com asterisco (*), mais instáveis, estão projetadas no eixo secundário.

As amostras que não têm propriedade de expansão, ou seja, a fécula nativa (NAT) e a tratada com ácido láctico, seca em estufa e lavada (LACOVW) apresentaram viscosidades finais (a 50°C) mais elevadas quando comparadas com todas as outras auto-expansíveis. As amostras oxidadas quimicamente (LACW e CITW) foram as que apresentaram as menores viscosidades finais em todos os pHs, o que pode ser atribuído ao grau de oxidação.

4.8.4 Viscosidade Intrínseca

O Quadro 20 mostra os valores das viscosidades intrínsecas e dos volumes específicos das amostras. Os valores de viscosidade intrínseca variaram de 37,5 a 181,5 mL/g para a amostra tratada com KMnO_4 /ácido cítrico e lavada (CITW) e tratada com ácido láctico, seca em estufa e lavada (LACOVW), respectivamente. As amostras que foram submetidas a processos oxidativos químicos (CITW e LACW) ou fotoquímicos (LACSUNW

e SOUR) apresentaram os menores valores de viscosidades intrínsecas. Isso sugere a ocorrência de um processo de degradação oxidativa das féculas submetidas ao tratamento químico ou à secagem solar. Em amostras de polvilho azedo da Colômbia, Cárdenas & De Buckle (1980) detectaram uma diminuição acentuada do peso molecular médio quando comparadas à fécula de mandioca nativa. Conforme os autores, o perfil viscoamilográfico também diferiu entre a fécula fermentada e a nativa, sendo que a primeira apresentou menor pico de viscosidade máxima e menor tendência a retrogradação.

QUADRO 20. Viscosidades intrínsecas e volumes específicos das amostras.

Amostra	Viscosidade intrínseca (mL/g)	Volume específico (mL/g)
CITW (Fécula + KMnO ₄ /cítrico + lavagem)	37,5	12,9
LACW (Fécula + KMnO ₄ /lático + lavagem)	40,5	17,3
SOUR (Polvilho azedo)	82,5	10,0
LACSUNW (Fécula + ácido lático/sol + lavagem)	138,0	10,6
NAT (Fécula nativa)	176,0	3,2
LACOVW (Fécula + ácido lático/estufa + lavagem)	181,5	3,2

No Quadro 20 destaca-se a importância do processo oxidativo na redução da viscosidade intrínseca e na Figura 40 há indicação de uma correlação linear negativa entre essa característica físico-química e a propriedade expansão. Esse fato foi destacado na literatura para o polvilho azedo (Mestres & Rouau, 1997) e parece confirmar-se para as amostras quimicamente oxidadas consideradas no presente estudo. Mestres & Rouau (1997) sugeriram que a diminuição da viscosidade intrínseca em fécula fermentada e seca ao sol estaria associada a um processo de degradação oxidativa.

Tanto a fécula nativa (NAT) quanto a tratada com ácido láctico e seca em estufa (LACOVW), que não foram oxidadas quimicamente ou expostas à secagem solar, apresentaram os maiores valores de viscosidade intrínseca e os menores volumes específicos. Ao contrário, as amostras que foram obtidas por tratamento químico oxidativo (LACW e CITW) apresentaram os menores valores de viscosidade intrínseca e os maiores volumes específicos, seguidas pela amostra polvilho azedo (SOUR) e pela amostra obtida por tratamento com ácido láctico e secagem solar (LACSUNW). Deve-se destacar que as amostras modificadas foram lavadas com excesso de água deionizada a fim de eliminar compostos solúveis presentes e que poderiam interferir nos resultados.

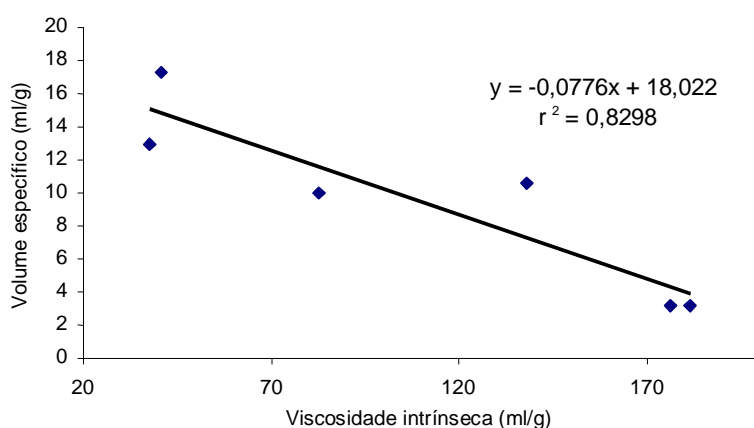


FIGURA 40. Regressão linear entre a viscosidade intrínseca e o volume específico das amostras.

Rath & Singh (1998) destacaram o significado da viscosidade intrínseca no estudo estrutural de macromoléculas. Sob as mesmas condições experimentais, a viscosidade intrínseca de um polímero é a medida do seu volume hidrodinâmico em solução, que depende de dois parâmetros: estrutura molecular e peso molecular. Para dois polímeros de mesmo peso molecular, um polímero linear apresenta maior volume hidrodinâmico que um polímero ramificado e conseqüentemente maior viscosidade intrínseca. Em uma série de

polímeros ramificados, aqueles com menor número de ramificações, porém com ramos maiores, apresentam maior volume hidrodinâmico quando comparados com polímeros apresentando numerosas ramificações curtas. Conclui-se, portanto, que ocorrem alterações estruturais nas macromoléculas componentes da fécula e que estão ligadas à propriedade de expansão.

4.8.5 Calorimetria diferencial de varredura

O Quadro 21 mostra as características de gomificação das amostras de fécula de mandioca analisadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC).

QUADRO 21. Entalpia e temperatura de gomificação das amostras, determinadas por DSC.

Amostra	Entalpia (J/g)	Temperatura (°C)
SOUR	13,1	60,7
LACOVW	13,3	62,5
LACSUNW	13,4	62,5
NAT	14,0	63,1
CITW	13,9	64,9
LACW	14,0	65,4

Pode-se observar que os valores de entalpia de gomificação variaram pouco, não sendo possível atribuir a essas variações qualquer relação com os tratamentos efetuados nas amostras de fécula de mandioca nativa.

As diferenças dos valores da temperatura de gomificação devem ser analisados com cautela. As diferenças são pequenas, mas no caso das amostras quimicamente oxidadas (LACW e CITW) podem estar relacionadas à intensidade da modificação dessas amostras. As temperaturas de gomificação em água deionizada, determinadas pela análise viscoamilográfica e mostradas no Quadro 18, são compatíveis com essa constatação.

Rickard et al. (1990) citam temperaturas de gomificação de fécula nativa de mandioca, caracterizadas pela perda da birrefringência dos grânulos, entre 51 e 73°C e, por análise calorimétrica, 66°C. Yamada et al. (1987) e Sriroth et al. (1998) determinaram a temperatura de gomificação por calorimetria diferencial de varredura e obtiveram 65°C e 59,6°C, respectivamente.

Através dessa análise calorimétrica, confirmam-se os resultados obtidos por outros pesquisadores que, estudando características físico-químicas de polvilho azedo, não conseguiram observar diferenças entre féculas de mandioca fermentadas e nativas (Camargo et al., 1988; Mestres & Rouau, 1997; Petruccelli et al., 1993). Petruccelli et al. (1993) encontraram valores de entalpia de 16,5 J/g para a fécula e 15,5 J/g para o polvilho azedo, valores próximos daqueles determinados por Mestres & Rouau (1997), de 16,7 e 16,1 J/g, e mais elevados que os encontrados por Camargo et al. (1988), de 12,5 e 10,7 J/g, respectivamente. O Quadro 22 mostra os teores de amilose calculados através da análise de DSC, conforme Mestres et al. (1996b).

QUADRO 22. Conteúdo de amilose nas amostras, determinado através de DSC.

<u>Amostra</u>	<u>% Amilose</u>
CITW	15,6
LACW	16,9
SOUR	18,5
NAT	19,0
LACSUNW	19,2
LACOVW	19,5

O Quadro 22 revela que houve uma pequena diferença entre os teores de amilose das féculas obtidas por oxidação química e todas as outras amostras. Isso pode ser explicado pois o tratamento oxidativo por via química causa alterações mais intensas na fécula

de mandioca (aumento do teor de carboxilas) que a secagem solar em presença de ácido láctico. Durante o processo de obtenção dessas amostras, uma parte da amilose pode ter sido solubilizada e eliminada nas lavagens, que foram feitas para remover o excesso de ácido láctico e de permanganato de potássio da fécula modificada.

Rickard et al. (1990), em uma revisão sobre propriedades físico-químicas de fécula de mandioca nativa citam teores de amilose entre 13,6 e 23,8%. Defloor et al. (1998) determinaram propriedades físico-químicas de féculas de mandioca e encontraram teores de amilose entre 17,9 e 23,6%, enquanto Yamada et al. (1987) encontraram 18,3%, Siroth et al. (1998) 22,0%, Siroth et al. (1999) 19,5 – 24,1% e Sarmiento (1997) 17,5%.

4.8.6 Espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier e análise quimiométrica

O estudo espectroscópico na região do infravermelho de amostras de féculas nativas de mandioca e de batata doce foi considerado por Santha et al. (1990) com o objetivo de observar diferenças estruturais entre as féculas de diferentes variedades de mandioca, assim como comparar os espectros das féculas das duas espécies. Os autores compararam diretamente os espectros obtidos para as amostras e não conseguiram correlacioná-los com diferenças no poder de inchamento dos grânulos. Concluíram que as diferenças nos espectros foram pouco acentuadas para encontrar quaisquer indícios relacionados a essa propriedade físico-química.

Soest et al. (1995) realizaram estudos relativos a estrutura de fécula de batata empregando a espectroscopia na região do infravermelho médio, coletando espectros pela técnica de amostragem denominada reflectância total atenuada. Os autores concluíram que a

diferença de cristalinidade granular, ou seja, relacionada a quantidade de material amorfo nos grânulos e portanto a quantidade de água interagindo com pontes de hidrogênio intramoleculares, pôde ser estimada através de bandas de absorção a 1047, 1022 e 994 cm^{-1} .

- Aquisição de dados

A Figura 41 revela que as amostras não podem ser facilmente diferenciados pela observação direta dos espectros na região do infravermelho médio, na também chamada região de “impressão digital” (2000 - 700 cm^{-1}), pois as posições dos picos de absorção das diferentes amostras são as mesmas. Todas as amostras foram obtidas a partir de fécula de mandioca e contêm os mesmos compostos principais (amilose e amilopectina). Os tratamentos químicos provocam alterações de menos de 1% em peso na fécula nativa (Smith, 1967). É então necessário utilizar uma técnica de amostragem que permita grande penetração de luz, maior que o diâmetro do grânulo de fécula (30 μm) e com reprodutibilidade adequada.

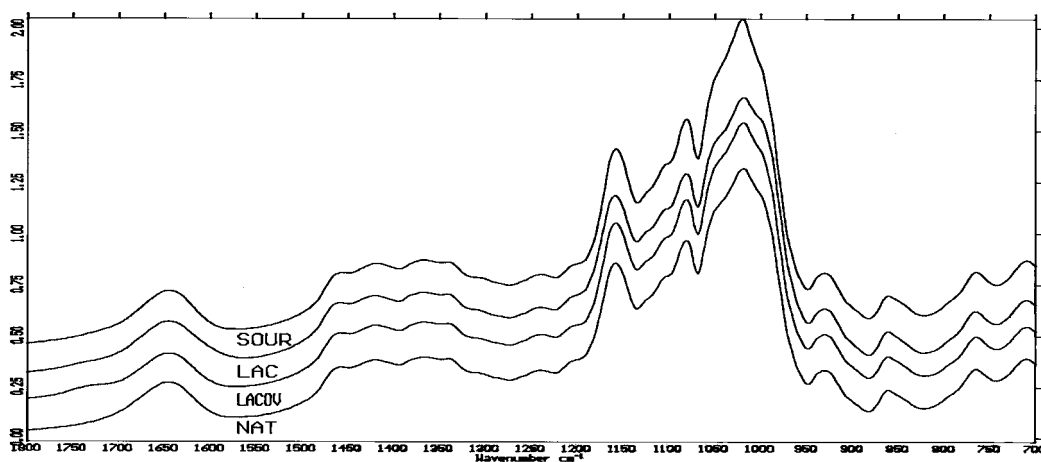


FIGURA 41. Espectro infravermelho de amostras de fécula de mandioca.

A técnica de amostragem denominada reflectância total atenuada foi inicialmente empregada, porém houve dificuldade na análise dos dados, pois os espectros não mostraram diferenças detectáveis pela análise matemática considerada. A fim de obter espectros com intensidades mais adequadas ao estudo, a técnica de transmissão foi utilizada.

O coeficiente de variação calculado em diferentes números de ondas, para dez espectros da mesma amostra, foi de cerca de 10%. Esse resultado pode ser explicado pela heterogeneidade da distribuição de fécula nas pastilhas de KBr. A fim de contornar essa dificuldade, de cada amostra foram coletados quatro espectros, e assim o coeficiente de variação relativo foi de 4,5%, justificando a escolha dos espectros médios.

- Análise de componentes principais

A fim de diminuir o número de dados experimentais, trabalhou-se dentro da região de “impressão digital”, entre 1800-1540 cm^{-1} , com a primeira derivada dos espectros, buscando-se diferenças relativas a função ácida (carboxila). Essa região espectral foi selecionada também porque quando considerou-se uma região mais ampla houve separação indesejada de algumas amostras, fato que poderia estar ligado à diferença de umidade das amostras ou mesmo das pastilhas. Além disso, a banda ao redor de 1600 cm^{-1} (COO^- anti-simétrico) é muito mais característica do grupamento carboxila ionizado que a outra próxima de 1400 cm^{-1} (COO^- simétrico) que está em uma região onde muitas outras vibrações moleculares podem ocorrer (Bellamy, 1975).

Na Figura 42 pode-se observar que os três primeiros componentes principais explicam 83% da variância (50, 24 e 9%), sendo que o quarto e os demais componentes contribuem com menos de 5% da variância residual e pode-se considerar que

esses componentes modelam variações não significativas como ruído das variações amostrais.

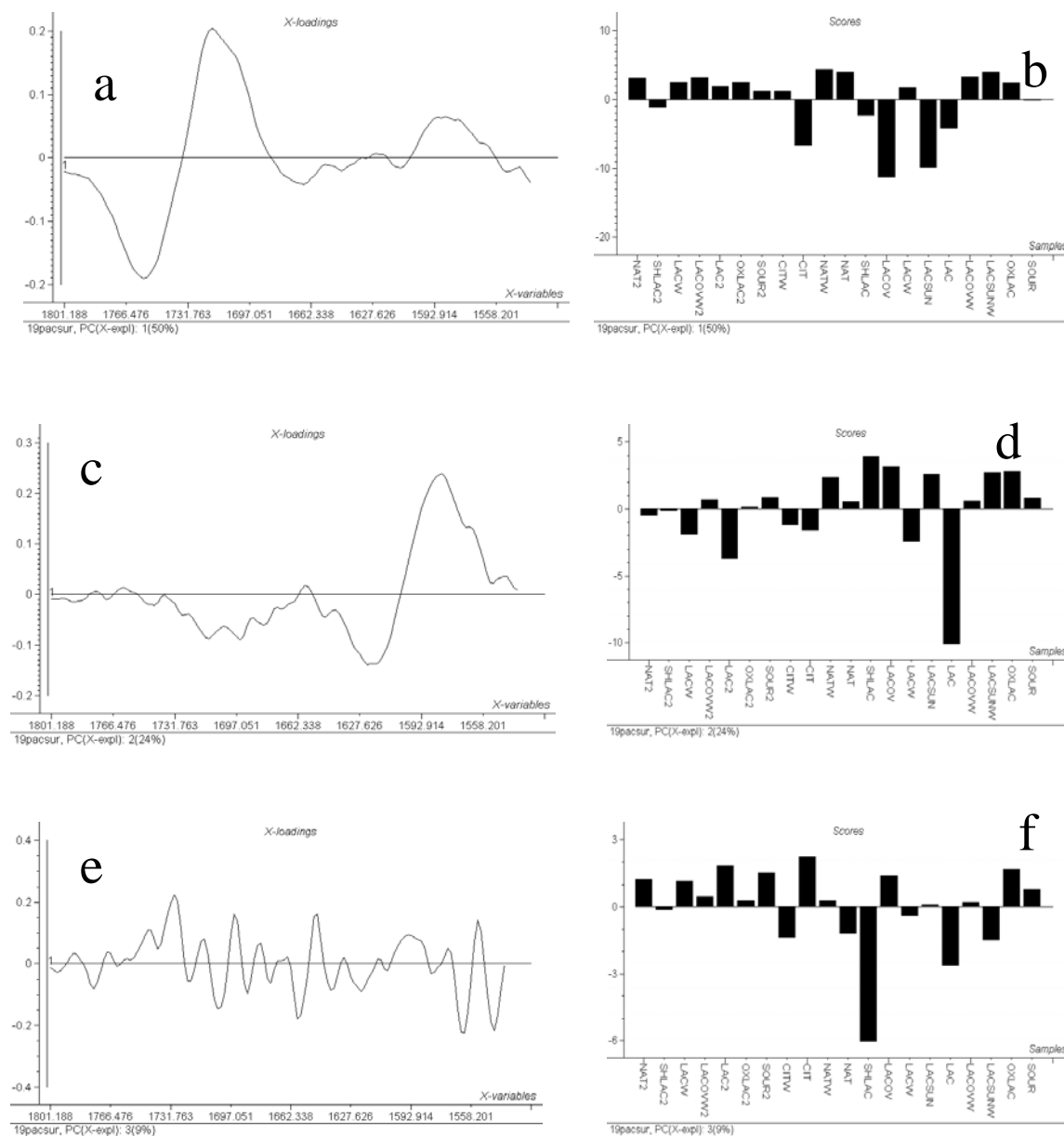


FIGURA 42. Três primeiros componentes principais: *loadings* (A, C, E) e *scores* (B, D, F).

A Figura 42 (a, b) mostra que o primeiro componente principal explica 50% da variância dos dados e representa a principal característica diferencial das amostras. A informação espectral mais importante desse primeiro componente está relacionada ao grau de

acidez ou ao conteúdo de carboxilas ácidas. As amostras que contêm mais de 0,35% de carboxilas, conforme o Quadro 23, foram projetadas negativamente enquanto todas as outras projetaram-se positivamente (Figura 42b). O ponto de inflexão mostrado pela Figura 42a, ao redor de 1730 cm^{-1} corresponde a primeira derivada da vibração do grupamento C=O de ácidos alifáticos (Bellamy, 1975).

O Quadro 23 mostra que todas as amostras lavadas apresentaram baixos conteúdos de carboxilas quando comparadas às respectivas não lavadas, o que é explicado pela eliminação de ácidos orgânicos solúveis (lático ou cítrico), que foram adicionados à fécula para produzir as modificações.

As amostras denominadas LACOV e LACSUN diferem apenas pela forma de secagem e a diferença em relação a projeção no primeiro componente principal (Figura 42b) poderia estar relacionada à possível degradação de parte do ácido lático durante a etapa de secagem solar (Dufour et al., 1996; Mestres & Rouau, 1997).

A ação do agente oxidante permanganato de potássio também promoveu menor projeção das amostras na direção da presença de carboxilas ácidas (Figura 42a). As amostras LAC, LACOV e LACSUN foram obtidas com concentrações idênticas de ácido lático, porém estão projetadas no primeiro componente principal indicando diferentes conteúdos de carboxilas ácidas.

Os valores de pH, mostrados no Quadro 23, devem ser considerados para a interpretação da análise de componentes principais (Figura 42), pois algumas amostras apresentam teores elevados de carboxilas (féculas oxidadas ou ácidos orgânicos solúveis). Essas carboxilas podem estar na forma ácida ou ionizada, dependendo do pH das amostras, e

isso determina a separação no primeiro (Figura 42a, b) ou no segundo (Figura 42c, d) componente principal, respectivamente.

QUADRO 23. Conteúdo de carboxilas, pH e volumes específicos das amostras de fécula de mandioca analisadas por espectroscopia no infravermelho médio.

Amostra	COOH % ¹	pH	Volume específico (mL/g)
NAT	0,113	6,0	3,2
NATW*	0,090	5,8	3,2
NAT2*	0,112	6,0	3,2
SOUR*	0,350	3,5	10,0
SOUR2	0,338	3,7	10,0
LACOV*	0,698	3,0	3,2
LACOVW*	0,135	4,7	3,2
LACOVW2	0,150	4,9	3,2
LACSUN*	0,563	3,0	11,5
LACSUNW	0,135	4,7	10,6
LAC	0,405/ 0,340 ²	4,1/ 4,7 ²	18,0
LACW*	0,203/ 0,360 ²	4,5/ 4,2 ²	17,3
LAC2*	0,214	6,0	17,4
LACW2	0,205	5,8	16,0
CIT	0,495/ 0,315 ²	3,5/ 4,1 ²	14,6
CITW*	0,225/ 0,315 ²	3,9/ 4,0 ²	12,9
OXLAC	0,135	4,1	10,0
SHLAC*	0,371	3,7	8,0
OXLAC2*	n.d.	n.d.	10,8
SHLAC2	n.d.	n.d.	8,3

¹ valores determinados sem desmineralização das amostras, conforme ilustrado na Figura 16.

² valores determinados após desmineralização das amostras (Figura 14), segundo Smith (1967).

* amostras empregadas para a calibração na análise quimiométrica quantitativa (regressão PLS).

n.d.: não determinado

O segundo componente principal explica 24% da variância e o ponto de inflexão ocorre ao redor de 1600 cm⁻¹ (Figura 42c) que corresponde à vibração anti-simétrica do grupamento COO⁻ (Bellamy, 1975). As amostras que apresentaram um alto conteúdo de íons carboxilato foram projetadas negativamente no segundo componente principal. As amostras LAC e LAC2 estão projetadas em conformidade com seus conteúdos de carboxila, conforme mostra o Quadro 23. A diferença entre as amostras LAC e CIT pode ser explicada através de seus diferentes coeficientes de dissociação (ácido láctico: pKa=3,86 e ácido cítrico:

$pK_{a1} = 3,13$, $pK_{a2} = 4,76$ e $pK_{a3} = 6,40$). Observando-se os valores de pH das amostras é possível notar que a amostra LAC apresentou um valor de pH maior que o valor de pKa do ácido láctico o que significa que essa amostra contém importante concentração de grupos COO^- , enquanto a amostra CIT, com pH 3,5, apresenta-se com apenas um grupamento carboxila dissociado na forma COO^- .

O valor de pH associado à presença de grupamentos carboxila foi determinante para a separação nesse componente principal. O elevado pH (6,0) das amostras NAT e NAT2 pode explicar a tendência da projeção na direção da presença de carboxilato dessas amostras, mesmo que fosse esperado que elas apresentassem baixa concentração desse grupamento. A amostra NATW não apresentou a mesma projeção devido as lavagens que eliminaram o ácido láctico, que pode estar presente em baixas concentrações na fécula de mandioca nativa (Carvalho et al., 1996; Shen & Wang, 1998); por outro lado, o baixo pH das amostras SOUR (3,5) e SOUR2 (3,7), que contêm maiores concentrações de grupos carboxila, não permitiu a sua projeção nessa direção.

O terceiro componente principal explicou 9% da variância e não mostrou separação importante das amostras, tendo sido influenciado provavelmente por variação da condição de purga do espectrofotômetro.

- Predição da propriedade de auto-expansão

A propriedade de auto-expansão é a questão central do presente estudo. Para tentar encontrar alguma relação com a alteração estrutural das amostras modificadas, um estudo quantitativo para prever a capacidade de expansão das amostras foi desenvolvido pelo emprego da espectroscopia na região do infravermelho médio. É preciso salientar que, se a

auto-expansão é uma propriedade relacionada a alterações estruturais na fécula de mandioca, o espectro infravermelho deve conter alguma informação relativa a essas modificações.

As amostras marcadas com um asterisco no Quadro 23 foram utilizadas para construir o modelo de calibração e as outras foram testadas na etapa de predição. Deve-se destacar que os valores de expansão determinados experimentalmente não são precisos, não sendo possível distinguir valores próximos. O valor 18,0, no Quadro 24 não pode ser considerado diferente dos valores 17,3 e 17,4, empregados na calibração. A calibração foi feita usando-se o método PLS (regressão de quadrados mínimos parciais) em duas regiões espectrais: 1) [1800 – 1550] cm^{-1} e 2) [1800 – 1525]-[1360-1030] cm^{-1} , considerando-se o espectro de absorbância após a centralização dos dados pela média. Os valores estimados para as amostras que não participaram na geração do modelo, ou seja, as amostras testadas na predição, são mostrados no Quadro 24 assim como o erro padrão de predição, que revelam a adequação dessa região espectral. A propriedade de auto-expansão foi corretamente estimada quando a segunda região espectral foi considerada e nesse caso o desvio padrão foi de cerca de 2,9 mL/g.

QUADRO 24. Predição da propriedade de expansão (volume específico, mL/g) por espectroscopia na região do infravermelho associada à regressão PLS.

Amostra	Valores de referência	Valores estimados através da região [1800–1550] cm^{-1}	Valores estimados através da região [1800 – 1525] - [1360 – 1030] cm^{-1}
SHLAC2	8,3	9,5	11,8
LACW2	16,0	13,0	14,1
LACOVW2	3,2	6,1	2,2
SOUR2	10,0	9,3	7,5
CIT	14,6	18,4	16,2
NAT	3,2	11,3	2,6
LAC	18,0	44,8	23,6
LACSUNW	10,6	-6,9	7,2
OXLAC	10,0	-29,6	8,5
SEC (desvio padrão de calibração)		0,5	0,26
SEP (desvio padrão de predição)		17,8	2,9

A Figura 43 mostra os coeficientes de regressão obtidos para a região espectral [1800 – 1525]-[1360-1030] cm^{-1} . Deve-se observar uma grande contribuição do grupamento carboxilato (1600 cm^{-1}) associada a alguma outra diferença estrutural na região próxima de 1060 cm^{-1} .

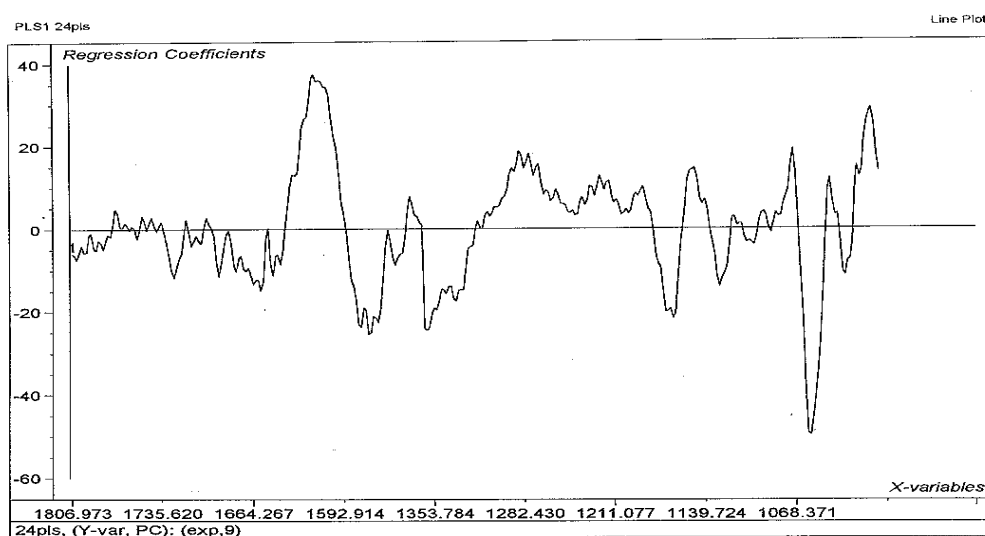


FIGURA 43. Coeficientes de regressão referentes a região espectral [1800–1525] - [1360–1030] cm^{-1} .

Essa região espectral ([1800 – 1525]-[1360-1030] cm^{-1}) foi necessária à correta predição da propriedade de auto-expansão e foram considerados nove componentes principais na construção do modelo matemático. A análise feita na outra região espectral ([1800 – 1550] cm^{-1}) produziu resultados insatisfatórios, principalmente em amostras que não apresentavam contribuição importante do grupo carboxilato. Observando-se conjuntamente as Figuras 43 e 44 e os Quadros 23 e 24 é possível notar que a região ao redor de 1600 cm^{-1} está positivamente correlacionada com a propriedade de expansão enquanto a outra região ao redor de 1060 cm^{-1} refere-se a alguma informação estrutural negativamente correlacionada à propriedade de expansão (projeção negativa do coeficiente de regressão). A informação estrutural a 1060 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração C-O entre o carbono 1 e o oxigênio cíclico

do anel piranosídico (Sekkal, 1990). Devido ao fato dessa região espectral estar negativamente correlacionada com a expansão, pode-se inferir que a degradação oxidativa causa alterações nessa parte da molécula associada à aparição do grupamento carboxilato, evidenciado a 1600 cm^{-1} .

O conteúdo de carboxilas das amostras também foi considerado na análise quantitativa, e os valores previstos, através de regressão de mínimos quadrados parciais apresentaram-se muito próximos ($\text{SEC} = 0,035$ e $\text{SEP} = 0,037$) daqueles medidos experimentalmente por titulação. A Figura 44 ilustra os coeficientes de regressão, obtidos com a primeira derivada dos dados espectrais, para a quantificação de carboxilas presentes nas amostras, tendo sido considerada a região espectral $[1800 - 1540]\text{ cm}^{-1}$. Há evidência da importância da banda localizada ao redor de 1730 cm^{-1} , que refere-se a carboxila ácida.



FIGURA 44. Coeficientes de regressão referentes a região espectral $[1800-1540]\text{ cm}^{-1}$.

A análise quimiométrica de dados espectrais permite ao pesquisador conhecer a relação entre características químicas e propriedades funcionais ou tecnológicas de compostos químicos (Dupuy, 1993). Os resultados obtidos no presente estudo comprovam

essa consideração, possibilitando um avanço na compreensão da alteração estrutural que ocorre em féculas de mandioca auto-expansíveis. Os comprimentos de onda 1600 e 1060 cm^{-1} foram associados à propriedade de expansão, confirmando as implicações estruturais do processo oxidativo empregado para a obtenção das amostras auto-expansíveis. A dificuldade em relacionar apenas a presença de carboxilas com a expansão também está explicada pois a previsão correta da expansão envolveu, além da carboxila, o número de onda 1060 cm^{-1} , possivelmente relacionado ao anel piranosídico das glucoses componentes da fécula.

5 CONCLUSÕES

O desenvolvimento do presente trabalho, no qual a fécula de mandioca nativa foi tratada quimicamente com agentes oxidantes e ácidos orgânicos, possibilitou as seguintes conclusões:

- A reação da fécula de mandioca nativa com permanganato de potássio e ácido láctico, conforme empregada nesse trabalho, promoveu alterações químicas responsáveis pelo surgimento da propriedade de auto-expansão;
- Além do permanganato de potássio, os outros agentes oxidantes testados (hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio), quando associados ao ácido láctico também foram capazes de gerar féculas modificadas que apresentaram a propriedade de auto-expansão;
- As féculas de mandioca e de batata foram susceptíveis a esse tipo de reação oxidativa e apresentaram propriedade de expansão, ao contrário do amido de milho;
- As alterações químicas às quais a fécula de mandioca nativa foi submetida geraram mudanças nas propriedades físico-químicas e funcionais semelhantes àquelas que ocorrem no polvilho azedo, destacando-se a viscosidade aparente das pastas, a viscosidade

intrínseca e a propriedade de expansão, o que sugere que o polvilho azedo apresenta similaridades estruturais com as amostras obtidas nesse estudo;

- A análise espectroscópica das amostras na região do infravermelho médio gerou espectros muito similares que só forneceram informações quando explorados através da quimiometria;
- A análise quimiométrica dos espectros na região do infravermelho médio com transformada de Fourier permitiu confirmar a presença de grupamentos carboxila nas amostras modificadas, tanto na forma ácida quanto na forma de íon carboxilato e associar esses grupos com a propriedade de auto-expansão adquirida pelas amostras;
- Através do emprego da regressão de mínimos quadrados parciais (PLS) aos dados espectrais, foi possível prever a propriedade de expansão (volumes específicos) das amostras, através das bandas 1600 cm^{-1} , correspondente ao íon carboxilato e positivamente relacionado com a expansão, e 1060 cm^{-1} , provavelmente referente ao oxigênio componente do anel piranosídico da glucose e negativamente relacionado com a propriedade de expansão;
- A análise quimiométrica de dados espectrais mostrou-se uma importante ferramenta no estudo de alterações estruturais de amidos modificados e será empregada para dar continuidade ao processo de elucidação da propriedade de auto-expansão.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBOTT, T.P., JAMES, C. Grafting of 2-butenyl acrylate onto starch. *Journal of Applied Polymer Science*, v.26, p.207-12, 1981.

ALI, S.Z., KEMPF, W. On the degradation of potato starch during acid modification and hypochlorite oxidation. *Starch/Stärke*, v.38, n.3, p.83-6, 1986.

ALL UNION SCIENTIFIC RESEARCH INSTITUTE OF STARCH PRODUCTS. Starostina, I.A. et al. *Modified starch for use in food products*. Int. C13L. FR, 14 Sept. 1966; FR 1495657, 22 Sept. 1967. *Fr.*, 1966, 2p.

ATHANASSIADIS, H., BERGER, G. Etude de l'acidité formée au cours de l'irradiation gamma de l'amidon de maïs. *Die Stärke*, v.25, n.11, p.362-7, 1973.

ATHAWALE, V.D., RATHI, S.C. Synthesis and characterization of starch-poly(methacrylic acid) graft copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, v.66, n.7, p.1399-403, 1997.

AUTIO, K., SUORTTI, T., HAMUNEN, A., POUTANEN, K. Microstructural and physicochemical properties of oxidized potato starch for paper coating. *Starch/Stärke*, v.44, n.10, p.393-8, 1992.

AUTIO, K., SUORTTI, T., HAMUNEN, A., POUTANEN, K. Heat-induced structural changes of acid-hydrolysed and hypochlorite-oxidized barley starches. *Carbohydrate Polymers*, v.29, p.155-61, 1996.

BELLAMY, L.J. *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. Vol. 1, 3rd ed., London : Chapman and Hall, 1975. 433p.

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

BEYNUM, G.M.A. van; ROELS, J.A. (ed.) *Starch Conversion Technology*, New York : Marcell Dekker, 1985.

BORUCH, M. Transformations of potato starch during oxidation with hypochlorite. *Starch/Stärke*, v.37, n.3, p.91-8, 1985.

BRASIL. Resolução nº 12/78 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos.

Diário Oficial, Brasília, 24 de julho de 1978. (Seção 1, parte 1).

BURR, R.C., FANTA, G.F., DOANE, W.M., RUSSELL, C.R. Graft copolymers and mixtures of acrylamide and acrylic acid. *Journal of Applied Polymer Science*, v.20, p.3201-4, 1976.

CAMARGO, C., COLONNA, P., BULEON, A., RICHARD-MOLARD, D. Functional properties of sour cassava (*Manihot utilissima*) starch: polvilho azedo. *J. Sci. Food Agric.*, London, v.45, n.3, p.273-289, 1988.

CÁRDENAS, O.S., de BUCKLE, T.S. Sour cassava starch production: A preliminary study. *Journal of Food Science*, v.45, n.6, p.1509-12/28, 1980.

CARVALHO, E.P.de, CANHOS, V.P., VILELA, E.R., CARVALHO, H.P.de. Polvilho azedo: aspectos físicos, químicos e microbiológicos. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.31, n.2, p.129-37, 1996.

CEREDA, M.P. Estudos físico-químicos e microbianos da esterilização e da fermentação da fécula da mandioca. Botucatu, 1981, 155p. Tese de livre docência, Universidade Estadual Paulista - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Campus de Botucatu.

CEREDA, M.P. Avaliação da qualidade de duas amostras de fécula fermentada de mandioca (polvilho azedo). *Bol.SBCTA*, v.17, n.3, p.305-20, 1983a.

CEREDA, M. P. Determinação de viscosidade de fécula fermentada de mandioca (polvilho azedo). *Bol. SBCTA.*, v.17. n.1, p.15-24, 1983b.

CEREDA, M.P. Padronização de qualidade de fécula de mandioca fermentada (polvilho azedo).
I. Formulação e preparo de biscoitos. *Bol.SBCTA*, v.17, n.3, p.287-95, 1983c.

CEREDA, M.P., LIMA, U.A. Aspectos sobre a fermentação da fécula de mandioca. III.
Determinação dos ácidos orgânicos. *Turrialba*, v.35, n.1, p.19-24, 1985.

CEREDA, M.P., NUNES, O.L.G.S., VILPOUX, O. *Tecnologia de produção de polvilho azedo*.
Botucatu : CERAT/Unesp, 1995. 27p. (Relatório técnico-científico).

CHINNASWAMY, R. Basis of cereal starch expansion. *Carbohydrate Polymers*, v.21, p.157-67,
1993.

CHINNASWAMY, R., BHATTACHARYA, K.R. Characteristics of gel-chromatographic
fractions of starch in relation to rice and expanded rice-product qualities. *Starch/Stärke*, v.38,
n.2, p. 51-7, 1986.

CHINNASWAMY, R., BHATTACHARYA, K.R. Studies on expanded rice. Physicochemical
basis of varietal differences. *Journal of Food Science*, v.48, p.1600-3, 1983a.

- CHINNASWAMY, R., BHATTACHARYA, K.R. Studies on expanded rice. Optimun processing conditions. *Journal of Food Science*, v.48, p.1604-8, 1983b.
- CHRISTIANSON, D.D., NIELSON, H.C., KHOO, V., WOFF, M.J., WALL, J.S. Isolation and chemical composition of protein bodies and native proteins in corn endosperm. *Cereal Chemistry*, v.46, p.372, 1969.
- DEFERNEZ, M., KEMSLEY, E.K., WILSON, R. *J. Agric. Food Chem.*, v. 43, p. 109, 1995.
- DEFLOOR, I., DEHING, I., DELCOUR, J.A. Physico-chemical properties of cassava starch. *Starch/Stärke*, v.50, n.2-3, p.58-64, 1998.
- DE LENE MIROUZE, F.; BOULOU, J.C.; DUPUY, N.; MEURENS, M.; HUVENNE, J.P.;
LEGRAND, P. Quantitative analysis of glucose syrups by ATR/FT-IR spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, v. 47, n. 8, p. 1187-91, 1993.
- DEMIATE, I.M., SENGER, S.A., VOGLER, Z., CEREDA, M.P., WOSIACKI, G.
Characteristics of quality of sour starch samples produced or commercialized in Paraná State. *Arquivos de Biologia e Tecnologia*, Curitiba, v. 40, n.2, p.321-30, 1997.
- DEMIATE, I.M., BARANA, A.C., CEREDA, M.P., WOSIACKI, G. Organic acid profile of commercial sour cassava starch. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.19, n.1, p. 131-5, 1999.

DENNENBERG, R.J., BOTHAST, R.J., ABBOT, T.P. A new biodegradable plastic made from starch graft poly(methyl acrylate) copolymer. *Journal of Applied Polymer Science*, v.22, p.459-65, 1978.

DOANE, W.M. Opportunities and challenges for new industrial uses of starch. *Cereal Foods World*, Saint Paul, v.39, n.8, p.556-63, 1994.

DOLMATOVA, L., RUCKEBUSCH, C., DUPUY, N., HUVENNE, J.P., LEGRAND, P.
Identification of modified starches using infrared spectroscopy and artificial neural network processing. *Applied Spectroscopy*, v. 52, n.3, p.329-38, 1998.

DUFOUR, D.; LARSONNEUR, S; ALARCON, S.; BRABET, C.; CHUZEL, G. (1996).
Improving the bread-making potential of cassava sour starch. In: DUFOUR, D.; O'BRIAN, G.M.; BEST, R. (eds.). *Proc. Meeting on Cassava Flour and Starch*. Progress in Research and Development. CIRAD/CIAT, Cali, p. 133-142.

DUPUY, N. Analyse quantitative par spectrométrie moyen infrarouge par transformée de Fourier. Mise au point des protocoles transposables en milieu industriel. Lille, 1993. 120p.
Thèse de doctorat – Université du Droit et de la Santé de Lille.

DUPUY, N. Chimie-métrie en spectrométrie infrarouge. Lille, 1997, 90p. Mémoire présenté à l'Université des Sciences et Technologie de Lille pour obtenir l'habilitation à diriger les recherches.

DUPUY, N., MEURENS, M., SOMBRET, B., LEGRAND, P., HUVENNE, J.P. Determination of sugars and organic acids in fruit juices by FT mid-IR investigation of dry extract. *Applied Spectroscopy*, v. 46, n. 5, p. 860-3, 1992.

DUPUY, N., MEURENS, M., SOMBRET, B., LEGRAND, P., HUVENNE, J.P. Multivariate determination of sugar powders by attenuated total reflectance infrared spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, v. 47, n. 4, p. 452-7, 1993.

DUPUY, N., WOJCIECHOWSKI, C., TA, C.D., HUVENNE, J.P., LEGRAND, P. Mid-infrared spectroscopy and chemometrics in corn starch classification. *Journal of Molecular Structure*, v. 410-411, p. 551-4, 1997.

DUFOUR, D., LARSONNEUR, S., ALARCON, F., BRABET, C., CHUZEL, G. Improving bread-making potential of cassava sour starch. In: DUFOUR, D., O'BRIAN, G.M., BEST, R. (eds.) *Proc. Meeting on Cassava Flour and Starch*, Cali, p.133-42, 1996.

ECO-FOAM[®] Packaging - The Environmentally Friendly Alternative to Plastic Loosefill Foam: History. National Starch Co. Home page ("<http://www.nationalstarch.com>"). Dez. 1995.

EL-SHINNAWY, N.A., MOBARAK, F., SOLIMAN, A.A.A., EL-GENDY, A.A. Effect of oxidized starch and urea-formaldehyde as wet-end additives in Egyptian bagasse based paper. *Journal of Scientific & Industrial Research*, v.56, p.35-8, Jan. 1997.

ERSHOV, B.G. Radiation-chemical destruction of cellulose and other polysaccharides.

Uspekhi khimii, v.67, n.1, p.353-75, 1998.

FANTA, G.F., BURR, R.C., DOANE, W.M., RUSSELL, C.R. Influence of starch granule swelling on graft copolymer composition. A comparison of monomers. *Journal of Applied Polymer Science*, v.15, p.2651-60, 1971.

FANTA, G.F., BAKER, F.L., BURR, R.C., DOANE, W.M., RUSSELL, C.R. Polyacrylonitrile distribution in grafted starch granules determined by scanning electron microscopy. *Die Stärke*, Weinheim, v.25, n.5, p.157-61, 1973.

FANTA, G.F., DOANE, W.M. Grafted starches. In: WURZBURG, O.B. (ed.) *Modified Starches; properties and uses*. Boca Raton : CRC Press, p.149-78, 1986.

FANTA, G.F., WEAVER, M.O., DOANE, W.M. A Polymeric absorbent seeks problems to solve. *Chemtech*, p.675-6, 1974.

FLOOR, M., SCHENK, K.M., KIEBOOM, A.P.G., van BEKKUM, H. Oxidation of maltodextrins and starch by the system tungstate-hydrogen peroxide. *Starch/Stärke*, v.41, n.8, p.303-9, 1989.

FORSSELL, P., HAMUNEN, A., AUTIO, K., SUORTTI, T., POUTANEN, K. Hypochlorite oxidation of barley and potato starch. *Starch/Stärke*, v.47, n.10, p. 371-7, 1995.

FRANCO, C.M.L.; TAVARES, D.Q. Estudos microscópicos dos amidos de mandioca natural e fermentado. *Anais do XV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Rio de Janeiro, 1998. (CBCTA n.320, CD-ROM).

GALLIARD, T. (ed.). *Starch: properties and potential*. Chichester : John Wiley & Sons, 1987. 151p. (Critical Reports on Applied Chemistry, v. 13).

GAO, J., YU, J., WANG, W., CHANG, L., TIAN, R. Graft copolymerization of starch-AN initiated by potassium permanganate. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 68, p. 1965-72, 1998.

GARCIA, V. Transitions thermiques de l'amidon de manioc en milieux peu hydratés. Paris, 1996. Thèse de doctorat - Institut National Agronomique de Paris-Grignon.

GARCIA, V., COLONNA, P., BOUCHET, B., GALLANT, D.J. Structural changes of cassava starch granules after heating at intermediate water contents. *Starch/Stärke*, v.49, n.5, p.171-9, 1997.

GHOLAP, A.V.; MARONDEZE, L.H.; TOMASIK, P. Dextrinization of starch with nitrogen laser. *Starch/Stärke*, v.45, n. 12, p.430-2, 1993.

HARRICK, N. *Internal Reflection Spectroscopy*, v.30, New York : Harrick Scientific Corp. Ossining, 1979.

- HEBEISH, A., EL-SISY, F., ABDEL-HAFIZ, S.A., ABDEL-RAHMAN, A.A., EL-RAFIE, M.H. Oxidation of maize and rice starches using sodium chlorite along with formaldehyde. *Starch/Stärke*, v.44, n.10, p.388-93, 1992.
- HEROLD, R., FOUASSIER, J.-P. Photochemical grafting of vinyl monomers onto starch. *Starch/Stärke*, Weinheim, v.33, n.3, p.90-97, 1981.
- HILL, S. E., GRAY, D. A. Effect of sulphite and propyl gallate or ferulic acid on thermal depolymerisation of food polysaccharides. *J.Sci.Food Agric.*, v. 79, n. 3, p. 471-5, 1999.
- HOCHSTRASSER, R.M., PORTER, G.B. Primary process in photo-oxidation. *Quarterly Reviews*, v.14, p.146-73, 1960.
- HWANG, M.P., HAYAKAWA, K-I. Bulk densities of cookies undergoing commercial baking processes. *Journal of Food Science*, v.45, p.1400-2-7, 1980.
- JOHN, J., TANG, J., BHATTACHARYA, M. Grafting of oxazoline functional group to polycaprolactone. *Journal of Applied Polymer Science*, v.67, p.1947-55, 1998.
- KANEKO, T., KUDO, T., HORIKOSHI, K. Comparison of CD composition produced by chimeric Cgtases. *Agricultural and Biological Chemistry*, v. 54, n. 1, p. 197-201, 1990.

- KANTOUCH, F., TAWFIK, S. Gelatinization of hypochlorite oxidized maize starch in aqueous solutions. *Starch/Stärke*, v.50, n.2-3, p.114-9, 1998.
- KARKALAS, J. An improved enzymic method for the determination of native and modified starch. *J.Sci.Food Agric.*, v.36, n.10, p.1019-27, 1985.
- KHALIL, M.I., MOSTAFA, Kh.M., HEBEISH, A. Synthesis of poly(methacrylic acid-)starch graft copolymers using Mn-IV-acid system. *Starch/Stärke*, v.42, n.3, p.107-11, 1990.
- KODET, J., MASILOKOVA, A., STERBA, S. Study of the preparation of gelling starches. *Prumysl Potravin.*, v.25, n.9, p.270-3, 1974.
- LABRECQUE, L.V., KUMAR, R.A., DAVÉ, V., GROSS, R.A., McCARTHY, S.P. Citrate esters as plasticizers for poly(lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, v.66, n.8, p.1507-13, 1997.
- LIPINSKY, E.S. Chemicals from biomass: petrochemical substitution options. *Science*, v.212, p.1465-71, 06/02/1981.
- LIPINSKY, E.S., SINCLAIR, R.G. Is lactic acid a commodity chemical? *Chemical Engineering Progress*, v.82, n.8, p.26-32, Aug 1986.
- MARTENS, H., NAES, T. *Multivariate calibration*, New York : Wiley, 1988.

MAT HASHIM, D.B., MOORTHY, S.N., MITCHEL, J.R., HILL, S.E., LINFOOT, K.J.,
BLANSHARD, J.M.V. The effect of low level of antioxidants on the swelling and
solubility of cassava starch. *Starch/Stärke*, v.44, n.12, p.471-5, 1992.

MATSUTANI KAGAKU KOGYO KAISHA Ltd., Shoji Kashiwagi. *Manufacture of baked
confectioneries with modified starches*. Int. A21D002-18. JP 96-277617, 26 Sept.1996; JP
10099011, 21Apr.1999. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, 1996. 11p.

McKELVEY, R.D. Ketone-initiated hydrogen-abstraction reactions of 2-
methoxytetrahydropyran. *Carbohydrate Research*, v.42, p.187-91, 1975.

MESTRES, C., BANGOU, O., ZAKHIA, N., ROUAU, X., FAURE, J. Comparison of the
ability of fermented maize flour and cassava starch for making bread-like products. *AACC
Annual Meeting*, Baltimore, September 15-19, 1996a. (Poster # 80).

MESTRES, C., MATENCIO, F., PONS, B., YAJID, M., FLIEDEL, G. A rapid method for the
determination of amylose content by using differential scanning calorimetry. *Starch/Stärke*,
v. 48, n. 1, p.2-6, 1996b.

MESTRES, C., ROUAU, X. Influence of natural fermentation and drying conditions on the
physicochemical characteristics of cassava starch. *J.Sci.Food Agric.*, v.74, p.147-55, 1997.

MESTRES, C.; ZAKHIA, N.; DUFOUR, D. Functional and physico-chemical properties of sour cassava starch. In: FRAZIER, P.J., RICHMOND, P., DONALD, A.M. (eds.). *Starch Structure and Functionality*. Cambridge : The Royal Society of Chemistry, 1997. p. 43-50. (Special publication n° 205).

MILAS, M. *Polieletrólitos*. São Carlos : Departamento de Físico-Química, Instituto de Física e Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, 1991. 84p.

MISHINA, A., NIKUNI, Z. Physical and chromatographical observations of γ -irradiated potato starch granules. *Nature*, n.4702, p.1867, 1959.

MISHINA, A., NIKUNI, Z. The effect of γ -ray on potato starch. *Memoirs of the Institute of Scientific and Industrial Research - Osaka University*, v.XVII, p.215-8, 1960.

MOSTAFA, Kh.M. Graft polymerization of acrylic acid onto starch using potassium permanganate acid (redox system). *Journal of Applied Polymer Science*, v.56, p.263-9, 1995.

MOSTAFA, Kh. M.; EL-SANABARY, A. A. Carboxyl-containing starch and hydrolyzed starch derivatives as size base materials for cotton textiles. *Polymer Degradation and Stability*, v. 55, n. 2, p.181-4, 1997.

MUHRBECK, P., ELIASSON, A.-C., SALOMONSSON, B.A.-C. Physical characterization of bromine oxidised potato starch. *Starch/Stärke*, v.42, n.11, p.418-20, 1990.

- MURUGESAN, G., BHATTACHARYA, K.R. Basis for varietal difference in popping expansion of rice. *Journal of Cereal Science*, v. 13, p.71-83, 1991a.
- MURUGESAN, G., BHATTACHARYA, K.R. Effect of some pretreatments on popping expansion of rice. *Journal of Cereal Science*, v.13, p.85-92, 1991b.
- NAKAMURA, I.M., PARK, Y.K. Some physico-chemical properties of fermented cassava starch (*polvilho azedo*). *Die Stärke*, Weinheim, v.27, p.295-7, 1975.
- NEEDLE, H.C., ARIES, R.S. Lactic acid and lactates. *Sugar*, [s.v.], p.32-7, Dec.1949.
- NELSON, H. A photometric adaptation of the Somogyi method for determination of glucose. *Journal of Biological Chemistry*, v.153, p.375-80, 1944.
- NUNES, O.L.G.S. Efeito da radiação ultravioleta sobre as propriedades funcionais da fécula de mandioca tratada com ácido láctico. Botucatu, 1994. Dissertação de mestrado, Faculdade de Ciências Agronômicas/Unesp.
- NUNES, O.L.G.S., CEREDA, M.P. Effect of drying processes on the development of expansion in cassava starch hydrolyzed by lactic acid. *International Meeting on Cassava Flour and Starch*, Cali/CIAT, January 11-15, p.110, 1994.
- OOSTEN, B.J. Interactions between starch and electrolytes. *Starch/Stärke*, v. 42, p.327-30, 1990.

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

PATEL, C.M., PATEL, V.M. Characterization of amylose-g-poly(styrene). *Die Stärke*, v.25, n.2, p.47-50, 1973.

PATERSON, L.A., MAT HASHIM, D.B., HILL, S.E., MITCHEL, J.R., BLANSHARD, J.M.V. The effect of low level of sulphite on the swelling and solubility of starches. *Starch/Stärke*, v.46, 288-91, 1994.

PATERSON, L., MITCHELL, J.R., HILL, S.E., BLANSHARD, J.M.V. Evidence for sulfite induced depolymerisation of starch polysaccharides. *Carbohydrate Research*, v.292, p.143-51, 1996.

PEAT, S., BOURNE, E.J., WHELAN, W.J. Photochemical degradation of starch. *Nature*, London, v.161, n.15, p.762-3, 1948.

PETRUCCELLI, S., ZAMPONI, R.A., JOVANOVIĆ, G., AÑÓN, M.C. Characterization of fermented cassava starches. *J. Food Biochem.*, v. 17, n. 3, p.161-72, 1993.

PHILLIPS, G.O. Photochemistry of carbohydrates. *Advances in Carbohydrate Chemistry*, London, v.18, p.9-59, 1963.

PHILLIPS, G.O. The effects of radiation on carbohydrates. In: PIGMAN, W., HORTON, D.

(eds.) *The Carbohydrate Chemistry/Biochemistry*. New York:Academic Press, 2nd ed., v.Ib, p.1217-97, 1980.

PLATA-OVIEDO, M., CAMARGO, C. Sun-dried sour cassava starch: expansion property.

International Meeting on Cassava Flour and Starch, Cali/CIAT, January 11-15, p.110, 1994.

PLATA-OVIEDO, M., CAMARGO, C. Determinação de propriedades físico-químicas e

funcionais de duas féculas fermentadas de mandioca (polvilho azedo). *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.15, n.1, p.59-65, 1995.

PLATA-OVIEDO, M., CAMARGO, C. Effect of acid treatments and drying processes on

physico-chemical and functional properties of cassava starch. *J. Sci. Food Agric.*, v.77, p.103-8, 1998.

RAO, M.A., TATTIYAKUL, J. Granule size and rheological behavior of heated tapioca starch

dispersions. *Carbohydrate Polymers*, v.38, p. 123-32, 1999.

RATH, S.K., SINGH, R.P. Enzyme hydrolysis of grafted amylopectin. *Journal of Applied*

Polymer Science, v.70, p.2627-33, 1998.

RICKARD, J.E., ASAOKA, M., BLANSHARD, J.M.V. The physico-chemical properties of

cassava starch. *Tropical Science*, v.31, p.189-207, 1990.

RÖPER, H., KOCH, H. The role of starch in biodegradable thermoplastic materials.

Starch/Stärke, v.42, n.4, p.123-30, 1990.

SAMEC, M. Some properties of gamma-irradiated starches and their electro-dialytic separation.

Journal of Applied Polymer Science, v.3, n.8, p.224-6, 1960.

SAMEC, M., KOSOVINC, I., REUSCHEL, H. Einfluss verschiedener strahlen auf stärke.

Journal of Polymer Science, v.XXX (Prague Symposium), p.545-50, 1958.

SANTHA, N., SUDHA, K.G., VIJAYAKUMARI, K.P., NAYAR, V.U., MOORTHY, S.N.

Raman and infrared spectra of starch samples of sweet potato and cassava. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences, Chemical Sciences*, v.102, n.5, p.705-12, 1990.

SARAÇ, A.S., SOYDAN, A.B., COKA, V. Aqueous polymerization of acrylamide by

electrolytically generated KmnO_4 organic acid redox systems. *Journal of Applied Polymer Science*, v.62, n.1, p.111-6, 1996.

SARMENTO, S.B.S. Caracterização da fécula de mandioca (*Manihoc esculenta*, C.) no período

de colheita de cultivares de uso industrial. São Paulo, USP-Faculdade de Ciências Farmacêuticas, 1997. 162p. (Tese de Doutorado).

SASSE, C., INGEL, G. The role of the optical properties of solids in solar direct absorption

process. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v.31, p.61-73, 1993.

SCHOCH, T.J., MAYWALD, E.C. Preparation and properties of various legume starches.

Cereal Chemistry, v.45, n.6, p. 564-73, 1968.

SEASHOLT, M.B., KOWALSKI, B.R. *Applied Spectroscopy*, v. 44, p. 1137, 1990.

SEKKAL, M. Utilisation conjointe de la spectrométrie IRTF et de la modélisation moléculaire à l'étude structurale des carraghénanes. Lille, 1990. Thèse, Université des sciences et technologies de Lille.

SHARAF, M.A., ILLMAN, D.L., KOWALSKI, B.R. *Chemometrics*, New York : Wiley, 1986.

SHEN, H., WANG, M. Fermentation technology for producing cassava sour food starch. *Wuxi*

Qigong Daxue Xuebao, v. 17, n. 4, p. 5-9, 1998. Available: <http://stneasy.cas.org/tmp/5868-0319546422-200/435521383.html> [1999, Apr.25].

SHEN, H., WANG, M., NTAGENYERA, C., MANIRAKIZA, C. Applying cassava sour food starch in bread making. *Zhongguo Liangyou Xuebao*, v. 13, n.6, p.19-20, 1998. Available:

<http://stneasy.cas.org/tmp/437-0399235608-200/514298937.html> [1999, April 25].

SHOGREN, R.L., FANTA, G.F., DOANE, W.M. Development of starch based plastics – A

reexamination of selected polymer systems in historical perspective. *Starch/Stärke*, v.45, n.8, p.276-80, 1993.

SHOGREN, R.L., LAWTON, J.W., DOANE, W.M., TIEFENBACHER, K.F. Structure and morphology of baked starch foams. *Polymer*, v. 39, n. 25, p. 6649-55, 1998a.

SHOGREN, R.L., LAWTON, J.W., TIEFENBACHER, K.F., CHEN, L. Starch-poly (vynil alcohol) foamed articles prepared by a baking process. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 68, p. 2129-40, 1998b.

SIKORA, M., TOMASIK, P., PIELICHOWSKI, K. Chemical starch modification in the field of microwaves. II. Reactions with α -amino and α -hydroxy acids. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, v.6/47, n.2, p.23-9, 1997.

SMITH, R.J. Characterization and analysis of starches. In: WHISTLER, R.L., PASCHALL, E.F. *Starch: Chemistry and Technology*. New York : Academic Press, v. 2, p. 569-635, 1967.

SNYDER, E.M. Industrial microscopy of starches. In: WHISTLER, R.L., BEMILLER, J.N., PASCHALL, E.F. (eds.). *Starch: Chemistry and Technology*, 2nd edition, New York : Academic Press, p.575-91, 1984.

SOEST, J.J.G. van, TOURNOIS, H., de WIT, D., VLIEGENTHART, J.F.G. Short-range structure in (partially) crystalline potato starch determined with attenuated total reflectance Fourier-transform IR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, v.279, p.201-14, 1995.

SOKHEY, A.S., CHINNASWAMY, R. Physicochemical properties of irradiation-modified starch extrudates. *Food Structure*, v.11, n.4, p.361-71, 1992.

SOMOGYI, M. *Journal of Biological Chemistry*, v.160, p.61, 1945.

SRIBURI, P., HILL, S.E., BARCLAY, F. Depolymerisation of cassava starch. *Carbohydrate Polymers*, v. 38, n.3, p. 211-8, 1999.

SRIROTH, K., SANTISOPASRI, V., PETCHALANUWAT, C., KUROTJANAWONG, K., PIYACHOMKWAN, K., OATES, C.G. Cassava starch granule structure-function properties: influence of time and conditions at harvest on four cultivars of cassava starch. *Carbohydrate Polymers*, v.39, p.161-70, 1999.

SRIROTH, K., WANLAPATIT, S., PIYACHOMKWAN, K., OATES, C.G. Improved cassava starch granule stability in the presence of sulphur dioxide. *Starch/Stärke*, v.50, n.11-12, p. 466-73, 1998.

TATARKA, P.D., CUNNINGHAM, R.L. Properties of protective loose-fill foams. *Journal of Applied Polymer Science*, v.67, p.1157-76, 1998.

THE UNSCRAMBLER[®]. Software for multivariate data analysis, ver. 6, Trondheim : CAMO, 1997. (Manual of instructions).

TORNEPORT, L.J., SALOMONSSON, B.A.-C., THEANDER, O. Chemical characterization of bromine oxidized potato starch. *Starch/Stärke*, v.42, n.11, p.413-7, 1990.

TRIMNELL, D., FANTA, G.F., SALCH, J.H. Graft polymerization of methyl acrylate onto granular starch: comparison of the $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ and ceric initiating systems. *Journal of Applied Polymer Science*, v.60, p.285-92, 1996.

TRIMNELL, D., STOUT, E.I., DOANE, W.M., RUSSEL, C.R. Graft copolymers from thiolated starch and vinyl monomers. *Journal of Applied Polymer Science*, v.21, p.655-63, 1977.

VALLÈS-PÀMIÉS, B., BARCLAY, F., HILL, S.E., MITCHELL, J.R., PATERSON, L.A., BLANSHARD, J.M.V. The effects of low molecular weight additives on the viscosities of cassava starch. *Carbohydrate Polymers*, v.34, p.31-8, 1997.

VEIGA, P., VILPOUX, O., CEREDA, M.P. *Possíveis usos da fécula de mandioca*. Critérios de qualidade. Botucatu : CERAT/Unesp, 1994. 25p.

WEAVER, M.O., MONTGOMERY, R.R., MILLER, L.D., SOHNS, V.E., FANTA, G.F., DOANE, W.M. A practical process for the preparation of Super Slurper[®], a starch-based polymer with a large capacity to absorb water. *Die Stärke*, v.29, n.12, p.410-13, 1977.

WEHRENBURG II, R.H. Lactic acid polymers: strong, biodegradable thermoplastics. *ME*, [s.v.], p.63-6, Sept.1981.

WETSBY, A., CEREDA, M.P. Production of fermented cassava starch (*polvilho azedo*) in Brazil. *Trop.Sci.*, v.34, 1994.

WHISTLER, R.L., INGLE, T.R. Radiation of starch. In: WHISTLER, R.L., PASCHALL, E.F.(eds.) *Starch: Chemistry and Technology*. New York : Academic Press, p.409-19, 1965.

WINDIG, W. *Chemometrics and Intelligent Laboratory systems*. Amsterdam : Elsevier, 1988.

WING, R.E. Oxidation of starch by thermochemical processing. *Starch/Stärke*, v.46, n.11, p. 414-8, 1994.

WURZBURG, O.B. *Modified starches: properties and uses*. Boca Raton : CRC Press, 1986. 277p.

YAMADA, S., NAGASHIMA, N., KAWABATA, A. Study of the thermal properties of some tropical starches with a differential scanning calorimeter. *Nippon Kasei Gakkaishi*, v.38, n.7, p. 647-50, 1987.

ZHU, Q., BERTOFT, E. Enzymic analysis of the structure of oxidized potato starches. *International Journal of Biological Macromolecules*, v.21, n.1-2, p.131-5, 1997.

ZHU, Q., SJOHOLM, R., NURMI, K., BERTOFT, E. Structural characterization of oxidized potato starch. *Carbohydrate Research*, 309, p.213-8, 1998.

ZHUSHMAN, A.I., BURAVLERA, T.N., VEKSLER, R.I. Cassava starch – a prospective raw material for the production of modified starches. *Sakharnaya Promyshlennost*, n.3, p.49-50, 1986.