

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

**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE AMIDO DE MANDIOCA E
APLICAÇÃO EM EMULSÃO**

MARÍLIA SBRAGIA DEL BEM

Dissertação apresentada à Faculdade de
Ciências Agronômicas da UNESP - Campus
de Botucatu, para obtenção do título de Mestre
em Agronomia (Energia na Agricultura).

BOTUCATU - SP
Fevereiro - 2016

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS

CAMPUS DE BOTUCATU

**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE AMIDO DE MANDIOCA E
APLICAÇÃO EM EMULSÃO**

MARÍLIA SBRAGIA DEL BEM

Orientadora: Prof.^a Dra. Magali Leonel

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências
Agronômicas da UNESP - Campus de Botucatu,
para obtenção do título de Mestre em Agronomia
(Energia na Agricultura).

BOTUCATU - SP
Fevereiro - 2016

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

Del Bem, Marília Sbragia, 1987-
D331m Modificação química de amido de mandioca e aplicação em emulsão/ Marília Sbragia Del Bem. - Botucatu : [s. n.], 2016
 xvi, 117 f. : fots., grafs. color., ils., tabs.

 Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu, 2016
 Orientador: Magali Leonel
 Inclui bibliografia

 1. Manihot. 2. Amido. 3. Alimento - Viscosidade. 4. Alimento - Qualidade. 5. Fosfatos. I. Leonel, Magali. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (Câmpus de Botucatu). Faculdade de Ciências Agrônômicas. III. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE AMIDO DE MANDIOCA E APLICAÇÃO EM EMULSÃO.

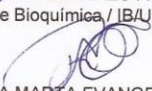
AUTORA: MARÍLIA SBRAGIA DEL BEM

ORIENTADORA: MAGALI LEONEL

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


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


Prof. Dr. PEDRO DE MAGALHAES PADILHA
Depto de Química e Bioquímica / IBA/UNESP - Botucatu


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

Botucatu, 22 de fevereiro de 2016

DEDICATÓRIA

*Aos meus queridos pais, Maria José e João (in
memoriam), e ao meu irmão Guilherme, que sempre
acreditaram, torceram e me apoiaram
em todos os momentos da vida...*

*A vocês, dedico este trabalho e a minha
eterna gratidão!*

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo, agradeço a Deus! Pela vida que tenho, por ter colocado pessoas especiais no meu caminho e pela oportunidade de chegar até aqui. Obrigada por guiar meus passos....

À minha orientadora, Profa. Dra. Magali Leonel, pela dedicação na orientação do meu trabalho e pela enorme competência ao me mostrar o caminho na busca de respostas para os problemas. Obrigada por me motivar a ser cada vez melhor, buscando sempre o meu sucesso!

À Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de Botucatu, especialmente ao Centro de Raízes e Amidos Tropicais (CERAT), por possibilitarem a realização de um sonho, com todo o suporte necessário para a minha formação como Mestra.

Ao Prof. Adalton Mazetti Fernandes pela paciência, apoio e disponibilidade em me ajudar com as análises estatísticas de todos os resultados.

Aos membros da Banca Examinadora, Prof. Pedro Padilha e a Profa. Regina Evangelista pelas correções e sugestões importantíssimas para o aprimoramento deste trabalho.

À Profa. Silene Bruder Silveira Sarmiento, Profa. Dra. Maria Célia Landi Franco, e seus alunos, por cederem seus laboratórios e me auxiliarem na realização de algumas análises.

À técnica do laboratório de Amidos e Produtos Amiláceos da ESALQ/USP, querida Carlota Boralli dos Anjos que me recebeu de braços abertos e me ajudou na realização das análises de propriedades de pasta.

Aos amigos Luiz Henrique Urbano, Emerson Loli Garcia e Daiana de Souza Fernandes pela amizade e apoio incondicional na realização das análises durante

o projeto.

À Carolina, Thaís, Camila, Juliana, Alessandra e Elder (CERAT) por toda ajuda e paciência cedida no decorrer deste trabalho.

À minha mãe Maria José Sbragia Del Bem (Zizi) pelo amor incondicional, demonstrado das mais diversas formas, e por ter sido meu exemplo de coragem. Muito obrigada por ser essa mulher maravilhosa em minha vida. Tudo que sou devo a você!

Agradeço profundamente ao meu pai João Roberto Del Bem (*In memoriam*) por todo apoio, por me ensinar a ser uma pessoa do bem, e pelo prazer de sentir-me verdadeiramente amada. Saudades sem fim...

Ao meu irmão Guilherme Sbragia Del Bem, que além de irmão, é um grande amigo com quem posso sempre contar.

Às minhas queridas amigas Lícia, Lilian e Maria Elisa pela amizade sincera e por sempre torcerem pela minha felicidade. Obrigada pelos melhores conselhos, abraços e risadas!

À minha segunda mãe Elisabete Colletti, à toda minha família e aos amigos Mateus, Mirian, Karen, Aline, Claudinha e Lilinha pelo amor de sempre.

A todos que de alguma forma fizeram parte da minha trajetória e contribuíram para que eu chegasse até aqui!

“Esteja onde estiver em sua jornada, espero que você também continue tendo que enfrentar desafios. É uma benção ser capaz de sobreviver a eles, de continuar seguindo em frente – de estar em posição de escalar a montanha da vida, sabendo que o topo ainda está lá. E cada experiência é uma lição valiosa”

Oprah Winfrey

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XIV
LISTA DE SÍMBOLOS	XVI
RESUMO	1
SUMMARY	3
1 INTRODUÇÃO	5
2 REVISÃO DE LITERATURA	8
2.1 Mandioca (<i>Manihot esculenta</i> Crantz)	8
2.2 Amido	9
2.2.1 Estrutura do amido	13
2.2.2 Poder de inchamento e solubilidade	21
2.2.3 Propriedades de pasta	23
2.2.4 Propriedades térmicas	26
2.3 Amido modificado	27
2.3.1 Fosfatação	29
2.4 Emulsão	32
3 MATERIAL E MÉTODOS	37
3.1 MATERIAL	37
3.2 MÉTODOS	37
3.2.1 Caracterização dos amidos de mandioca nativo e milho comercial	37
3.2.1.1 Composição físico-química	37
3.2.1.2 Caracterização morfológica, estrutural e física dos amidos de mandioca nativo e milho comercial	40
3.2.2 Modificação do amido de mandioca	45
3.2.3 Caracterização dos amidos modificados	46
3.2.3.1 Grau de substituição (DS)	46
3.2.4 Preparo da maionese	47
3.2.4.1 Formulação	47
3.2.4.2 Procedimento	48

3.2.5 Caracterização da maionese.....	48
3.2.5.1 Potencial hidrogeniônico (pH)	49
3.2.5.2 Acidez titulável.....	49
3.2.5.3 Textura.....	49
3.2.5.4 Estabilidade da emulsão	50
3.2.5.5 Microscopia óptica	50
3.2.6 Análise sensorial	50
3.2.7 Análise estatística dos dados.....	51
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1 Caracterização dos amidos de mandioca nativo e milho comercial.....	53
4.1.1 Composição físico-química	53
4.1.2 Caracterização morfológica, estrutural e física dos amidos de mandioca nativo e milho comercial	55
4.1.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e tamanho e distribuição dos grânulos	55
4.1.2.2 Amilose aparente	58
4.1.2.3 Difração de raios- X e cristalinidade relativa.....	59
4.1.2.4 Poder de inchamento e solubilidade.....	61
4.1.2.5 Propriedades de pasta.....	61
4.1.2.6 Propriedades térmicas	63
4.2 Caracterização dos amidos modificados	66
4.2.1 Fósforo e grau de substituição (DS)	66
4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e distribuição de tamanho dos grânulos.....	68
4.2.3 Amilose aparente	74
4.2.4 Difração de raios- X e cristalinidade relativa	75
4.2.5 Poder de inchamento e solubilidade	76
4.2.6 Propriedades de pasta	78
4.2.7 Propriedades térmicas	82
4.3 Caracterização da maionese	87
4.3.1 Potencial hidrogeniônico (pH) e acidez titulável.....	87
4.3.2 Textura	89
4.3.3 Estabilidade da emulsão	91

4.3.4 Microscopia óptica.....	92
4.3.5 Análise sensorial	94
5 CONCLUSÕES	97
6 REFERÊNCIAS	99

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1. Variação do tamanho e forma dos grânulos de amidos de diferentes fontes botânicas.	20
Tabela 2. Parâmetros do Rápido Visco Analisador (RVA) utilizados para determinação das propriedades de pasta dos amidos.	44
Tabela 3. Quantidade de fosfato de sódio utilizado para cada dose.	45
Tabela 4. Formulação orientativa de maionese com 30 % de óleo.	47
Tabela 5. Delineamento do teste sensorial de aceitação.	51
Tabela 6. Composição físico-química dos amidos de mandioca nativo e milho comercial.	54
Tabela 7. Diâmetro médio dos grânulos dos amidos de mandioca nativo e milho comercial.	57
Tabela 8. Teor de amilose aparente presente nos amidos de mandioca nativo e milho comercial.	58
Tabela 9. Cristalinidade relativa dos amidos de mandioca nativo e milho comercial.	60
Tabela 10. Poder de inchamento e solubilidade dos grânulos dos amidos de mandioca nativo e milho comercial a 95 °C.	61
Tabela 11. Propriedades de pasta dos amidos de mandioca nativo e milho comercial determinadas em Rápido Visco Analisador.	62
Tabela 12. Propriedades de gelatinização dos amidos de mandioca nativo e milho comercial.	64
Tabela 13. Propriedades de retrogradação dos amidos de mandioca nativo e milho comercial.	65
Tabela 14. Potencial hidrogeniônico (pH) das maioneses com 0, 7 e 14 dias de estocagem.	88
Tabela 15. Acidez titulável (% de ácido láctico) das maioneses com 0, 7 e 14 dias de estocagem.	88
Tabela 16. Firmeza das maioneses com 0, 7 e 14 dias de estocagem.	90
Tabela 17. Resultados da avaliação sensorial das maioneses com 14 dias de estocagem. .	95

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Produção de amido de mandioca por estados brasileiros em 2013.....	11
Figura 2. Fluxograma do processo industrial de extração do amido de mandioca.....	12
Figura 3. Estrutura molecular da amilose.....	14
Figura 4. Estrutura molecular da amilopectina.....	14
Figura 5. Estrutura das cadeias A, B e C da amilopectina.....	15
Figura 6. Representação esquemática da estrutura do grânulo de amido.....	16
Figura 7. Visualização geral da estrutura do grânulo de amido.	18
Figura 8. Variação do tamanho e forma dos grânulos de amidos de diferentes fontes botânicas: (a) milho; (b) mandioca; (c) ahipa; (d) açafrão; (e) araruta; (f) batata-doce; (g) batata; (h) biri; (i) mandioquinha-salsa.	21
Figura 9. A) Fosfato de amido monosubstituído; B) Fosfato de amido disubstituído.....	30
Figura 10. Síntese de fosfatos de amido por esterificação do amido com fosfatos de sódio primário e secundário.	31
Figura 11. Ilustração dos tipos de emulsão. A) Óleo em água; B) Água em óleo.....	33
Figura 12. Difractograma de raios- X. Seção hachurada corresponde a área amorfa e a seção entre o limite superior da seção hachurada e o gráfico corresponde a área cristalina.	42
Figura 13. Aspecto geral dos grânulos de amido obtidos por microscopia eletrônica de varredura. A= amido de mandioca (aumento 2500x); B= amido de milho comercial (aumento 2000x).....	56
Figura 14. Distribuição de tamanho dos grânulos (diâmetro volumétrico em micrômetro). A= amido de mandioca; B= amido de milho comercial.....	56
Figura 15. Difractogramas de raios-X dos amidos de mandioca nativo e milho comercial.	60
Figura 16. Efeito das concentrações de fosfato sobre o teor de fósforo dos amidos modificados. **p<0,01 pelo teste F.	67
Figura 17. Efeito das concentrações de fosfato sobre o grau de substituição (DS) dos amidos modificados. **p<0,01 pelo teste F.	67
Figura 18. Efeito das concentrações de fosfato sobre o aspecto geral dos amidos modificados obtidos por microscopia eletrônica de varredura. A= 0 milimol de fosfato g ⁻¹	

de amido; B= 0,88 milimol de fosfato g⁻¹ de amido; C= 1,42 milimol de fosfato g⁻¹ de amido; D= 2,63 milimol de fosfato g⁻¹ de amido; E= 5,20 milimol de fosfato g⁻¹ de amido; F= 7,80 milimol de fosfato g⁻¹ de amido; G= 10,10 milimol de fosfato g⁻¹ de amido. Aumento de 2500x. 70

Figura 19. Efeito das concentrações de fosfato sobre a distribuição de tamanho dos grânulos (diâmetro volumétrico em micrômetro). A= 0 milimol de fosfato g⁻¹ de amido; B= 0,88 milimol de fosfato g⁻¹ de amido; C= 1,42 milimol de fosfato g⁻¹ de amido; D= 2,63 milimol de fosfato g⁻¹ de amido. 71

Figura 20. Efeito das concentrações de fosfato sobre a distribuição de tamanho dos grânulos (diâmetro volumétrico em micrômetro). E= 5,20 milimol de fosfato g⁻¹ de amido; F= 7,80 milimol de fosfato g⁻¹ de amido; G= 10,10 milimol de fosfato g⁻¹ de amido. 72

Figura 21. Efeito das concentrações de fosfato sobre o diâmetro médio dos amidos modificados. **p<0,01 pelo teste F. 73

Figura 22. Efeito das concentrações de fosfato sobre o teor de amilose aparente dos amidos modificados. **p<0,01 pelo teste F. 74

Figura 23. Efeito das concentrações de fosfato sobre a difração de raios-X dos amidos modificados. A= 0 milimol de fosfato g⁻¹ de amido; B= 0,88 milimol de fosfato g⁻¹ de amido; C= 1,42 milimol de fosfato g⁻¹ de amido; D= 2,63 milimol de fosfato g⁻¹ de amido; E= 5,20 milimol de fosfato g⁻¹ de amido; F= 7,80 milimol de fosfato g⁻¹ de amido; G= 10,10 milimol de fosfato g⁻¹ de amido. 75

Figura 24. Efeito das concentrações de fosfato sobre a cristalinidade dos amidos modificados. **p<0,01 pelo teste F. 76

Figura 25. Efeito das concentrações de fosfato sobre o poder de inchamento dos amidos modificados. **p<0,01 pelo teste F. 77

Figura 26. Efeito das concentrações de fosfato sobre a solubilidade dos amidos modificados. **p<0,01 pelo teste F. 77

Figura 27. Efeito das concentrações de fosfato sobre as propriedades de pasta dos amidos modificados. A= Viscosidade inicial a 25 °C (RVU); B= Pico de viscosidade (RVU); C= Quebra de viscosidade (RVU). **p<0,01 pelo teste F. 79

Figura 28. Efeito das concentrações de fosfato sobre as propriedades de pasta dos amidos modificados. D= Viscosidade final (RVU); E= Tendência à retrogradação (RVU). **p<0,01 pelo teste F. 80

Figura 29. Efeito das concentrações de fosfato sobre a gelatinização dos amidos

modificados. A= To- Temperatura Inicial; B= TP- Temperatura de pico; C= TF- Temperatura final. **p<0,01 pelo teste F.	83
Figura 30. Efeito das concentrações de fosfato sobre a gelatinização dos amidos modificados. D= ΔT - Faixa de temperatura; E= ΔH - Variação de entalpia. *p<0,05 e **p<0,01 pelo teste F.....	84
Figura 31. Efeito das concentrações de fosfato sobre a retrogradação dos amidos modificados. A= To- Temperatura Inicial; B= Tp- Temperatura de pico; C= Tf- Temperatura final. **p<0,01 pelo teste F.	85
Figura 32. Efeito das concentrações de fosfato sobre a retrogradação dos amidos modificados. D= ΔT - Faixa de temperatura; E= ΔH - Variação de entalpia; F= Retrogradação. **p<0,01 pelo teste F.	86
Figura 33. Estabilidade da emulsão das maioneses com 0, 7 e 14 dias de estocagem. P= maionese preparada com amido de milho comercial; T1= maionese preparada com amido de mandioca nativo; T2= maionese preparada com amido de mandioca fosfatado com 0,88 milimol de fosfato g ⁻¹ amido; T3= maionese preparada com amido de mandioca fosfatado com 1,42 milimol de fosfato g ⁻¹ amido.	92
Figura 34. Microfotografias da maionese P (preparada com amido de milho comercial) com 14 dias de estocagem. Aumento de 40x.....	92
Figura 35. Microfotografias da maionese T1 (preparada com amido de mandioca nativo) com 14 dias de estocagem. Aumento de 40x.....	93
Figura 36. Microfotografias da maionese T2 (preparada com amido de mandioca fosfatado com 0,88 milimol de fosfato g ⁻¹ amido) com 14 dias de estocagem. Aumento de 40x.....	93
Figura 37. Microfotografias da maionese T3 (preparada com amido de mandioca fosfatado com 1,42 milimol de fosfato g ⁻¹ amido) com 14 dias de estocagem. Aumento de 40x.....	93
Figura 38. Distribuição dos resultados em relação à intenção de compra das maioneses..	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A/O: Água em óleo

AOAC: *Association of Official Analytical Chemists*

ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária

b.u.: Base úmida

CAAE: Certificado de Apresentação para Apreciação Ética

CERAT: Centro de Raízes e Amidos Tropicais

cP: *centipoise*

D (4,3): Diâmetro médio volumétrico

DMS: Diferença mínima significativa

DS: Grau de substituição

DSC: Calorimetria Diferencial de Varredura

EDTA: Ácido etilenodiamino tetra-acético

ESALQ: Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”

FAO: *Food and Agriculture Organization*

FCA: Faculdade de Ciências Agronômicas

FDA: *Food and Drug Administration*

IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ISO: *International Association for Standardization*

m/m: Relação massa/massa

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

m/v: Relação massa/volume

N: Newton

O/A: Óleo em água

P: maionese preparada com amido de milho comercial

pH: Potencial hidrogeniônico

R: Retrogradação

RVA: Rápido Visco Analisador

RVU: *Rapid Visco Units*

SEAB: Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento

T1: maionese preparada com amido de mandioca nativo

T2: maionese preparada com amido de mandioca fosfatado com 0,88 milimol de fosfato g⁻¹ amido

T3: maionese preparada com amido de mandioca fosfatado com 1,42 milimol de fosfato g⁻¹ amido

UNESP: Universidade Estadual Paulista

USP: Universidade de São Paulo

v/v: Relação volume/volume

LISTA DE SÍMBOLOS

a_w : Atividade de água

2θ : Ângulo de Bragg

T_o : Temperatura inicial

T_p : Temperatura de pico

T_f : Temperatura final

ΔT : Faixa de temperatura

ΔH : Variação de entalpia

ΔH_{gel} : Variação de entalpia de gelatinização

ΔH_{ret} : Variação de entalpia de retrogradação

RESUMO

No presente trabalho, objetivou-se avaliar os efeitos de parâmetros variáveis na fosfatação do amido nativo de mandioca sobre as propriedades físicas dos amidos modificados e avaliar o uso do amido fosfatado na produção de emulsão tipo maionese. O amido de mandioca nativo e o amido de milho comercial foram analisados quanto à composição físico-química, amilose aparente, difração por raios-X e cristalinidade relativa, morfologia geral, tamanho e distribuição dos grânulos, poder de inchamento e solubilidade, propriedades de pasta e térmicas. O amido de mandioca nativo foi fosfatado pela mistura de fosfato de sódio monobásico anidro (NaH_2PO_4) e fosfato de sódio dibásico anidro (Na_2HPO_4) totalizando sete tratamentos com diferentes quantidades em mol de fosfato. Todas as análises realizadas nos amidos de mandioca nativo e no amido de milho comercial foram também realizadas nos amidos fosfatados de mandioca, com exceção da composição físico-química. Além dessas análises, os amidos fosfatados foram analisados quanto ao teor de fósforo e grau de substituição (DS). Foram realizados testes de aplicação do amido de milho comercial (P), amido nativo de mandioca (T1) e dos amidos de mandioca fosfatados (T2 e T3) em maioneses com 30 % (m/m) de óleo. As maioneses foram submetidas às análises de pH, acidez titulável, textura, estabilidade da emulsão, microscopia óptica e análise sensorial. Nos amidos de mandioca nativo e milho comercial foram observadas diferenças significativas tanto na composição físico-química,

quanto na caracterização morfológica, estrutural e física. Nos amidos modificados houve aumento nos teores de fósforo e no DS com o aumento das concentrações de fosfato, sendo que nas maiores concentrações testadas os valores finais ultrapassaram o permitido pela legislação. O aumento das concentrações ocasionou aumento aproximado de 4 vezes no diâmetro médio e menor uniformidade dos grânulos, intensificando-se a partir da quinta concentração, ou seja, 5,20 milimol de fosfato g⁻¹ de amido. No primeiro tratamento, ou quantidade em mol de fosfato igual a 0, o teor de amilose aparente era de 23,21 %, mas na maior concentração de fosfato esse valor teve uma diminuição aproximada de 12 vezes. A fosfatação provocou o rompimento das ligações de hidrogênio das duplas hélices de amilopectina, responsáveis pela formação dos cristais, reduzindo a cristalinidade relativa. O poder de inchamento e a solubilidade do amido aumentaram com o aumento das concentrações, assim como a viscosidade inicial a 25 °C. Houve redução nos picos, na quebra, na viscosidade final e na tendência à retrogradação. A adição de fosfato também reduziu as temperaturas de gelatinização e a variação da entalpia (ΔH_{gel}), enquanto a porcentagem de retrogradação aumentou até a concentração estimada de 3,96 milimol de fosfato g⁻¹ de amido, diminuindo com as próximas concentrações. As maioneses testadas com o amido de milho comercial (P), amido de mandioca nativo (T1) e amidos de mandioca fosfatados com teores de fósforo aceitáveis pela legislação para uso em alimentos (T2 e T3) apresentaram resultados de pH, acidez titulável e estabilidade da emulsão dentro do esperado. O amido de mandioca modificado T2 mostrou-se mais estável frente às forças mecânicas em relação aos demais amidos. O aumento das concentrações de fosfato reduziu a firmeza das maioneses, no entanto, todas foram bem aceitas na avaliação sensorial em todos os atributos, inclusive em relação à textura e à intenção de compra. O amido de mandioca fosfatado, obtido no presente trabalho, pode ser utilizado como substituinte do amido de milho comercial na produção de maionese, sendo o tratamento T2 (0,88 milimol de fosfato g⁻¹ de amido) o mais recomendado.

Palavras-chave: *Manihot esculenta* Crantz, amido fosfatado, maionese, viscosidade, qualidade.

CHEMICAL MODIFICATION OF CASSAVA STARCH AND APPLICATION IN EMULSION. Botucatu, 2016. 117 f.

Dissertação (Mestrado em Agronomia/ Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista.

Author: MARÍLIA SBRAGIA DEL BEM

Adviser: MAGALI LEONEL

SUMMARY

This study aimed to evaluate the effects of the variable parameters of chemical modification of on the phosphating of cassava starch and the influence of this modification on the physical properties of the starch, as well as studying the application of the phosphate cassava starch in mayonnaise. The cassava starch and commercial corn starch were analyzed for physical-chemical composition, apparent amylose, diffraction X-rays, relative crystallinity, general morphology, size and distribution of the granules, swelling power and solubility, paste and thermal properties. Native cassava starch was phosphated by the mixture of anhydrous sodium monobasic phosphate (NaH_2PO_4) and anhydrous dibasic sodium phosphate (Na_2HPO_4), with a total of seven treatments with different amounts of mol phosphate. All analyzes performed on starches of cassava and commercial corn starches were also carried out in phosphate starch cassava, except for the physical and chemical composition. In addition to these analyzes, the phosphate starches were analyzed for phosphorus content and degree of substitution (DS). Tests of application

were conducted with commercial corn starch (P), native cassava starch (T1) and phosphate cassava starches (T2 and T3) on mayonnaise with 30 % (w/w) of oil. The mayonnaises were analyzed for pH, titratable acidity, texture, emulsion stability, optical microscopy and sensory analysis. Significant differences in the physical and chemical composition as well as the morphological, structural and physical characteristics were observed between the starches of cassava and maize. The analysis of modified cassava starches showed that there was increase in phosphorus content and degree of substitution with increasing phosphate doses used, whereas in conditions of higher concentrations tested the final values of phosphorus in starches were greater than allowed by legislation. Increased concentrations led to an increase in about four times the average diameter of the starch granules and promoted a lower uniformity of the granules, intensifying from the fifth concentration or phosphate or 5.20 millimoles g^{-1} of starch. In the first treatment, or quantity in moles of phosphate 0, the apparent amylose content was 23.21 %, but in higher phosphate concentration, this value had an approximate decrease of twelve times. The phosphating caused the rupture of hydrogen bonds of amylopectin double helices, responsible for the formation of crystals, reducing the relative crystallinity. The swelling power of the starch and solubility increased with the increasing concentrations, and the initial viscosity at 25 °C (cold viscosity). There was a reduction in the peaks, breakdown, final viscosity and retrogradation tendency. The addition of phosphate also reduced gelatinisation temperatures and the variation of enthalpy (ΔH_{gel}), while the percentage of retrogradation increased up to an estimated concentration of 3.96 millimoles phosphate g^{-1} of starch, decreasing with higher concentrations. The mayonnaise tested with commercial corn starch (P), starch native tapioca (T1) and phosphate cassava starch with phosphorus levels acceptable by law for food use (T2 and T3) showed pH results, titratable acidity and stability the emulsion as expected. The cassava modified starch T2 was more stable compared to the mechanical forces than the other starches. The increase in phosphate concentrations reduced the firmness of mayonnaise, however, all were well accepted in the sensory evaluation in all attributes, including with respect to texture and purchase intent. The tapioca starch phosphate obtained in the present study may be used as the substituent of commercial corn starch in the production of mayonnaise and the treatment T2 (0.88 millimoles phosphate g^{-1} of starch) as recommended.

Keywords: *Manihot esculenta* Crantz, phosphated starch, mayonnaise, viscosity, quality.

1 INTRODUÇÃO

O amido é a principal substância de reserva de carboidratos nas plantas e fornece de 70 a 80 % das calorias consumidas pelo homem (CEREDA et al., 2001). É composto principalmente por amilose e amilopectina, cujas proporções dependem fortemente de sua origem botânica. Estas moléculas estão associadas em paralelo, resultando em regiões cristalinas e micelares, responsáveis por alterar significativamente a funcionalidade do amido. As propriedades de pasta e as propriedades térmicas do amido podem determinar a sua funcionalidade e sua utilidade específica na indústria (BILIADERIS, 1991; FRANCO; CABRAL; TAVARES, 2002).

A escolha do amido para as aplicações industriais é feita considerando a sua disponibilidade e também as suas características físico-químicas, que variam dependendo da origem. Devido a isto, cada amido natural ou nativo é considerado único (MATSUGUMA et al., 2009).

A mandioca é uma das mais tradicionais culturas agrícolas brasileiras, sendo cultivada em praticamente todo o território nacional. Segundo dados da *Food and Agriculture Organization* (FAO, 2014), o Brasil é o quarto maior produtor mundial, atrás da Nigéria, Tailândia e Indonésia. Na safra de 2014 foram colhidas 23.439.614 t de raízes numa área de 1.592.091 ha, com uma produtividade média de 14.723 t ha⁻¹ (IBGE, 2014), bem abaixo do potencial produtivo, que pode chegar até 60 t

ha⁻¹ (COCK, 1990).

O amido de mandioca possui sabor agradável, alta claridade de pasta e apresenta características físico-químicas de grande interesse industrial, podendo ser empregado como ingrediente/insumo na indústria de alimentos, embalagem, cola, mineração, têxtil, farmacêutica, madeireira e de papel (DEMIATE; CEREDA, 2000). Na indústria alimentícia é normalmente utilizado como agente de textura, conferindo consistência ao produto final.

Nos últimos anos, tem se verificado o esforço de pesquisadores em encontrar novas fontes de amido nativos não convencionais, com propriedades específicas, principalmente para resistir a tratamentos industriais severos que deterioram a estrutura do gel de amido, como: temperaturas altas (hidrólise do gel de amido e diminuição da viscosidade), baixas temperaturas (que ocasionam a sinérese do produto), condições de alta acidez (desnaturação da estrutura do gel de amido) e fortes tensões mecânicas (corte, homogeneização, etc.). No entanto, apesar do amido nativo ser um bom estabilizador de textura e regulador em sistemas alimentícios, possui limitações como a baixa resistência e decomposição térmicas e a alta tendência à retrogradação, o que limita seu uso para algumas aplicações industriais (HERMANSSON; SVEGMARK, 1996).

Segundo Batista, Silva e Liberato (2010) modificações químicas são frequentemente realizadas nos amidos para alterar suas propriedades naturais a fim de que eles possam ser utilizados em aplicações alimentícias ou industriais. A modificação química do amido de uma determinada espécie pode ser utilizada para melhorar suas propriedades funcionais, e deste modo, estabilizar os grânulos diante de processos como aquecimento severo, corte, congelamento e descongelamento ou estocagem. Muitos amidos de mandioca modificados são estáveis quando submetidos a sistemas com aquecimento elevado e a ciclos de congelamento/ descongelamento, podendo aumentar sua aplicação e sua valorização.

Amidos modificados por fosfatação são produzidos para superar deficiências que limitam a utilização de amidos nativos em aplicações alimentares e não-alimentares. Preparados por meio de métodos químicos, esses amidos modificados conferem pastas transparentes de elevada consistência, alta solubilidade e elevado poder de inchamento (HAMILTON; PASCHALL, 1967).

Em sistemas alimentícios, os amidos fosfatados são bons estabilizadores de emulsão, relativamente claros e utilizados como substitutos de gordura,

além disso, adquirem boa estabilidade em baixas temperaturas, possibilitando seu uso em produtos congelados. As propriedades dos amidos fosfatados são dependentes do grau de substituição, tipo de amido, tempo e temperatura de reação (STAHL et al., 2007; SANTOS, 2012).

A maionese é um dos molhos mais antigos e amplamente utilizados no mundo, sendo o seu consumo, juntamente com o de outros produtos alimentícios industrializados, crescente nos últimos anos (SALGADO et al., 2006). Pensando nisso, as indústrias têm buscado identificar e atender os anseios dos consumidores em relação a seus produtos, pois só assim podem atender a um mercado cada vez mais competitivo.

Em maionese, os amidos são utilizados como substitutos de gordura, conferindo textura, corpo e consistência. Para obter essas características, o amido precisa ser resistente ao pH/acidez e às forças mecânicas (cisalhamento), portanto, o amido de mandioca em sua forma nativa não é adequado ao processo de fabricação da maionese (FRANCO, 2011). Além disso, amidos modificados são comumente utilizados como substitutos de gordura pelo seu baixo custo, por ser insípido, e por proporcionar textura cremosa ao produto final. De acordo com Cheung et al. (2002) e Mun et al. (2009), os amidos modificados também são utilizados como agente espessante para evitar a separação de fases durante o armazenamento do produto.

Frente ao exposto, este trabalho teve como objetivo avaliar os efeitos de parâmetros variáveis na fosfatação do amido nativo de mandioca sobre as propriedades físicas dos amidos modificados e avaliar o uso do amido fosfatado na produção de emulsão tipo maionese.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Mandioca (*Manihot esculenta* Crantz)

Originária da América do Sul, a mandioca (*Manihot esculenta* Crantz), planta da família *Euphorbiacea*, é amplamente cultivada em regiões tropicais e subtropicais da Ásia, África e América Latina. É uma cultura importante em nível mundial devido a sua boa adaptabilidade a diversos ambientes, rusticidade e baixa exigência de fertilidade do solo (ALVES, 2002), o que a torna a terceira maior fonte de alimento nas regiões tropicais, após o arroz e o milho (FAO, 2014).

Suas raízes têm produção dirigida tanto para consumo direto como para a indústria de transformação, onde é utilizada na produção de diversos produtos como farinha de mesa comum, farinha d'água, farinha seca, goma de tapioca, polvilho doce e azedo, mandioca congelada, minimamente processada, *chips*, entre outros (CARDOSO et al., 2001).

Diferentemente de outras culturas, o cultivo da mandioca está presente em todos os estados brasileiros. Sua adaptabilidade às diversas condições edafoclimáticas do país garante à cultura da mandioca o sucesso de sua exploração. Entretanto, segundo pesquisas, os melhores resultados são obtidos nas regiões de climas mais quentes. A concentração ocorre nos estados do Nordeste, cuja região apresenta cerca

de 25 % da produção nacional e, assim como na África, no Nordeste e no Norte do Brasil a mandioca também representa a principal fonte energética para um grande contingente populacional (SEAB, 2012).

O Estado do Pará é o maior produtor nacional de mandioca, com 4.797.542 t, seguido do Paraná, com 4.075.605 t, da Bahia, com 2.087.523 t, do Maranhão, com 1.631.860 t, de São Paulo, com 1.308.286 t, e do Rio Grande do Sul, que na safra de 2014 produziu 1.190.523 t (IBGE, 2014).

A parte mais importante da planta é a raiz, rica em fécula, utilizada tanto na alimentação humana e animal, quanto como matéria-prima para diversas indústrias. A mandioca classificada como de mesa na sua maioria é comercializada *in natura*, mas a comercialização da mandioca pré-cozida e congelada está aumentando. A mandioca classificada para indústria tem uma variedade de usos, dos quais a farinha e a fécula são as mais importantes (CARDOSO et al., 2006).

A utilização da mandioca na indústria vem crescendo, principalmente, devido ao amido, que pode ser utilizado nas indústrias alimentícias como glicose, maltose, substitutos de gordura, dextrinas, como também nas indústrias têxtil, farmacêutica, papel e celulose, calçados, tintas, petrolífera e para a produção de álcool como combustível, e também para adição em bebidas e perfumarias (SAMPAIO; FERREIRA FILHO; ALMEIDA, 1994). São nesses mercados que ocorrem a maior agregação de valor e se encontram as maiores perspectivas para o desenvolvimento da atividade mandioqueira (CARDOSO; LEAL, 1999).

De acordo com Albuquerque et al. (1993) as raízes de mandioca apresentam em média 68,2 % de umidade, 30 % de amido, 2 % de cinzas, 1,3 % de proteínas, 0,2 % de lipídeos e 0,3 % de fibras. Elas são, portanto, essencialmente energéticas, com elevados teores de carboidratos, principalmente polissacarídeos.

2.2 Amido

O amido é um polímero natural de elevada massa molecular, produto final do processo fotossintético e reserva de carbono das plantas. Sua formação ocorre devido a combinação de atividades de algumas enzimas, tanto nas organelas fotossintéticas ativas, onde o amido é reserva temporária, quanto nos amiloplastos de órgãos de reserva (CEREDA et al., 2001). A deposição dos grânulos de amido nos

amiloplastos decorre da transformação de sacarose, glicose e maltose em amilose e amilopectina. A biossíntese do amido ocorre no interior dos cloroplastos e amiloplastos onde estão localizadas enzimas que catalisam a síntese de polímeros, utilizando como material básico a glicose produzida na fotossíntese (GALLIARD; BOWLER, 1987).

O amido encontra-se na forma de grânulos insolúveis em água fria de tamanhos e formatos variados dependendo da fonte botânica. Esses grânulos são encontrados principalmente nas sementes, raízes e tubérculos, mas também podem estar presentes nos caules, folhas e frutos, os quais mantêm o amido armazenado para ser consumido na germinação e desenvolvimento de uma nova planta. Cereais, leguminosas, tubérculos, raízes e alguns frutos apresentam quantidades de amido que variam de 30 a 85 % em base seca (WHISTLER; DANIEL, 1984; ZOBEL; STEPHEN, 2006; JANE, 2009; PÉREZ; BALDWIN; GALLANT, 2009; PÉREZ; BERTOFT, 2010).

O fato de apresentar-se na forma de grânulos insolúveis em água fria e de ser facilmente extraível torna-o único na natureza, com ampla possibilidade de utilização na dieta humana, na indústria alimentícia ou de outros segmentos. Os amidos de milho, batata, trigo e mandioca são os mais utilizados na indústria de alimentos como espessantes, estabilizadores de coloides, agentes gelificantes e de volume, adesivos, retentores de umidade, texturizantes e substitutos de gorduras. Amidos e produtos derivados de amido são também importantes em indústrias como as de papel e têxtil. Suas características químicas e físicas exclusivas os diferenciam de todos os outros carboidratos (THOMAS; ATWELL, 1999; SINGH et al., 2003; LAJOLO; MENEZES, 2006).

O amido representa um importante componente de grande número de produtos agrícolas como cereais (milho, trigo, arroz), onde o teor de polissacarídeo vai de 30 a 80 %; leguminosas (feijão, ervilha) com 25 a 50 %; tuberosas (batata, mandioca) com 60 a 90 % em base seca, bem como de algumas frutas tropicais como bananas, que, quando verdes, podem conter acima de 70 % em base seca (NÚÑEZ-SANTIAGO; BELLO-PÉREZ; TECANTE, 2004).

Os grânulos de amido também contêm umidade, lipídios, proteínas e minerais (KEARSLEY; DZIEDZIC, 1995). As proteínas e cinzas aparecem em pequena quantidade em amidos de tubérculos e não chegam a alterar as propriedades funcionais (HOOVER, 2001).

As indústrias de amido de mandioca no Brasil estão concentradas no Paraná, Mato Grosso do Sul, São Paulo e Santa Catarina. A Figura 1 mostra a produção

em toneladas do amido de mandioca por estados em 2013.

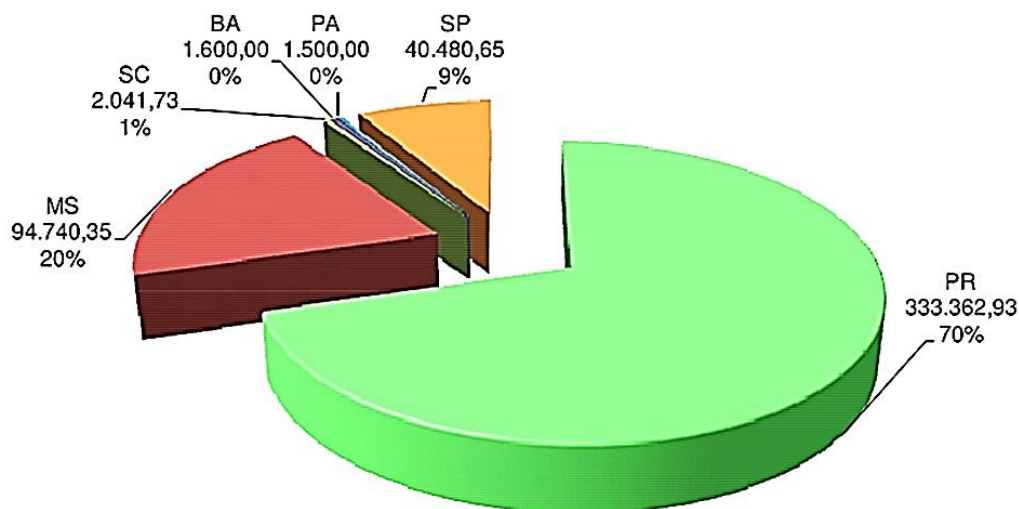


Figura 1. Produção de amido de mandioca por estados brasileiros em 2013.

Fonte: ABAM (2014).

A produção brasileira de amido vem apresentando um significativo aumento nos últimos anos, destinando-se basicamente ao mercado interno e apenas uma reduzida parcela, cerca de 2 %, sendo comercializada com outros países. Com o aquecimento da economia brasileira a demanda pela fécula *in natura* e pelos produtos modificados apresentam crescimento contínuo, o que é comprovado pelo volume produzido que passou de 170 mil toneladas em 1990 para 517 mil toneladas em 2011. Do volume total de amido de mandioca produzido no Brasil, cerca de 20 a 30 % é modificado por meio de química fina em produtos de maior valor agregado. Os produtos modificados também são consumidos em sua grande maioria pelo mercado interno (SEAB, 2012).

O amido da raiz de mandioca é facilmente extraído, já que contém pequenas quantidades de proteínas, gorduras e outros componentes. Dessa forma, o processo de extração é simples e o amido obtido é puro e muito branco. O conteúdo de lipídeos no amido de mandioca é pequeno ($< 0,1\%$); com isso, o amido e seus derivados não apresentam sabor e aroma de cereais, o que é desejável para muitos produtos alimentícios. Na indústria alimentícia, principalmente no setor frigorífico, é importante substituto para o amido de milho (DEMIATE et al., 2005).

O processo industrial de extração do amido de mandioca utilizado no Brasil está descrito na Figura 2. Resumidamente, as raízes frescas da mandioca são lavadas, descascadas e raladas para separar o amido da polpa. A fração de amido separada

é então concentrada e levada para a secagem. A extração de amido ao nível de laboratório, em princípio, se assemelha com a escala industrial. O amido extraído fresco pode ser alternativamente armazenado em solução de metabissulfito de sódio, que inibe o crescimento microbiano (JYOTHI et al., 2007).

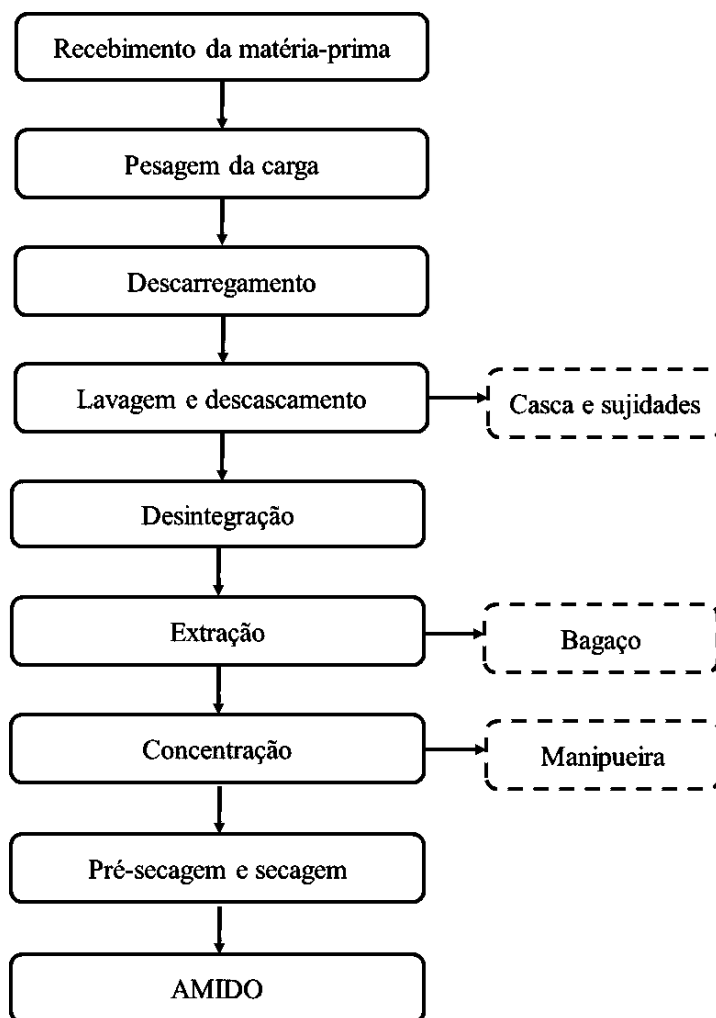


Figura 2. Fluxograma do processo industrial de extração do amido de mandioca. Fonte: Santos (2012).

O amido extraído das raízes de mandioca apresenta grande variação na composição química, com composição média de 0,03-0,29 % de cinzas, 0,06-0,75 % de proteínas, 0,01-1,2 % de lipídeos, 0,0029-0,0095 % de fósforo e 0,11-1,9 % de fibras (ZHU, 2015). Os ácidos graxos encontrados nos grânulos de amido são principalmente o palmítico, oleico, linoleico e linolênico (LEHRMAN, 1932). Comparado com amidos de cereais, o amido de mandioca contém menor quantidade de lipídios. O fósforo encontrado

nos amidos está, principalmente, sob a forma de fosfato monoéster (0,0065 %) (KASEMSUWAN; JANE, 1996).

2.2.1 Estrutura do amido

Estruturalmente, o amido consiste unicamente de resíduos de α -D-glicose, unidos por ligações glicosídicas, sendo considerado um homopolissacarídeo composto por dois tipos de α -glucanas, amilose e amilopectina, as quais representam 98-99 % do seu peso. A proporção de amilose e amilopectina é de 1:3 para a maioria dos amidos, podendo variar de acordo com a fonte botânica, variedade de uma mesma espécie e de acordo com o grau de maturação (BULÉON et al., 1998; TESTER; KARKALAS; QI, 2004).

A amilose, cuja estrutura química está representada na Figura 3, é um polímero primariamente linear, formada por unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas α -1,4, com poucas ligações α -1,6 (0,1-2,2 %). Possui grau de polimerização de 500 até mais de 6.000 unidades de glicose, na forma helicoidal, com átomos de hidrogênio no interior da hélice, tornando-a hidrofóbica e permitindo a formação de complexos com ácidos graxos livres, álcoois e iodo. A complexação com iodo é muito utilizada para caracterização do amido pela coloração azul formada. Teores de amilose entre 15 % e 35 % são comuns na maioria dos amidos encontrados em grãos, entretanto, alguns cereais denominados cerosos apresentam teor muito reduzido de amilose, podendo chegar a zero. Existem, por exemplo, variedades com altos níveis de amilose, chegando até a 70 % em milho (BERTOFT, 2004; JANE, 2004; VANDEPUTTE; DELCOUR, 2004; DENARDIN; SILVA, 2009; PÉREZ; BERTOFT, 2010). Uma característica relevante da amilose é sua habilidade de formar gel depois do grânulo de amido ter sido cozido, isto é, gelatinizado (VIEIRA, 2004).

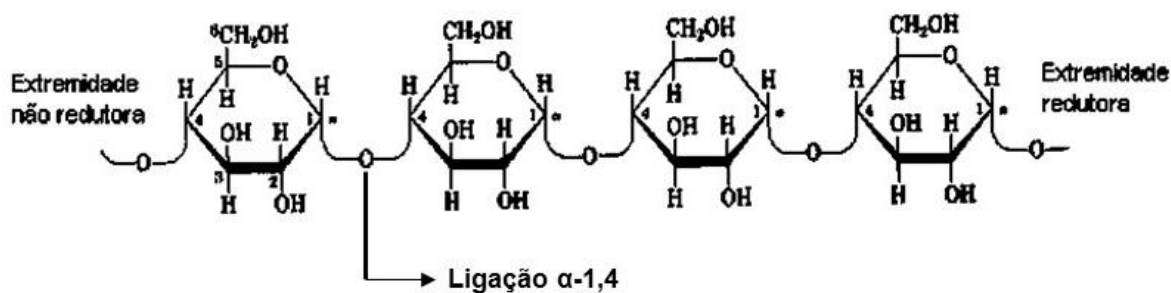


Figura 3. Estrutura molecular da amilose.

Fonte: Thomas e Atwell (1999).

A amilopectina, por sua vez (Figura 4), é uma molécula altamente ramificada, composta por unidades de D-glicose ligadas em α -1,4 e com 5 a 6 % de ligações α -1,6 nos pontos de ramificações, sendo esta última, responsável pela ramificação da molécula. Esta macromolécula tem elevada massa molecular, com grau de polimerização que varia de 4.700 a 12.800 unidades de glicose, sendo que as cadeias individuais variam de 10 a 100 (BULÉON et al., 1998; JANE, 2004; VANDEPUTTE; DELCOUR, 2004). O teor de amilopectina no amido varia de 30 a 99 % e, tanto estruturalmente quanto tecnologicamente, é o componente mais importante já que, sozinho, é capaz de formar o grânulo de amido (LAJOLO; MENEZES, 2006). A amilopectina é o principal componente molecular do amido de mandioca.

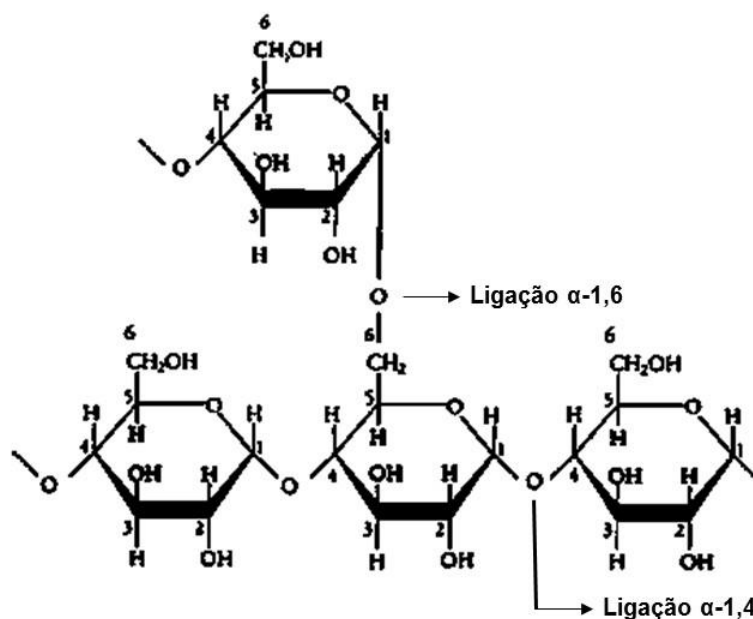


Figura 4. Estrutura molecular da amilopectina.

Fonte: Thomas e Atwell (1999).

A organização das cadeias de amilopectina é baseada na identificação das cadeias A, B e C (Figura 5). As cadeias A são ligadas nas outras (B ou C) pelo grupo terminal redutor por ligações α -1,6, mas delas não saem ramificações. As cadeias B são ligadas em outra cadeia B ou C, mas delas ramificam outras cadeias A ou B. Cada molécula de amilopectina tem apenas uma cadeia C, que possui o único grupo terminal redutor da molécula (VANDEPUTTE; DELCOUR, 2004; DENARDIN; SILVA, 2009; JANE, 2009).

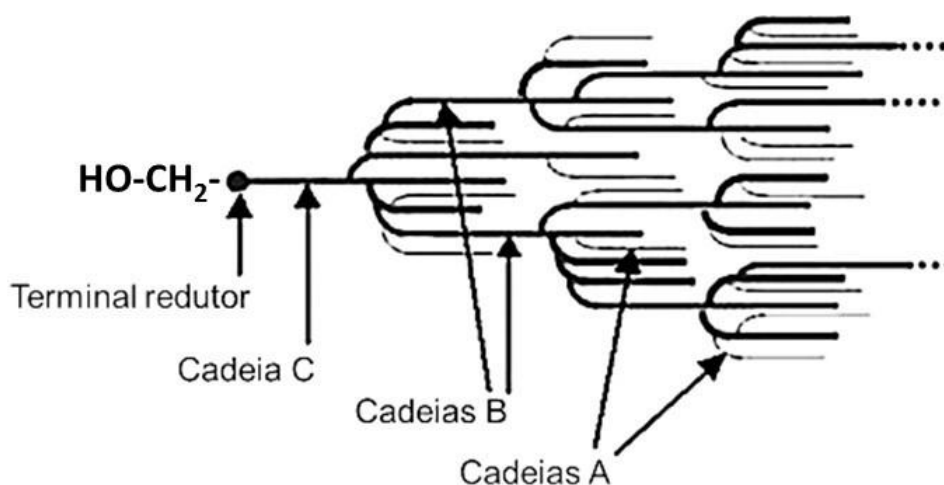


Figura 5. Estrutura das cadeias A, B e C da amilopectina.
Fonte: Adaptado de Sajilata, Singhal e Kulkarni (2006).

A amilose e a amilopectina são organizadas em grânulos de amido, que se organizam em camadas alternadas com anéis de crescimento radial amorfo e semicristalinos com espessura de 120 a 400 nm que emanam do hilo, representado na Figura 6A. A funcionalidade dos amidos está diretamente relacionada a essas duas macromoléculas e também à organização física das mesmas, dentro da estrutura granular. Os anéis amorfos possuem conformação desordenada, enquanto os anéis semicristalinos são formados por estrutura lamelar de regiões cristalinas e amorfas alternadas (Figura 6B). As regiões cristalinas das lamelas são formadas por duplas hélices de cadeias laterais da amilopectina empacotadas em rede cristalina, enquanto as regiões amorfas contêm pontos de ramificação da amilopectina e amilose. As cadeias ramificadas da amilopectina estão arranjadas em clusters, representado na Figura 6C. Os clusters formados pela amilopectina podem conter moléculas de amilose que passam através de ambas as camadas cristalinas e amorfas. Estas moléculas de amilose estão em conformação ordenada nas regiões

cristalinas e desordenada nas regiões amorfas (BILIADERIS, 1991; JANE, 2004; KAUR; SINGH; LIU, 2007; JANE, 2009; BLAZEK; GILBERT, 2011; WANI et al., 2012).

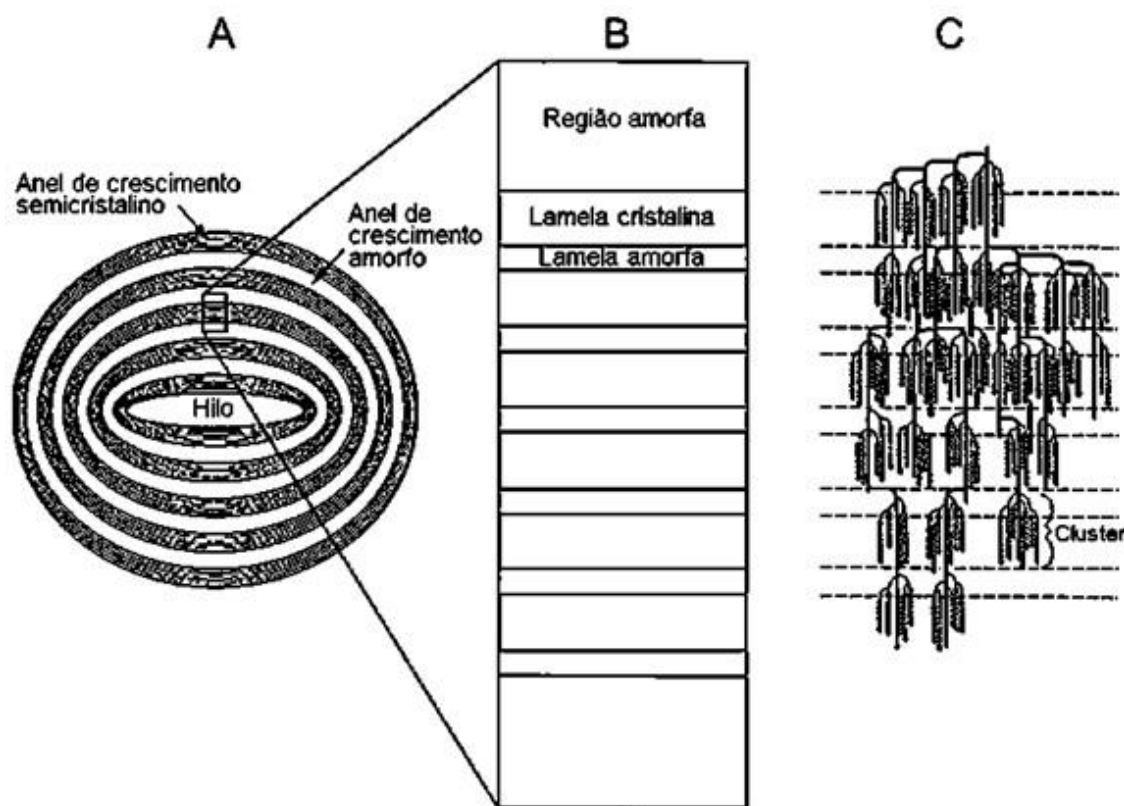


Figura 6. Representação esquemática da estrutura do grânulo de amido.
Fonte: BlazeK e Gilbert (2011).

Em solução aquosa, o grânulo de amido é birrefringente quando visto microscopicamente sob luz polarizada. A refração pelas suas regiões cristalinas resulta no modelo típico de “Cruz de Malta”, o que caracteriza a orientação radial das macromoléculas. Essa propriedade de birrefringência é devida ao alto grau de orientação molecular interna, não tendo qualquer relação com a forma cristalina em particular (ELIASSON, 2004; LAJOLO; MENEZES, 2006).

As áreas cristalinas mantêm a estrutura dos grânulos, controlam seu comportamento na água e os tornam relativamente resistentes ao ataque enzimático e químico (CIACCO; CRUZ, 1982; BILIADERIS, 1991). A fase gel ou região amorfa é menos densa que a cristalina, mais suscetível a modificações químicas e enzimáticas e absorve água mais prontamente em temperaturas inferiores a temperatura de gelatinização (BILIADERIS, 1991).

Além do conceito dos anéis de crescimento lamelar do grânulo de

amido, há o conceito da formação em bloquetes. O primeiro está relacionado à organização radial dos polímeros do amido, já o segundo relaciona-se à maior ordem da organização cristalina dentro dos grânulos. As camadas cristalinas e amorfas da amilopectina são organizadas dentro de estruturas maiores esféricas denominadas bloquetes (Figura 7), com diâmetros que variam entre 20 a 500 nm, de acordo com a fonte botânica e a localização no grânulo de amido. A região semicristalina seria formada por bloquetes menores, que indicam menor organização cristalina, e a cristalinidade da amilopectina seria reduzida, principalmente devido à maior interação com a amilose. O tamanho dos bloquetes parece ser um fator importante na resistência do grânulo de amido, porém outros fatores como teor de amilose, localização e interação com amilopectina também são relevantes (GALLANT; BOUCHET; BALDWIN, 1997; VANDEPUTTE; DELCOUR, 2004; PÉREZ; BALDWIN; GALLANT, 2009; PÉREZ; BERTOFT, 2010).

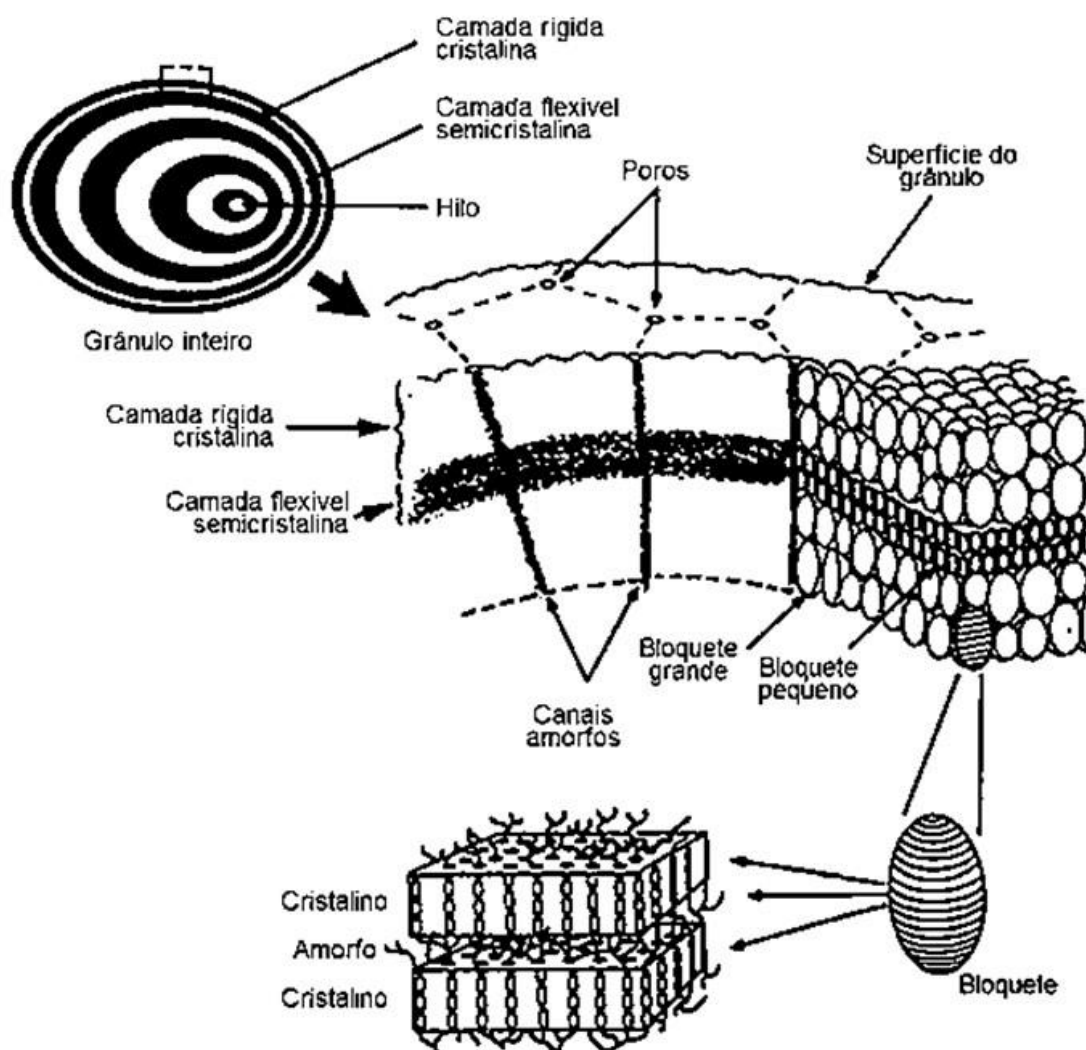


Figura 7. Visualização geral da estrutura do grânulo de amido.
 Fonte: Pérez, Baldwin e Gallant (2009).

Os grânulos são formados por camadas cristalinas (rígido) e semicristalinas (flexíveis) alternadas. As camadas são menos espessas em direção ao exterior dos grânulos (devido ao aumento da área superficial, considerando taxa de crescimento constante). A estrutura de bloquetes (Figura 7) é mostrada em associação com os canais radiais amorfos. O tamanho do bloquete é menor nas camadas semicristalinas. No maior nível da estrutura, um bloquete é mostrado contendo várias lamelas cristalinas e amorfas (PÉREZ; BALDWIN; GALLANT; 2009).

Quando os raios-X interagem com material cristalino eles geram um padrão de difração, sendo que cada substância têm o seu padrão, que é único e representa a sua identidade. Quanto maior o número de cristais em um plano de uma estrutura, mais intensos, pontiagudos e estreitos serão os picos na difração de raios-X. As

partes amorfas geram picos mais largos e menores (NETO, 2003).

Grânulos de amido apresentam estruturas cristalinas com padrões de difração de raios-X específicos, sendo classificados como dos tipos: A, B e C. Estes padrões de cristalinidade dependem, em parte, do comprimento das cadeias de amilopectina, da densidade de empacotamento dentro dos grânulos, bem como da presença de água. O amido com cristalinidade do tipo A possui em torno de três a seis unidades de D-glicose na célula unitária, com um empacotamento mais fechado. A estrutura do tipo B possuiu duas unidades de D-glicose na célula unitária e adota uma organização mais aberta entre as macromoléculas, com uma coluna de água presente entre o arranjo das duplas hélices. O tipo C adota uma cristalinidade intermediária entre os tipos A e B (GALLANT; BOUCHET; BALDWIN, 1997). De modo geral, os amidos com padrão de cristalinidade tipo B e C apresentam bloquetes maiores ($\varnothing$ 400-500 nm) quando comparados com padrão tipo A ($\varnothing$ 25-100 nm) (PÉREZ; BALDWIN; GALLANT, 2009).

A ordem cristalina dos grânulos de amido é o fator básico que influencia as propriedades funcionais. Seu colapso manifesta mudanças irreversíveis nas propriedades do amido, tais como inchamento do grânulo, perda de birrefringência óptica, desenrolamento e dissociação da dupla hélice e solubilidade (SINGH et al., 2003).

O grau de cristalinidade para amidos tipo A (31 a 37,1 %) é maior do que para o B (27,2 a 29,8 %) e C (27,8 %). O tipo A é mais densamente empacotado em estruturas de hélices e também contém maior proporção de cadeias menores ramificadas e um maior número de cadeias por cluster (SRICHUWONG et al., 2005).

Ao microscópio óptico, o grânulo de amido parece ser constituído de uma massa homogênea, no entanto, comparando-o a outros grânulos, nota-se variações no formato, tamanho e simetria (GALLIARD; BOWLER, 1987). A forma (redondo, oval, poliédrico, irregular), o tamanho de partícula (2 a 100 μ m) e a distribuição de tamanho da partícula (unimodal, bimodal, trimodal) dos grânulos são características da origem botânica do amido. Os originários de cereais possuem menores diâmetros e maior concentração de proteínas e lipídios (TESTER; KARKALAS; QI, 2004; VANDEPUTTE; DELCOUR, 2004).

O tamanho e a forma de grânulos de amido estão entre os fatores de importância na determinação de seus usos potenciais. Os grânulos de maior tamanho têm sido evitados em produtos comestíveis, como molhos e sobremesas lácteas, que exigem uma sensação de maciez na boca. Já os grânulos menores podem ser usados como

substitutos de gordura devido ao tamanho semelhante ao dos micélios de lipídeos. Segundo Leonel (2007) outras aplicações, nas quais o tamanho dos grânulos é importante, é a produção de filmes plásticos biodegradáveis e de papéis para fax.

A espécie, o estágio de desenvolvimento da planta e a forma de tuberização determinam a forma e o tamanho dos grânulos. Amidos de diferentes origens botânicas possuem diversas propriedades funcionais, o que os torna úteis para aplicações em alimentos, produtos farmacêuticos, papel, plástico, e outros setores da indústria (SATIN, 2000).

As formas encontradas para o amido de mandioca são redonda, oval, truncada, poligonal e cilíndrica (RICKARD; ASAOKA; BLANSHARD, 1991). Quanto ao tamanho, Defloor, Dehing e Delcour (1998) citam diâmetros variáveis de 3 a 32 μm . De acordo com Leonel (2007) o amido de mandioca possui grânulos circulares e côncavo-convexos característicos, e distribuição de grânulos com diferentes tamanhos, devido ao processo de tuberização da raiz a partir de um câmbio central, com predomínio de grânulos com diâmetro maior entre 15 e 20 μm . A Tabela 1 e a Figura 8 representam a variação do tamanho e a forma dos grânulos de amidos de diferentes fontes botânicas.

Tabela 1. Variação do tamanho e forma dos grânulos de amidos de diferentes fontes botânicas.

Origem do amido	Tamanho médio (μm)	Forma
Trigo	13-19	Lenticular
Milho	12-15	Poliédrico e arredondado
Batata	40	Oval
Arroz	6	Poliédrico
Mandioca	5 a 35	Redondo ou oval

Fonte: Adaptado de Buléon et al. (1998) e Bermudez (1997).

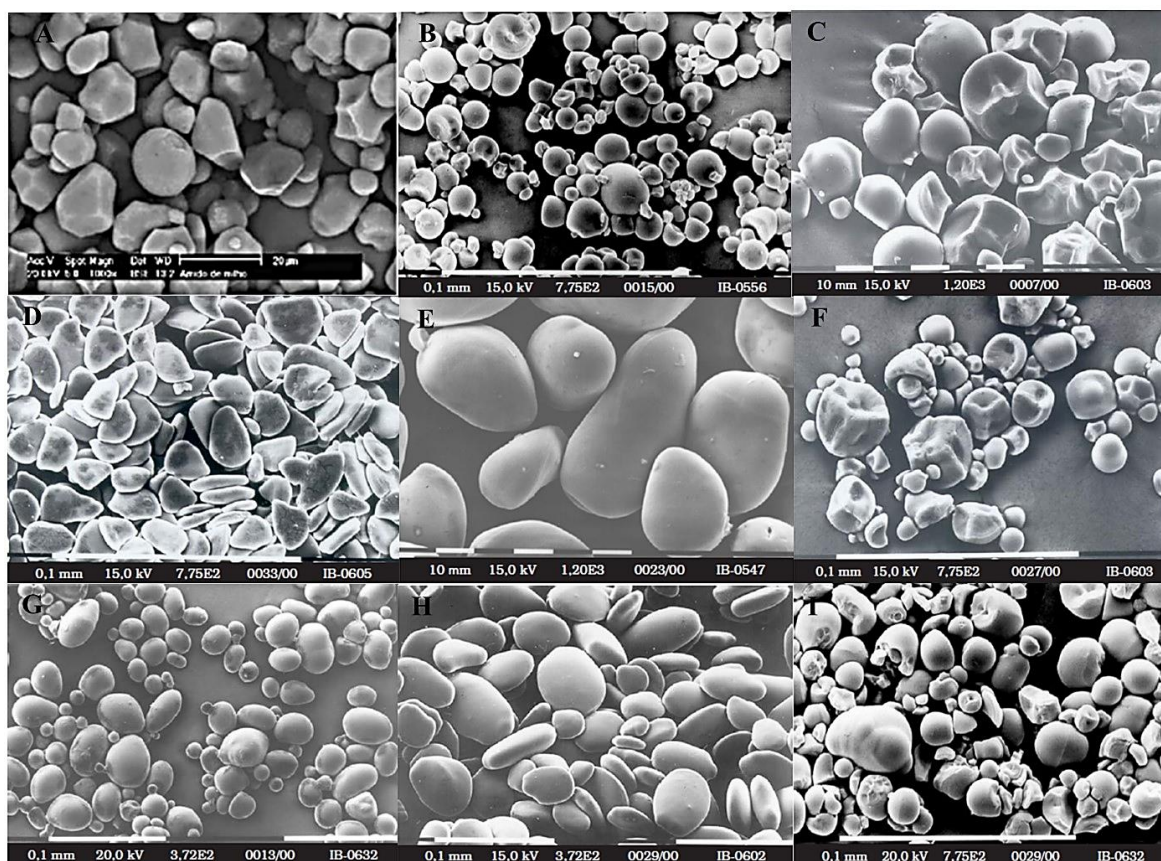


Figura 8. Variação do tamanho e forma dos grânulos de amidos de diferentes fontes botânicas: (a) milho; (b) mandioca; (c) ahipa; (d) açafrão; (e) araruta; (f) batata-doce; (g) batata; (h) biri; (i) mandioquinha-salsa.

Fonte: Milho (com aumento de 500x) Schmitz et al. (2006); Mandioca, ahipa, açafrão, araruta, batata-doce, batata, biri e mandioquinha-salsa (não especificado aumento) Leonel (2007).

2.2.2 Poder de inchamento e solubilidade

O amido é insolúvel em água fria, porém pode absorver determinada quantidade de água reversivelmente a partir da região amorfa. Quando se fornece calor ao sistema, o grânulo absorve água de forma irreversível, perdendo sua estrutura cristalina (FRENCH, 1984). A estrutura rígida cristalina do grânulo de amido é rompida quando ocorre a quebra de suas ligações de hidrogênio. Os grupos hidroxilas das cadeias de amilose e amilopectina ficam expostos e ligam-se às moléculas de água por ligações de hidrogênio. Isso causa um aumento do tamanho dos grânulos em virtude do inchamento e também ocorre parcial solubilização (HOOVER, 2001).

O inchamento do grânulo depende da força e da natureza da rede micelar (forças associativas) dentro do grânulo de amido. Os vários fatores que

determinam as forças associativas são: razão entre amilose e amilopectina, massa molecular das frações, distribuição da massa molecular, grau de ramificação, conformação, e comprimento das cadeias ramificadas mais externas de amilopectinas, que podem compartilhar em ligações associativas (BALAGOPALAN et al., 1988; HOOVER, 2001).

O poder de inchamento é a medida da capacidade de hidratação dos grânulos, determinada pelo peso do grânulo de amido intumescido (inchado ou expandido) e de sua água oclusa (ASAOKA; BLANSHARD; RICKARD, 1992). A consequência direta do intumescimento é o aumento na solubilidade, transparência e viscosidade da pasta de amido (CIACCO; CRUZ, 1982).

A alta capacidade de absorção de água é desejável para o preparo de muitos alimentos instantâneos. Somente os grânulos de amido danificados, tendo grupos hidrofílicos disponíveis, podem absorver água em temperatura ambiente. Quando o amido é submetido à ação da energia mecânica e/ ou térmica de maior grandeza, o índice de absorção de água decresce indicando destruição da integridade molecular do amido (SRIBURI; HILL, 2000).

Há amidos com alto poder de inchamento como os de batata, de mandioca e os cerosos (amidos compostos apenas por amilopectina). Os grânulos desses amidos incham muito quando cozidos em água e as forças que mantêm sua estrutura se tornam frágeis frente à agitação mecânica, o que é revelado pela instabilidade ao cozimento. Amidos ricos em amilose, por outro lado, apresentam grânulos com inchamento limitado. Devido à rigidez interna das moléculas lineares fortemente associadas, os grânulos desses amidos não incham o suficiente para formar pastas viscosas quando cozidas em água sob condições normais (FRANCO et al., 2001).

Hoover (2001) determinou o poder de inchamento e solubilidade do amido de mandioca (95 °C), obtendo como resultados 51 e 26 %, respectivamente.

A propriedade de inchamento é atribuída à amilopectina. A estrutura molecular da amilopectina, a composição do amido, a conformação do grânulo (relação de regiões cristalinas e amorfas) e a presença de componentes menores como fosfolipídios e fosfato monoéster influenciam essas propriedades (TESTER; MORRISON, 1990).

2.2.3 Propriedades de pasta

Grânulos de amido em contato com água fria incham ligeiramente (10-20 %), devido à difusão e absorção de água nas regiões amorfas, mas este inchamento é um processo reversível com a secagem. Porém, quando os grânulos são aquecidos em água a temperaturas maiores, se atinge um ponto em que os grânulos inchados apresentam um fenômeno irreversível, perdem a ordem estrutural (perde-se a birrefringência), devido à solubilização. Quando os grânulos continuam a se expandir, a amilose é lixiviada para a fase aquosa entre os grânulos, resultando em um aumento na viscosidade. Em conjunto, a ruptura da estrutura granular, o inchamento, a hidratação e solubilização das moléculas de amido, define o término do processo de gelatinização (BELLO-PÉREZ; MONTEALVO; ACEVEDO, 2006).

A gelatinização do amido começa no hilum e se expande para a periferia, ocorrendo inicialmente nas regiões amorfas onde as ligações de hidrogênio são mais fracas. Quando ocorre o rompimento da estrutura cristalina, as moléculas de água expõem seus grupos hidroxil formando ligações de hidrogênio entre a amilose e amilopectina, causando um aumento no inchamento e na solubilidade do grânulo (SINGH et al., 2003).

A temperatura na qual o amido começa a sofrer estas mudanças é denominada de temperatura de gelatinização. Nem todos os grânulos de amido começam a gelatinizar na mesma temperatura, sendo a temperatura de gelatinização mais apropriadamente definida como sendo uma faixa de temperatura relativamente limitada em lugar de uma temperatura específica (THOMAS; ATWELL, 1999).

O poder de inchamento e solubilidade variam com a fonte do amido, evidenciando a interação entre as cadeias de amido dentro dos domínios amorfos e cristalinos. O poder de inchamento e as propriedades de gelatinização são controlados, em parte, pela massa molecular e comprimento de cadeias ramificadas da amilopectina (unidade, extensão da ramificação, massa molecular e polidispersão), composição do amido (proporção de amilose e amilopectina, teor de fósforo) e proporção de regiões cristalinas e amorfas nos grânulos. Em geral, a temperatura de gelatinização de amidos de raízes e tubérculos como batata (58-65 °C) e mandioca (52-65 °C) é ligeiramente menor que a de amidos de cereais como milho (62-80 °C) e trigo (59-85 °C) (THOMAS; ATWELL, 1999; SINGH et al., 2003).

A viscosidade da pasta do amido é determinada pelo grau de inchamento dos grânulos e pela resistência desses grânulos à dissolução pelo calor ou fragmentação pela agitação mecânica. Há amidos com alto poder de inchamento como os de batata, de mandioca e os cerosos (amidos compostos apenas por amilopectina). Os grânulos desses amidos incham muito quando cozidos em água e as forças que mantêm sua estrutura se tornam frágeis frente à agitação mecânica, o que é revelado pela instabilidade ao cozimento. Amidos ricos em amilose, por outro lado, apresentam grânulos com inchamento limitado. Devido à rigidez interna das moléculas lineares fortemente associadas, os grânulos desses amidos não incham o suficiente para formar pastas viscosas quando cozidas em água sob condições normais (FRANCO et al., 2001).

A retrogradação consiste em transformações que ocorrem durante o resfriamento e armazenamento das pastas de amido gelatinizado. Após sua gelatinização, as cadeias ficam com menos energia, fazendo com que as moléculas que constituem o amido apresentem forte tendência a se reassociar por ligações de hidrogênio com moléculas adjacentes, formando uma nova estrutura ordenada. A forte interação das cadeias entre si promove a saída de água do sistema, chamada de sinérese (BELLO-PÉREZ; MONTEALVO; ACEVEDO, 2006).

A retrogradação é um processo contínuo que ocorre por período prolongado. As características de retrogradação da amilose e amilopectina são cineticamente diferentes. A amilose retrograda rapidamente, reassociando com moléculas de amilose adjacentes por meio de ligações de hidrogênio, formando uma estrutura cristalina de dupla hélice. A amilopectina retrograda mais lentamente e é caracterizada pela formação de regiões cristalinas em função da associação das ramificações de cadeias curtas (RING et al., 1987).

Quanto maior o teor de amilose, maior a tendência à retrogradação (SINGH et al., 2003). Outros fatores como a fonte botânica do amido, temperatura e tempo de armazenamento, pH, concentração, condições de aquecimento e resfriamento, presença de outros componentes (lipídeos, açúcares e eletrólitos) também são determinantes nesse processo (LAJOLO; MENEZES, 2006).

As mudanças que ocorrem durante a gelatinização e retrogradação do amido são determinantes no comportamento da pasta, as quais são medidas principalmente pelas mudanças na viscosidade durante o aquecimento e resfriamento de dispersões de amido utilizando-se equipamentos como o Viscoamílografo Brabender e

Rápido Visco Analisador (RVA) (FRANCO et al., 2001).

Durante a fase inicial de aquecimento, um aumento na viscosidade é registrado no RVA quando os grânulos começam a inchar. Neste ponto, polímeros com menor massa molecular, particularmente moléculas de amilose, começam a ser lixiviadas dos grânulos. Um pico de viscosidade é obtido durante o empastamento, quando os grânulos, em sua maioria, estão totalmente inchados, havendo também grânulos intactos e quando o alinhamento molecular dos polímeros solubilizados ainda não ocorreu dentro do campo de atrito do instrumento. Durante a fase de temperatura (95 °C) e agitação constantes os grânulos começam a quebrar e a solubilização dos polímeros continua. Neste ponto ocorre uma quebra na viscosidade seguida de diminuição. Durante a fase de resfriamento, polímeros de amilose e amilopectina solubilizados começam a se reassociar e outro aumento na viscosidade é registrado. Este segundo aumento da viscosidade é conhecido como tendência a retrogradação ou *setback* (WHISTLER; BeMILLER, 1997).

Os parâmetros determinados no RVA são: viscosidade inicial; pico de viscosidade ou viscosidade máxima (valor máximo alcançado pela curva viscoamilográfica); viscosidade mínima (resistência); quebra de viscosidade (etapa de desintegração do amido, sendo a diferença entre a viscosidade máxima e a viscosidade mínima); viscosidade final (capacidade do amido em formar uma pasta viscosa); e tendência à retrogradação ou *setback* (medida da sinérese depois do resfriamento da pasta de amido cozido, que corresponde a diferença entre a viscosidade mínima e a viscosidade final) (SANDHU; SINGH, 2007).

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

O amido de mandioca possui alto grau de inchamento, resultando em alto pico de viscosidade e rápida quebra no gel. Durante o resfriamento, sua consistência aumenta, indicando baixo potencial para formação de gel. A tendência à retrogradação do amido de mandioca pode ser determinada pela afinidade dos grupos hidroxilas de uma molécula para outra ocorrendo principalmente entre as moléculas de amilose, e sua baixa tendência à retrogradação pode ser devida a massa molecular da fração de amilose, ou seja, menor número de hidroxilas (RICKARD; ASAOKA;

BLANSHARD, 1991).

2.2.4 Propriedades térmicas

As propriedades térmicas dos amidos são afetadas por suas características estruturais e composição. A composição química dos amidos muda de acordo com sua fonte botânica, exibindo diferentes temperaturas de transição e entalpia de gelatinização. Segundo Krieger et al. (1997) o conhecimento das propriedades térmicas dos amidos pode ajudar a determinar sua funcionalidade específica e, portanto, sua utilidade na indústria alimentícia.

As propriedades de gelatinização, retrogradação, temperatura de transição vítrea e cristalização podem ser determinadas por meio da Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) (YU; CHRISTIE, 2001), que mede a quebra das ligações (principalmente ligações de hidrogênio que estabilizam as duplas hélices) dentro dos grânulos de amido quando eles são aquecidos em água e quantifica a temperatura e energia envolvidas (entalpia) na transição de um grânulo semicristalino para um gel amorfo (TESTER, 1997). Para detecção das fases de transição nos amidos, os métodos de DSC têm a vantagem de serem independentes da birrefringência dos grânulos. Esta é uma diferença importante quando a birrefringência se deve a orientação molecular nas regiões amorfas, ou está ausente devido aos cristais serem pequenos ou casualmente orientados (CEREDA et al., 2001).

A DSC determina a temperatura inicial (T_o), que mostra o início do processo de gelatinização, a temperatura de pico (T_p) e a temperatura final (T_F), e sua entalpia de gelatinização (ΔH). O processo de gelatinização observado na DSC envolve o aquecimento do amido em excesso de água, causa um inchamento irreversível, ocorrendo à dissociação das duplas hélices (TESTER, 1997).

Depois de atingida a temperatura final (T_F), toda dupla hélice da amilopectina é dissociada, embora a expansão da estrutura granular possa ser conservada até que temperaturas mais altas e cisalhamento sejam aplicados. Acima de 95 °C um gel amorfo é formado. O intervalo de temperatura ($T_F - T_o$) representa a faixa de temperatura de gelatinização. A cristalinidade do amido pode ser estimada pela variação da entalpia (ΔH) requerida para fundir os segmentos de duplas hélices. As temperaturas de gelatinização (inicial e de pico) podem ser usadas como medida da estabilidade ou

perfeição das regiões cristalinas, e a largura do pico endotérmico como estimativa da heterogeneidade da estrutura cristalina. (BLENNOW et al., 2000).

Na retrogradação do amido, o valor da entalpia fornece uma medida quantitativa da transformação de energia que ocorre durante a fusão e recristalização da amilopectina, resultando em uma medida exata da temperatura de transição (T_o , T_p e T_F) deste evento endotérmico (KARIM; NORZIAH; SEOW, 2000).

As variações de entalpia apresentam pequenas diferenças entre os amidos, que podem ser atribuídas ao grau de cristalinidade e ao teor de amilose. Amidos com baixo teor de amilose possuem menos regiões amorfas e mais regiões cristalinas, portanto, maior energia é necessária para a fusão dos cristais (SINGH et al., 2003).

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

A faixa de temperatura de gelatinização do amido de mandioca apresenta grande variação, podendo T_o ser tão baixa quanto 59,82 °C e T_p tão alta quanto 68,3 °C (JANE et al., 1999). Em média a T_o encontra-se próxima a 60 °C (HOOVER, 2001). O amido de mandioca apresenta pouca tendência à retrogradação, fato atribuído ao baixo teor de amilose no grânulo (WHISTLER; BeMILLER, 1997).

2.3 Amido modificado

O grau de modernização e os hábitos de consumo da população têm aumentado a produção de amidos modificados, principalmente devido à busca por pratos rápidos, prontos ou semi-prontos, assim como alimentos em conservas e congelados.

A utilização de amido nativo em alimentos está limitada pelas suas propriedades físico-químicas. Os grânulos dos amidos nativos são normalmente insolúveis em água a temperatura ambiente, sendo necessário o aumento da temperatura para alcançar a solubilidade. Normalmente, a viscosidade do amido nativo gelatinizado é demasiadamente alta para ser utilizado em certas aplicações. Além disso, as características reológicas de alguns amidos nativos como de batata, mandioca ou amido de milho ceroso,

conferem uma textura extremamente coesa aos alimentos, prejudicando sua utilidade. A maioria dos amidos nativos também possui uma forte tendência de perder viscosidade e se retrogradarem (WURZBURG, 1995).

O amido é amplamente utilizado na indústria alimentícia, entretanto as condições de processamento dos alimentos como pressão e temperatura elevadas e baixo pH restringem sua utilização na forma nativa. De acordo com Zhu (2015) a modificação do amido nativo é uma alternativa para superar estas limitações, diversificando sua estrutura e funcionalidade para atender a diversas aplicações.

As propriedades reológicas do amido podem ser melhoradas ou adaptadas às necessidades tecnológicas específicas, por meio de modificações físicas (extrusão), químicas (oxidação, eterificação, esterificação ou intercrossamento dos grupos hidroxilas disponíveis nas unidades α -D-glicopiranosil do polímero), enzimáticas (hidrólise) ou genéticas (amido de milho ceroso de alta amilopectina, amido com alto teor de amilose) (BEMILLER, 1997, CHIU; SOLAREK, 2009).

Existem diversas formas para classificar as modificações em amido. Uma separa as modificações entre físicas, químicas, enzimáticas ou combinadas, outra entre reações degradativas e não degradativas. As reações degradativas alteram a estrutura física e química do amido, de forma que suas propriedades não são mais reconhecidas. Nas reações não degradativas a aparência e até algumas características da estrutura física e química do amido são mantidas, de forma que pode ser difícil de reconhecer se o amido foi ou não modificado (CEREDA et al., 2003).

Amidos utilizados em alimentos são quimicamente modificados principalmente para melhorar suas propriedades funcionais, e deste modo, aumentar a consistência da pasta, maciez e claridade, estabilizar os grânulos diante de processos como aquecimento severo, corte, congelamento e descongelamento ou estocagem (ELIASSON; GUDMUNDSSON, 1996; HERMANSSON; SVEGMARK, 1996; LIU; ESKIN; CUI, 2003). De acordo com Choi e Kerr (2003) modificações químicas envolvem a introdução de grupos funcionais na molécula do amido, resultando na alteração das propriedades físico-químicas. Tais modificações do grânulo do amido nativo alteram profundamente o seu comportamento de gelatinização, de pasta e de retrogradação.

As reações de substituição, tais como fosfatação, hidroxialquilação e esterificação, reduzem a temperatura de gelatinização do amido, tornando-o mais resistente à retrogradação (ELIASSON; GUDMUNDSSON, 1996).

Conforme a Portaria N° 42/98 (ANVISA, 1998) amidos modificados quimicamente são considerados como ingredientes e são mencionados na lista ingredientes como amidos modificados e, os nativos e modificados por via física ou enzimática, são mencionados na lista de ingredientes apenas como amidos.

Para atuar como substituto de gordura o amido deve sofrer modificações, visando a apresentar comportamento próximo ao dos lipídeos. Estas modificações melhoram a estabilidade, cremosidade e retenção da umidade dos amidos. As principais aplicações dos amidos modificados como substitutos de gordura incluem os produtos cárneos, maioneses, molhos para saladas, condimentos, recheios, sobremesas geladas e produtos lácteos (BOURSIER, 1994).

Os amidos substitutos de gordura fornecem de 1 a 4 Kcal g⁻¹ e segundo Giese (1996) eles funcionam melhor em sistemas com alta umidade, tais como maionese, molhos para saladas e emulsões cárneas. Os amidos modificados também podem ser utilizados em produtos de panificação, como bolos, entretanto não são recomendados para sistemas com baixo teor de umidade como *cookies* e *crackers*.

Uma vez modificado, o amido substitui a gordura, conferindo várias propriedades desejáveis aos produtos como viscosidade, textura, sensação ao paladar e aumento na estabilidade. O grau de modificação leva em conta a temperatura do processo, as forças de cisalhamento, o valor do pH, além de considerar o tempo de estocagem do alimento até a mesa do consumidor. Um dos objetivos da modificação é evitar o efeito da retrogradação, quando as cadeias de amilose e amilopectina que formam o amido, se aproximam, resultando na perda de água (FIGUEIREDO, 1997).

Para serem utilizados como substitutos de gordura, recomenda-se amidos com conteúdo médio de amilose de 20 %, baixos teores de lipídios e proteínas aderidas à superfície, que formem pastas claras e que possuam sabor neutro (VANDERVEEN; GLINSMANN, 1992). Segundo Zambrano e Camargo (1999) estas características são encontradas nos amidos de mandioca.

2.3.1 Fosfatação

A fosfatação é uma das técnicas mais antigas utilizadas na modificação de amido, surgida no início do século 20 (PASCHALL, 1964). Com o desenvolvimento de técnicas analíticas, grande número de estudos sobre amido fosfatado

vem sendo realizados.

O amido é fosfatado naturalmente em alguns dos seus resíduos de glicose nas posições C3 e C6, tornando-se necessária para desencadear o catabolismo do polissacarídeo pelas enzimas degradativas (FETTKE et al., 2009). Amidos nativos contêm pequenas quantidades de fósforo, geralmente inferior a 0,1 % (WURZBURG, 1986).

O grau de fosfatação do amido determina as suas propriedades físico-químicas e é, portanto, importante para diversas aplicações industriais. Diferentes níveis e formas químicas dos ésteres de fosfato podem conferir diferentes funcionalidades ao amido fosfatado. Fosfatos de amido podem ser agrupados em duas classes: fosfato de amido monosubstituído, ou amido fosfato monoéster, e fosfato de amido disubstituído, ou amido fosfato diéster (SANG et al., 2010), representados pela Figura 9.

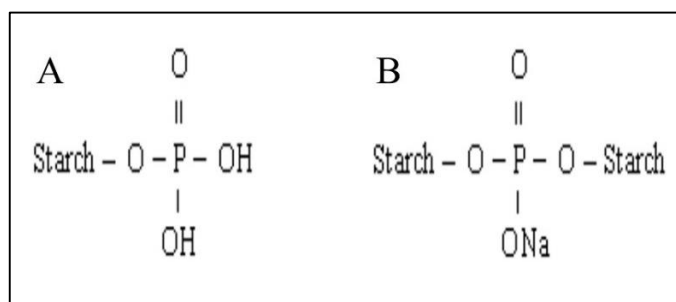


Figura 9. A) Fosfato de amido monosubstituído; B) Fosfato de amido disubstituído.
Fonte: Adaptado de Rechsteiner (2009).

Fosfato de amido monosubstituído, cuja estrutura é um único grupo fosfato esterificado para uma hidroxila do amido, confere aparência melhorada, higroscopicidade, transparência, grânulos mais inchados, e viscosidade. Em contraste, fosfato de amido disubstituído (amidos de ligação cruzada ou *cross-linking*), cuja estrutura é um único grupo fosfato esterificado (ligação cruzada) para duas hidroxilas do amido, proporciona melhores propriedades de pasta mesmo em níveis muito baixos de fósforo (<0,04 %). Fosfatos de amido diéster garantem pastas mais estáveis ao calor, ao ácido e ao cisalhamento (RUTENBERG; SOLAREK, 1984; TOMASIK; SCHILLING, 2004).

Amidos podem ser modificados por fosfatação por meio da reação com vários fosfatos inorgânicos, bem como com reagentes orgânicos desenvolvidos especialmente para este fim (SANTOS, 2012).

O amido fosfatado tem sido obtido principalmente por processos

convencionais. Entretanto, novos processos que buscam fornecer melhores propriedades vêm sendo relatados. O processo convencional, utilizado por Paschall (1964) e ainda utilizado por muitos autores, consiste no tratamento térmico de uma mistura com baixo teor de umidade entre amido e fosfatos inorgânicos. Segundo o autor, a monofosfatação do amido (Figura 10) pode ser realizada pela reação do amido com mistura do fosfato de sódio monobásico mono-hidratado ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) com fosfato de sódio dibásico di-hidratado ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em processo semi-seco. Para a síntese do amido fosfatado, quantidades diferentes de ambos os ortofosfatos de sódio podem ser utilizadas, a fim de obter fosfatos de amido com diferentes valores de grau de substituição (DS). O tempo de reação, a temperatura e o pH da mistura também vêm sendo ajustados para a obtenção de melhores resultados.

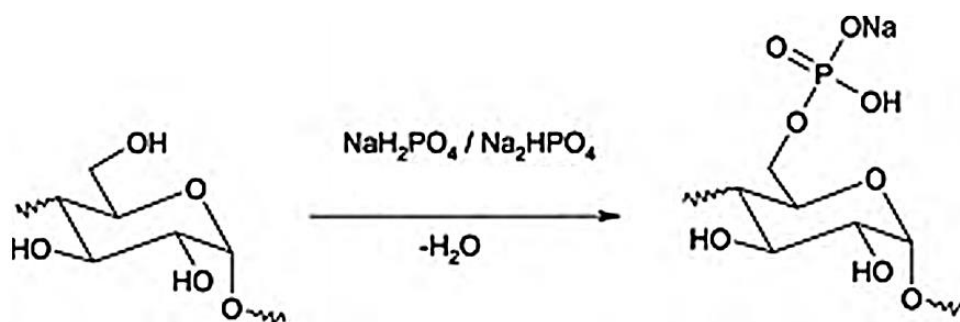


Figura 10. Síntese de fosfatos de amido por esterificação do amido com fosfatos de sódio primário e secundário.

Fonte: Adaptado de Passauer, Bender e Fisher (2010).

Em geral, monoésteres são produzidos com um nível mais elevado de substituição de fosfato no amido do que os diésteres (LIM; SEIB, 1993). Schirmer, Toledo e Reys (1986b), utilizando o método de Paschall (1964) para preparação de fosfatos monoésteres de amido, mostraram que o fato dos produtos apresentarem alto grau de substituição não implica, necessariamente, que tenham alta viscosidade a frio.

Dispersões de fosfato de amido monoéster quimicamente preparado garantem pastas mais claras, de alta viscosidade, boa estabilidade ao congelamento/descongelamento, baixa temperatura de gelatinização, lenta taxa de retrogradação e propriedades emulsificantes. Essas características são importantes para a determinação da aplicação dos amidos, além de permitirem o desenvolvimento de novos produtos industriais (PRINGSHEIM; GOLDSTEIN, 1923; JANE et al., 1999).

O amido modificado quimicamente é considerado um aditivo

químico em alimentos, portanto, o *Codex Alimentarius* preconiza níveis de fósforo não superiores a 0,5 % para amido de batata e trigo; e 0,4 % para aqueles provenientes de outras fontes (FAO, 2014).

O *Food and Drug Administration* (FDA, 2007) permite, em alimentos, o uso de amidos modificados com ortofosfato monossódio, tripolifosfato de sódio (desde que o fósforo residual não exceda 0,4 %), trimetafosfato de sódio (fósforo residual máximo de 0,04 %), e oxicleto de fósforo (máximo de 0,1 %).

As propriedades químicas e funcionais conseguidas com a modificação do amido dependem da fonte do amido, condições da reação (concentração de reagente, tempo de reação, pH e presença de catalisador), tipo de substituição e a distribuição do substituinte na molécula de amido (HIRSCH; KOKINI, 2002).

A fosfatação afeta drasticamente a capacidade coloidal do amido, caracterizando-se por aumentar o poder de inchamento e a solubilização dos grânulos, além de reduzir a temperatura de gelatinização, bem como aumentar a claridade da pasta e a viscosidade do gel. Além disso, as pastas de amido fosfatado apresentam grande resistência à retrogradação, maior estabilidade durante a armazenagem e frente a ciclos de congelamento/ descongelamento, possibilitando o uso do amido modificado por fosfatação em produtos congelados e enlatados, podendo ainda ser empregado como agente emulsificante, devido a sua polaridade característica (STAHL et al., 2007).

2.4 Emulsão

Emulsão é a mistura de dois líquidos imiscíveis ou praticamente imiscíveis, como por exemplo água e óleo. De acordo com as propriedades hidrofílicas ou lipofílicas das fases dispersantes, as emulsões podem ser classificadas como óleo em água (O/A) ou água em óleo (A/O) (PINHO; STORPIRTIS, 1998). A Figura 11 ilustra os dois tipos de emulsão.

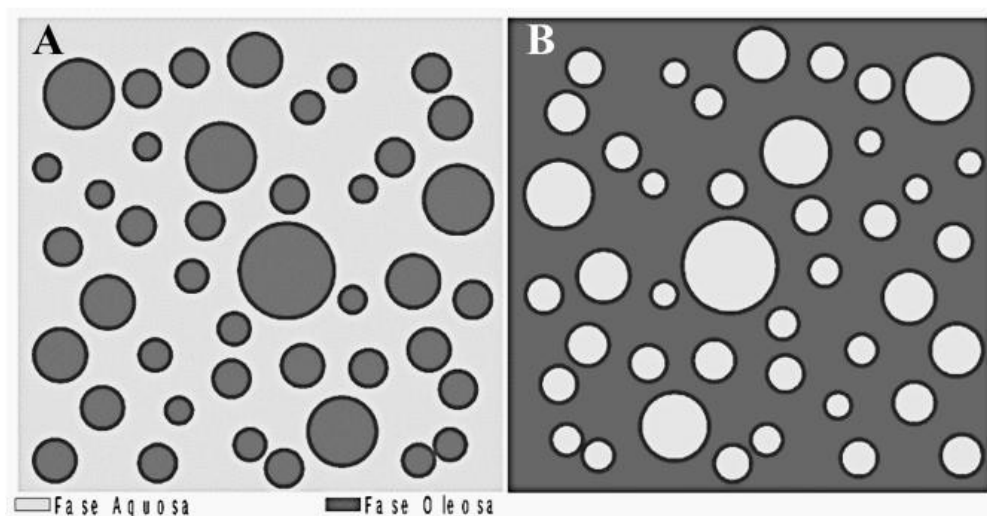


Figura 11. Ilustração dos tipos de emulsão. A) Óleo em água; B) Água em óleo.

A formação de uma emulsão requer energia para manter as gotículas dispersadas na fase contínua, por isso ela é termodinamicamente instável, mas sua estabilidade pode ser aumentada pela adição de agentes ativos de superfície, ou seja, os emulsificantes (ARAÚJO, 1995).

Existem diferentes sistemas de emulsificação, embora os mais frequentes sejam os sistemas rotor-estator (máquina de dispersão de disco dentada) e homogeneizadores de alta pressão. A escolha do sistema de emulsificação depende de vários fatores, tais como o volume da fração lipídica ou o diâmetro de gota desejado. Condições de processo como entrada de energia, temperatura, tempo de homogeneização e geometria do rotor são extremamente importantes, pois possuem influências decisivas na microestrutura e nas propriedades reológicas da emulsão final, e como consequência, sobre a sua estabilidade (BENGOCHEA et al., 2009).

Maionese é o produto cremoso em forma de emulsão estável, óleo em água, preparado a partir de óleos vegetais, água e ovos podendo ser adicionado de outros ingredientes desde que não descaracterizem o produto. O produto deve ser acidificado (ANVISA, 2005).

Cada ingrediente da formulação da maionese possui uma função específica e a quantidade de cada um deve ser cuidadosamente determinada e controlada para se atingir as características desejadas. Como a legislação brasileira não estabelece um teor mínimo de óleo para a fabricação da maionese, a maior parte das maioneses tradicionais encontradas no mercado brasileiro tem como ingrediente em maior quantidade

a água, seguida pelo óleo vegetal. Verificando as tabelas nutricionais de vários rótulos de maionese, observa-se que o percentual de lipídios é de aproximadamente 20 % (RODRIGUES, 2011).

O ovo atua como emulsificante, que possui moléculas com extremidade polar, que é atraída pela fase aquosa, e outra extremidade apolar, que é atraída pela fase óleo (SCHICK, 2006). O emulsificante permite que os líquidos imiscíveis sejam dispersos um no outro. O óleo é o ingrediente da maionese que garante corpo e viscosidade; os aromatizantes e corantes conferem sabor e cor, respectivamente; os acidulantes fornecem acidez, realçam sabor e atuam como conservantes e antioxidantes. Os hidrocolóides são utilizados para conferir textura e estabilidade ao produto, mantendo suas propriedades físicas e impedindo a separação dos ingredientes. Já os amidos são utilizados como substitutos de gordura, conferindo textura, corpo e consistência. Para obter essas características, o amido precisa ser resistente ao pH/ acidez e às forças mecânicas (cisalhamento), portanto, o amido em sua forma nativa não é adequado ao processo de fabricação da maionese (FRANCO, 2011).

Como a maionese é uma emulsão óleo em água, a rigidez da emulsão depende parcialmente do tamanho das gotículas de óleo e da proximidade com que estão agrupadas. Quanto maior o teor de óleo disperso na emulsão, mais rígida será a maionese. Quando o sistema é sobrecarregado, qualquer choque mecânico facilmente provocará a degradação da emulsão e o produto apresentará maior fluidez e cremosidade. Maioneses com baixo teor de óleo (abaixo de 60 %) deverão ter a emulsão estabilizada com adição de amido ou aumento da quantidade de gema de ovo (principal agente emulsificante da formulação de maionese) (HARRISON; CUNNINGHAM, 1985).

A emulsão é mais facilmente obtida quando os ingredientes fluidos são resfriados em temperaturas entre 12 e 15 °C. Para a produção da maionese, primeiro faz-se uma mistura de componentes que contenham sólidos (gema de ovo, mostarda e condimentos) para então se adicionar a água. Finalmente, o óleo é adicionado gradativamente, com vigorosa agitação (BECKER, 1966).

Por apresentar baixo pH e alto teor de gordura, a maionese é relativamente resistente à deterioração microbiana. As maiores preocupações referem-se a bolores e leveduras, oxidação lipídica e quebra da emulsão (DEPREE; SAVAGE, 2001), se for normalmente utilizado ovo previamente pasteurizado na sua fabricação. Segundo Franco (2011), geralmente, para a produção de maionese de mercado (sem refrigeração),

busca-se uma acidez da ordem de 0,4 a 0,8 %, desde que a acidez excessiva não torne o produto inaceitável sensorialmente. O pH da maionese varia de 3,6 a 4,0, sendo o ácido acético o principal ácido utilizado pelas indústrias (ARAÚJO, 1995).

Por ser um produto semi-perecível e estável, a maionese pode ser mantida por algum tempo sem refrigeração. Nela podem ocorrer alguns tipos de alterações, entre as quais se inclui a separação das fases (quebra da emulsão). Essa perda de qualidade pode ser acelerada pelos seguintes fatores: choque mecânico, exposição à temperatura muito baixa ou muito alta, adição rápida de óleo durante a preparação e agitação desregulada durante a emulsificação (FRANCO, 2011).

O consumo de alimentos industrializados com menor teor de gordura, e o interesse por parte das indústrias na elaboração desses produtos, tem aumentado significativamente no Brasil. Diante disso, tornou-se exigência do consumidor a diminuição do teor de óleo em molhos, maioneses e demais produtos de conveniência. Além disso, a relação entre a gordura alimentar e o desenvolvimento de doenças cardiovasculares e hipertensão tem levado a conscientização do consumidor em relação a quantidade de gordura consumida em sua dieta. Portanto, fabricantes de alimentos têm respondido a essas demandas, resultando em um rápido crescimento do mercado de produtos com apelo saudável.

As gorduras desempenham papéis importantes na funcionalidade de alimentos emulsionados, contribuindo para melhorar o sabor, aparência, textura e aumentar a vida de prateleira (WORRASINCHAI et al., 2006). Portanto, torna-se difícil preparar produtos com baixo teor de gordura mantendo a mesma qualidade do produto original.

Para produzir maionese com baixo teor de gordura, é necessário diminuir a fase dispersa e aumentar o teor de água. Amidos modificados são comumente utilizados como substituto de gordura pelo seu baixo custo, por ser insípido, e por proporcionar textura cremosa ao produto final. Os amidos modificados também são utilizados como agente espessante para evitar a separação de fases durante o armazenamento de maionese (CHEUNG et al., 2002; MUN et al., 2009).

O processo de fabricação de maionese com adição de amido modificado pode ser a quente, quando o amido é gelatinizado por meio do processo de cozimento; ou a frio, onde a fase de cozimento é eliminada devido a utilização de amido pré-gelatinizado (Franco, 2011).

Existe a possibilidade de escolher substitutos de gordura em quantidades específicas, a fim de desenvolver um produto com as mesmas qualidades de uma maionese tradicional. O amido modificado, inulina, pectina, celulose microcristalina, carragena, e proteínas são geralmente utilizados para estabilizar a emulsão e aumentar a viscosidade da maionese com baixo teor de gordura (RAYMUNDOA et al., 2002; LIU; XU; GUO, 2007; MUN et al, 2009).

Os amidos fosfatados são importantes substitutos de gordura (SANTOS, 2012). Segundo Wurzburg (1986) em sistemas alimentícios, os amidos quimicamente modificados por fosfatação são bons estabilizadores de emulsão, relativamente claros, estáveis, e atuam como agente espessante com excelente estabilidade em temperaturas baixas devido à baixa tendência à retrogradação.

Assim, estudos que analisam a modificação por fosfatação do amido de mandioca visando a aplicação em emulsões tem obtido grande interesse de industriais da área.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

O amido de mandioca nativo foi concedido pela Lotus Comércio e Indústria de Produtos de Mandioca LTDA., localizada na cidade de Cândido Mota, estado de São Paulo. Para fins de comparação, foi utilizado o amido de milho modificado comercializado nacionalmente para aplicação em produtos emulsionados como a maionese. Esse amido, juntamente com a goma xantana, foram doados pela empresa Cargill Agrícola S.A., localizada na cidade de Campinas, estado de São Paulo. Os demais ingredientes utilizados para a produção da maionese foram adquiridos no comércio local.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Caracterização dos amidos de mandioca nativo e milho comercial

3.2.1.1 Composição físico-química

O amido de mandioca nativo e o amido de milho comercial foram

analisados quanto ao teor de umidade, cinzas, proteína, fibra total, lipídeos, açúcares totais, amido, fósforo, pH e acidez. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

3.2.1.1.1 Umidade

Para a determinação do teor de umidade as amostras foram colocadas em estufa a 105 °C por 8 horas até a obtenção de massa constante. Após esse período foram retiradas da estufa, colocadas em dessecador e posteriormente pesadas, obedecendo ao método AOAC (2012). Os resultados foram expressos em porcentagem.

3.2.1.1.2 Cinzas

Para a determinação do teor de cinzas as amostras foram submetidas à combustão em mufla por 2 horas a 550 °C. Após esse período as amostras foram colocadas em dessecador e pesadas posteriormente (AOAC, 2012). Os resultados foram expressos em porcentagem.

3.2.1.1.3 Proteína

Para determinar o teor de nitrogênio foi utilizado o método de Kjeldahl, conforme AOAC (2012). O fator utilizado para conversão do teor de nitrogênio em proteína bruta foi de 6,25. Os resultados foram expressos em porcentagem.

3.2.1.1.4 Fibra total

A fibra alimentar total foi determinada por hidrólise ácida seguida de hidrólise alcalina. Foram utilizados 3 g de cada amostra processadas em bloco digestor de fibras, obedecendo à metodologia proposta por AOAC (2012). Os resultados foram expressos na base úmida em porcentagem.

3.2.1.1.5 Lipídeos

Para determinação do teor de lipídeos foram utilizados aproximadamente 3 g de cada amostra e um extrator Soxhlet, utilizando éter de petróleo para a extração, conforme metodologia descrita por AOAC (2012). Os resultados foram expressos em porcentagem.

3.2.1.1.6 Açúcares totais

Para a determinação do teor de açúcares totais pesou-se aproximadamente 500 mg de cada amostra em Erlenmeyer, acrescentou-se 60 mL de álcool 50 %, sendo em seguida colocado em banho com aquecimento de 60 a 65 °C por 60 minutos. Depois foi acrescentado 1 mL de HCl e as amostras retornaram ao banho por mais 60 minutos. Em seguida foram resfriadas, neutralizadas e diluídas. O teor de açúcares totais foi determinado pelo método de Somogy, adaptado por Nelson (1944). Os resultados foram expressos em porcentagem.

3.2.1.1.7 Amido (método enzimático)

O teor de amido foi determinado pelo método de hidrólise enzimática segundo metodologia ISO-6647 (1987). Foram transferidos 200 mg de amostra para Erlenmeyers de 125 mL, adicionaram-se em seguida 42 mL de água destilada, 100 µL de solução de alfa-amilase (Sigma) e 1 mL de solução tampão Acetato de Sódio 2 mol L⁻¹ em pH 5,35. As amostras foram colocadas em banho com agitação à temperatura de 90 °C por duas horas. Posteriormente, as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente e adicionados 100 µL de Amiloglucosidase (Sigma) voltando ao banho maria por mais duas horas sob agitação constante a temperatura de 55 °C. Posteriormente, as amostras foram resfriadas e transferidas para balão volumétrico de 250 mL. Retirou-se alíquota de 5 mL que foi transferida para balão volumétrico de 100 mL, onde o pH foi corrigido para 7-9. Após a hidrólise do amido o teor foi determinado pelo método de Somogy, adaptado por Nelson (1994), sendo feita a conversão para amido pela multiplicação da porcentagem de açúcar obtida pelo fator 0,9. Os resultados foram expressos em porcentagem.

3.2.1.1.8 Fósforo

O teor de fósforo foi determinado no Laboratório de Nutrição Mineral de Plantas da FCA/UNESP/Botucatu conforme metodologia descrita por Malavolta et al. (1974). Os resultados foram expressos em porcentagem.

3.2.1.1.9 Potencial hidrogeniônico (pH)

O potencial hidrogeniônico das amostras foi determinado em pHmetro à temperatura de 25 °C. Foram pesados 5 g de amostra em béquer e misturados com 50 mL de água destilada, segundo metodologia descrita por AOAC (2012).

3.2.1.1.10 Acidez titulável

A determinação da acidez titulável foi realizada nas mesmas amostras após a determinação do pH, seguindo metodologia descrita por AOAC (2012). Os resultados foram expressos em mL de NaOH 100 g⁻¹.

3.2.1.2 Caracterização morfológica, estrutural e física dos amidos de mandioca nativo e milho comercial

O amido de mandioca nativo e o amido de milho comercial foram caracterizados quanto à amilose aparente, difração por raios-X e cristalinidade relativa, morfologia geral em microscópio eletrônico de varredura, tamanho e distribuição dos grânulos, poder de inchamento e solubilidade, propriedades de pasta e propriedades térmicas. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

3.2.1.2.1 Amilose aparente

O teor de amilose aparente foi determinado segundo metodologia ISO-6647 (1987). Foram pesadas 150 mg de amostra previamente desengorduradas, obtidas do processo de extração de lipídeos. Posteriormente foram adicionados 1 mL de etanol 95 % e 9 mL de NaOH 1 mol L⁻¹ agitando suavemente. Os Erlenmeyers foram

levados ao banho-maria em ebulição por 10 minutos e resfriado à temperatura ambiente. Posteriormente o material foi transferido para balão volumétrico 100 mL e o volume completado, alíquotas de 18 mL dessa solução foi transferida para tubos de ensaio de 50 mL que continham 2 mL de NaOH ($0,09 \text{ mol L}^{-1}$). Deste uma alíquota de 50 mL foi transferida para balão de 100 mL e adicionado 1mL de ácido acético (1 mol L^{-1}) e 2 mL de solução de iodo ($0,00785 \text{ mol L}^{-1}$) e o volume completado com água deionizada. Os Erlenmeyers foram deixados em repouso durante 20 minutos ao abrigo da luz e as absorbâncias medidas em espectrofotômetro a 620 nm. Os resultados foram apresentados em porcentagem de amilose.

3.2.1.2.2 Difração de raios-X e cristalinidade relativa

Os amidos foram mantidos em dessecador contendo solução de BaCl_2 saturada (25°C , $a_w = 0,9$) durante 10 dias para equilíbrio da umidade. Os padrões de difração de raios-X dos amidos foram determinados utilizando-se difractômetro de raios-X de bancada (Rigaku MiniFlex 300, Tokyo, Japan), com radiação monocromática de Cu, linha K, $L = 1,542 \text{ \AA}$, utilizando porta amostra de vidro, disponível no Laboratório de Cereais do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da UNESP/São José do Rio Preto. As amostras foram analisadas sob ângulo 2θ variando de 3° a 40° , com velocidade de varredura de 1° min^{-1} . As condições de uso foram 30 kV e 10 mA.

A cristalinidade relativa dos amidos foi determinada quantitativamente seguindo a metodologia descrita por Nara e Komiya (1983) com a utilização do *software* Origin 7.5 (Origin- version 7.5, Microcal Inc., Northampton, MA, USA). Os gráficos foram plotados entre os ângulos 2θ de 4° e 30° e ajustados com a ferramenta ‘*Adjacent Averaging*’. Uma curva conectando as bases dos picos foi plotada nos difractogramas, assim como uma base linear (Figura 12). A área entre a curva e a base linear do difractograma corresponde à área amorfa. A cristalinidade relativa foi determinada pela razão entre a área cristalina e a área total obtidas dos difractogramas, apresentada em porcentagem.

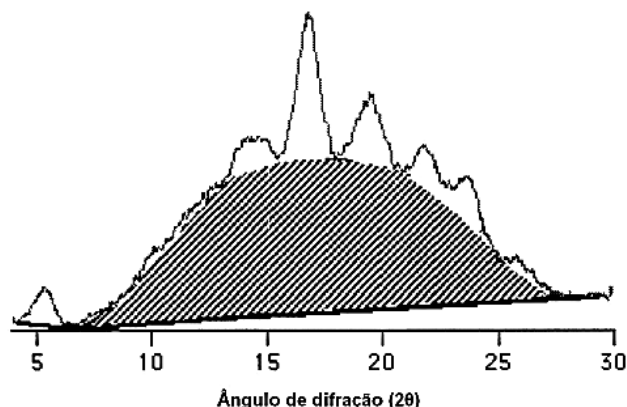


Figura 12. Difractograma de raios- X. Seção hachurada corresponde a área amorfa e a seção entre o limite superior da seção hachurada e o gráfico corresponde a área cristalina. Fonte: Cheetham e Tao (1998).

3.2.1.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para analisar a morfologia geral dos grânulos de amido. Microscópio eletrônico de varredura (Quanta 200, marca FEI Company) foi utilizado sob amperagem de 80 mA e voltagem de 12,5 Kv. A montagem das amostras foi feita em suportes (*stubs*) com fita adesiva dupla face, onde os amidos foram fixados e cobertos com uma fina camada de ouro em metalizador BAL-TEC SCD 050 por 220 segundos. As imagens foram visualizadas, selecionadas e salvas por meio de software acoplado ao equipamento. Essa análise foi realizada no Centro de Microscopia Eletrônica do Instituto de Biociências da UNESP/Botucatu.

3.2.1.2.4 Tamanho e distribuição dos grânulos

O tamanho e distribuição dos grânulos de amido foi determinada em analisador de tamanho de partículas (Mastersizer 2000, Malvern Instruments Ltda versão 5.6 LTDA.), disponível no Laboratório de Microestrutura de Alimentos (Departamento de Nutrição, Faculdade de Engenharia de Alimentos-UNICAMP/Campinas). Este equipamento pode detectar, por difração a laser, tamanhos de partículas variando de 0,02 a 2000 μm . O diâmetro médio foi determinado baseando-se no diâmetro médio de uma esfera de mesmo volume (diâmetro de Brouckere D 4,3). Para essa análise, as amostras de amido foram coletadas com a ponta de uma espátula (aproximadamente 0,10 a 0,15 g) e colocadas no fundo de um tubo de ensaio de vidro, sem

rosca. Foram adicionados lentamente cerca de 10 mL de água destilada e as amostras agitadas em agitador de tubos IKA modelo Lab Dancer (tipo Vórtex) a 1750 rpm por 10 segundos ou até que o amido estivesse inteiramente homogêneo. Foi preparada pré-diluição 15 a 20 minutos antes de fazer a análise. Foi pipetado cerca de 1,5 a 2 mL da amostra diluída. A operação foi realizada em duplicata com três leituras cada, obtendo-se seis resultados ilustrados pelo software acoplado ao equipamento.

Na análise foi determinada a distribuição de tamanho dos grânulos dos amidos, expressas em porcentagem, e o diâmetro médio volumétrico (D 4,3), expresso em micrômetro.

3.2.1.2.5 Poder de inchamento e solubilidade

O poder de inchamento e a solubilidade dos amidos foram determinados de acordo com o método descrito por Schoch (1964), com modificações.

Amostras de 0,2 g (base úmida) dos amidos foram suspensas em volume total de 20 mL de água considerando a água presente na amostra. Essas suspensões, em tubos de centrifuga previamente tarados, foram aquecidas em banho de água a temperatura constante de 95 °C sob leve agitação por 30 minutos. O gel formado foi centrifugado a 3200 rpm por 15 minutos. Alíquota de 5 mL do sobrenadante, em duplicata, foi seca em estufa com circulação de ar a 105 °C até massa constante. O gel precipitado foi pesado. As análises foram realizadas em triplicata. O poder de inchamento e a solubilidade foram calculados de acordo com as equações:

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

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

3.2.1.2.6 Propriedades de pasta

As propriedades de pasta dos amidos foram avaliadas em aparelho Rápido Visco Analisador (RVA), série S4A (RVA Super 4), da Newport Scientific,

utilizando a programação *Extrusion 1* (Tabela 2), do software *Thermocline for Windows*, versão 3.0, disponível no Laboratório de Amidos e Produtos Amiláceos da ESALQ/USP/Piracicaba. A análise foi realizada em triplicata utilizando-se 3 g de amostra (14 % de umidade) em 25 g de água. A correção no peso da amostra e da água para se obter os 14 % de umidade foi fornecida pelo software supracitado.

Tabela 2. Parâmetros do Rápido Visco Analisador (RVA) utilizados para determinação das propriedades de pasta dos amidos.

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

Os resultados foram interpretados a partir dos gráficos plotados pelo programa. Do gráfico obtido foram avaliadas as seguintes características: temperatura inicial a 25 °C, pico de viscosidade (máxima), queda de viscosidade ou *breakdown*, viscosidade final e tendência à retrogradação ou *setback*. As unidades de viscosidade geradas pelo equipamento foram em RVU (*Rapid Visco Units*). Cada unidade RVU corresponde a 12 cP (*centipoise*).

3.2.1.2.7 Propriedades térmicas

As propriedades térmicas dos amidos foram determinadas utilizando Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC-Pyris 1, Perkin Elmer, EUA) disponível no Laboratório de Cereais do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da UNESP/ São José do Rio Preto, de acordo com o método descrito por Franco et al. (2002), com modificações. Amostras de 2 mg (b.s.) dos amidos foram pesados em pequenos recipientes de alumínio para amostras voláteis (PE 0219-0062). Água deionizada (6 µL) foi adicionada e os recipientes foram selados em prensa universal (Perkin Elmer, EUA). Os recipientes selados foram mantidos por 2 horas em temperatura ambiente e então

aquecidos a razão de 5 °C minuto⁻¹ de 25 a 125 °C. Recipiente de alumínio vazio foi utilizado como referência. Cada recipiente de alumínio contendo a amostra de amido gelatinizado foi armazenado durante 15 dias a temperatura de 5 °C. As amostras foram então analisadas quanto às propriedades térmicas dos amidos retrogradados usando o mesmo equipamento e parâmetros. As temperaturas de transição (inicial, pico e final), a faixa de temperatura (ΔT) e a variação de entalpia (ΔH) dos amidos foram determinados utilizando o software Pyris 1 (Perkin Elmer, EUA). A taxa de retrogradação dos amidos foi calculada por meio da relação: (ΔH retrogradação/ ΔH gelatinização) x 100. As análises foram realizadas em triplicata.

3.2.2 Modificação do amido de mandioca

O amido de mandioca nativo foi fosfatado utilizando-se o método de modificação descrito por Passauer, Bender e Fischer (2010) com algumas modificações, para a obtenção de fosfatos monoésteres de amido. Foi preparada mistura do fosfato de sódio monobásico anidro (NaH_2PO_4) com o fosfato de sódio dibásico anidro (Na_2HPO_4), em diferentes quantidades (milimol de fosfato g⁻¹ de amido) totalizando sete tratamentos (Tabela 3). Cada mistura foi dissolvida em 20 mL de água deionizada à temperatura de 35 °C. O pH da solução ficou entre 5 e 8.

Tabela 3. Quantidade de fosfato de sódio utilizado para cada dose.

Tratamento	mmol/g*	NaH_2PO_4 (g)**	Na_2HPO_4 (g)**
1	0,00	0,00	0,00
2	0,88	0,60	0,54
3	1,42	1,20	0,60
4	2,63	2,40	0,89
5	5,20	4,80	1,70
6	7,80	7,20	2,56
7	10,10	9,60	2,98

* Milimol de fosfato por grama de amido.

** Quantidade de NaH_2PO_4 e Na_2HPO_4 utilizada para 10 g de amido.

Foram pesados 10 g de amido nativo, o qual foi suspenso na solução de sais de fosfato e essa mistura agitada durante 20 minutos. A suspensão foi filtrada por filtração a vácuo em funil de Buchner através de papel de filtro com diâmetro de 15 cm. Em seguida, a massa filtrada foi desintegrada e seca durante 24 horas a 55 °C em

estufa com circulação forçada de ar. A mistura seca foi pulverizada em almofariz e seca a 65 °C durante 90 minutos em estufa com circulação forçada de ar.

Para realizar a fosfatação, essa mistura foi aquecida a temperatura de 150 °C durante 3 horas em estufa. O produto foi resfriado e suspenso em 500 mL de metanol 50 % (v/v) e a suspensão agitada durante 30 minutos a fim de remover os compostos que não participam da reação (ortofosfatos, difosfatos e produtos de amidos degradados). O produto foi recuperado através de filtração a vácuo em funil de Buchner e, em seguida, desidratado por lavagem com 200 mL de etanol anidro.

O amido fosfatado foi suspenso em 200 mL de água deionizada e posteriormente recuperado por floculação com 200 mL de acetona. O precipitado foi recuperado através de filtração a vácuo, a água e acetona foram liberadas por lavagem com 200 mL de etanol anidro. Este produto foi seco em estufa com circulação forçada de ar a 45 °C por 24 horas, pulverizado em almofariz e passado em peneira de 60 mesh.

3.2.3 Caracterização dos amidos modificados

Os amidos de mandioca fosfatados obtidos foram caracterizados quanto à amilose aparente, difração por raios-X e cristalinidade relativa, morfologia geral em microscópio eletrônico de varredura, tamanho e distribuição dos grânulos, poder de inchamento e solubilidade, propriedades de pasta, propriedades térmicas (de acordo com as metodologias descritas no item 3.2.1.2) e teor de fósforo (metodologia descrita no item 3.2.1.1.8). Além dessas análises, foi realizada a determinação do grau de substituição (DS) nos amidos modificados obtidos por fosfatação. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

3.2.3.1 Grau de substituição (DS)

O grau de substituição (DS) por grupos monoéster fosfato foram calculados de acordo com a equação:

$$\text{Grau de substituição (DS)} = \frac{162 P}{(3100 - 103 P)}$$

Onde:

P = porcentagem determinada de fósforo do amido fosfatado;

162 = massa molar da unidade de anidroglicose;

3100 = massa molar do fósforo multiplicado por 100;

103 = massa molar do fosfato substituinte (NaHPO_3).

3.2.4 Preparo da maionese

Foram realizados testes de aplicação do amido de milho comercial (padrão), do amido de mandioca nativo (tratamento 1) e dos amidos de mandioca fosfatados com níveis de fósforo aceitáveis pela legislação para uso em alimentos (tratamentos 2 e 3), em maioneses com 30 % (m/m) de óleo, conforme formulação orientativa e procedimento desenvolvidos no laboratório do Centro de Raízes e Amidos Tropicais da UNESP/ Botucatu, descritos na Tabela 4. Cada batelada preparada foi de 1 kg.

3.2.4.1 Formulação

Tabela 4. Formulação orientativa de maionese com 30 % de óleo.

Ingredientes	(%)
Fase Aquosa	
Água	50,971
Açúcar refinado	3,500
Sal refinado	2,100
EDTA	0,008
Sorbato de potássio	0,080
Ovo líquido pasteurizado (29 % de sólidos)	5,000
Goma xantana	0,100
Amido	4,400
Vinagre de álcool (5% acidez total)	3,500
Ácido Láctico 85 %	0,200
Fase Oleosa	
Óleo de soja	30,000
Aroma de limão	0,001
Aroma de mostarda	0,001
Corante beta caroteno	0,140

3.2.4.2 Procedimento

Para o preparo da pasta de amido o sorbato de potássio e todos os ingredientes em pó (açúcar, sal, EDTA, goma xantana e amido), nessa ordem, foram adicionados à água, sob vigorosa agitação, evitando a formação de grumos. A mistura foi transferida para panela e aquecida à temperatura de 85 °C por 4 minutos. Depois de pronta, a pasta foi resfriada em refrigerador até a temperatura de 15 °C.

Para o preparo da fase oleosa todos os ingredientes lipossolúveis (aromas e corante beta caroteno) foram misturados ao óleo de soja e também refrigerados à temperatura de 15 °C.

Transferiu-se a pasta de amido para liquidificador e ovo líquido pasteurizado foi adicionado lentamente (velocidade média do liquidificador). Depois do ovo, a fase oleosa foi adicionada por 20 segundos a uma velocidade alta (máxima do liquidificador). Após transcorridos 30 segundos do início da adição da fase oleosa, vinagre e ácido láctico foram adicionados em velocidade alta, batendo por mais 10 segundos. Transcorridos 40 segundos contados a partir do início da adição da fase oleosa, o equipamento foi desligado e a maionese envasada em potes plásticos esterilizados de 200 g.

3.2.5 Caracterização da maionese

As maioneses preparadas com o amido de milho comercial (padrão), amido de mandioca nativo (tratamento 1) e amidos de mandioca fosfatados com níveis de fósforo aceitáveis pela legislação para uso em alimentos (tratamentos 2 e 3) foram submetidas às análises de pH, acidez titulável, textura e estabilidade da emulsão, nos tempos 0, 7 e 14 dias de estocagem (período crítico após a fabricação onde o amido tende a se retrogradar de forma mais rápida no produto). A microscopia óptica e a análise sensorial foram realizadas nas maioneses após 14 dias de estocagem. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

3.2.5.1 Potencial hidrogeniônico (pH)

O potencial hidrogeniônico das maioneses foi determinado utilizando-se a metodologia descrita por Plata-Oviedo e Camargo (1998). Foram pesados 10 g de amostra em béquer e misturados com 100 mL de água destilada, com o auxílio de bastão de vidro. Após agitação em agitador magnético, por dez minutos, o pH foi determinado utilizando-se pHmetro.

3.2.5.2 Acidez titulável

O teor de acidez das maioneses foi determinado por titulação de suspensão preparada da amostra (10 g de maionese em 100 mL de água destilada) com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol L⁻¹ padronizado com biftalato de potássio, utilizando-se fenoftaleína como indicador, conforme descrito nas Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (ZENEBON et al., 2008). Os resultados foram expressos em porcentagem de ácido láctico.

3.2.5.3 Textura

A análise de textura nas maioneses foi realizada por meio do método descrito por Liu, Xu e Guo (2007) com algumas modificações. O analisador de textura (Stable MicroSystems LTDA., TA-XT Plus, Godalming, Reino Unido) com célula de carga de 50 kg, conectado a um computador provido do software *Exponent Lite* (Stable Micro Systems Ltd, versão 4.0.13.0, Godalming, Reino Unido) foi usado para avaliar a firmeza das amostras de maionese. Em cada recipiente cilíndrico acrílico (diâmetro 50 mm e altura 40 mm) as amostras foram colocadas com espátula até altura de aproximadamente 20 mm e tempo de repouso de 30 minutos. As amostras foram comprimidas em processo de extrusão com sonda cilíndrica de alumínio (SMS P/36R) de 36 mm de diâmetro. A velocidade da sonda foi fixada em 1,0 mm s⁻¹, penetrando 10 mm na amostra. A força e a distância foram medidas a partir de 0,05 N, para eliminar o efeito da irregularidade da superfície de contato da amostra com a sonda. A firmeza foi obtida pelos valores da máxima força (newton) positiva aplicada pela sonda durante a compressão da amostra.

3.2.5.4 Estabilidade da emulsão

A estabilidade da emulsão das maioneses foi realizada utilizando-se o método descrito por Mun et al. (2009). Foram transferidos 30 g (F0) de cada amostra de maionese para tubos falcon com capacidade para 50 mL (diâmetro interno 30 mm e altura 130 mm) e então armazenadas em estufa a 50 °C por 48 horas. Posteriormente, os tubos foram processados em centrífuga durante 10 minutos a 1428 x g (3000 rpm) para remover a camada de óleo superior. O peso da fração precipitada (F1) foi medido, e a estabilidade da emulsão caracterizada como:

$$(\%) = (F1 / F0) \times 100$$

3.2.5.5 Microscopia óptica

As estruturas do amido presente nas maioneses, após o processamento, foram observadas utilizando um microscópio óptico (AxioCam ICc 5 da Zeiss) acoplado à câmera digital que registrou as imagens, de acordo com a metodologia utilizada por Mun et al. (2009) e Su et al. (2010) com algumas modificações. Uma gota de cada amostra de maionese em solução com água a 10 % (m/v) foi colocada cuidadosamente em uma lâmina de microscópio. Posteriormente, em cima da amostra a 10 %, foi adicionada uma gota de lugol e então coberta com uma lamínula. Foram feitas observações de cada amostra em ampliação de 40 vezes.

3.2.6 Análise sensorial

A análise sensorial das maioneses foi realizada após 14 dias de armazenamento em temperatura a 25 °C. O teste foi aplicado com 60 provadores, funcionários e alunos da UNESP/ Botucatu, adultos, não treinados, de ambos os sexos, com idade entre 18 e 46 anos, e que fossem consumidores de maionese. O protocolo de pesquisa foi previamente aprovado pelo Comitê de Ética em Pesquisa (CAAE: 50993615.8.0000.5411).

O objetivo foi avaliar a aceitação das três maioneses testes, produzidas com o amido de mandioca nativo (tratamento 1) e com os amidos de mandioca

fosfatados (tratamentos 2 e 3), quando comparadas com a maionese padrão, produzida com o amido de milho comercial. Para isso, aplicou-se o teste de aceitação por escala hedônica de nove pontos, onde, em escala decrescente, as notas correspondem a: (9) gostei muitíssimo; (8) gostei muito; (7) gostei moderadamente; (6) gostei ligeiramente; (5) não gostei, nem desgostei; (4) desgostei ligeiramente; (3) desgostei moderadamente; (2) desgostei muito e (1) desgostei muitíssimo (DUTCOSKY, 1996). Foram avaliados os atributos aroma, sabor, textura e aparência global. Também foi realizada a intenção de compra das maioneses utilizando escala de cinco pontos com extremos, 1 - “Certamente não compraria” e 5 - “certamente compraria” (MEILGAARD; CIVILLE; CARR, 1999).

As quatro amostras de maionese (Padrão= amido de milho comercial, Tratamento 1= amido de mandioca nativo ou 0 milimol de fosfato g^{-1} de amido, Tratamento 2= amido de mandioca fosfatado com 0,88 milimol de fosfato g^{-1} de amido e Tratamento 3= amido de mandioca fosfatado com 1,42 milimol de fosfato g^{-1} de amido) foram apresentadas aos participantes de forma monódica em copos plásticos codificados com números de três dígitos aleatórios. O delineamento do teste sensorial apresenta-se descrito na Tabela 5. A ficha de avaliação sensorial e o termo de consentimento livre e esclarecido (TCLE) encontram-se nos Anexos I e II.

Tabela 5. Delineamento do teste sensorial de aceitação.

Itens	Descrição
Maionese	1 colher de chá (5 g) espalhada sobre a torrada
Torrada	1 torrada pequena para cada amostra
Temperatura dos produtos	25 °C (temperatura ambiente)

3.2.7 Análise estatística dos dados

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA), com o auxílio do sistema estatístico *Sisvar*. Para as análises dos amidos nativo de mandioca e milho comercial e para as análises das maioneses, as médias foram comparadas pelo teste t (DMS) ($p < 0,05$). Os efeitos das concentrações de fosfato adicionadas ao amido de mandioca foram avaliados por análise de regressão,

adotando-se como critério para a escolha do modelo, a magnitude dos coeficientes de regressão significativos ao nível de 5 % de probabilidade pelo teste F.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos amidos de mandioca nativo e milho comercial

4.1.1 Composição físico-química

O amido pode apresentar diferentes proporções de lipídeos, proteínas, fibras totais e minerais conforme a sua origem botânica ou eficiência no método de extração. Quanto menor o teor desses componentes, melhor a qualidade do amido para as diversas aplicações industriais. A composição físico-química dos amidos de mandioca nativo e milho comercial está apresentada na Tabela 6.

A composição centesimal mostrou que os amidos estudados estão de acordo com a legislação vigente (BRASIL, 1978; BRASIL, 2005).

Segundo Franco et al. (2001) é importante que a matéria-prima apresente baixos teores de constituintes menores e um alto teor de amido, características essas que podem ser encontradas, de acordo com a maioria dos autores, no amido de mandioca. A somatória dos constituintes menores nos amidos de mandioca nativo e milho comercial foi de 0,69 % e 0,98 %, respectivamente, indicando que os produtos apresentaram grau de pureza adequado (<1 %).

Tabela 6. Composição físico-química dos amidos de mandioca nativo e milho comercial.

Análises	Teores (% em b.u.*)	
	Mandioca	Milho
Umidade	12,39±0,02	12,34±0,80
Cinzas	0,01±0,00	0,24±0,03
Proteína	0,22±0,04	0,36±0,02
Fibra	0,35±0,07	0,15±0,11
Lipídeos	0,09±0,01	0,10±0,02
Açúcares Totais	0,01±0,00	0,07±0,01
Amido	86,93±0,03	86,74±0,18
Fósforo	0,01±0,00	0,06±0,01
pH	6,28±0,04	5,40±0,01
Acidez (mL de NaOH 100 g ⁻¹)	0,56±0,05	3,62±0,05

*b.u.= base úmida

Leonel, Freitas e Mischon (2009) caracterizando o amido de mandioca para uso na produção de extrusados obtiveram 12,2 % de umidade, 0,1 % de cinzas, 0,07 % de proteínas, 0,15 % de fibras, 0,26 % de lipídeos, 0,14 % de açúcares totais e 88,43 % de amido. Estes resultados encontram-se próximos aos obtidos neste experimento quanto à umidade e ao teor de amido, e distantes principalmente quanto ao teor de fibras, o que pode ser reflexo de diferentes métodos de extração de amido utilizados.

Batista, Silva e Liberato (2010) encontraram para amido de milho nativo comum 11,7 % de umidade e 86,97 % de amido, valores próximos aos obtidos no presente trabalho. Hoover e Manuel (1996) encontraram 0,03 % de cinzas, 0,12 % de proteína e 0,75 % de lipídeos, valores distantes aos obtidos no amido de milho comercial estudado. Diferenças como essas mostram que a modificação (física, química, enzimática ou genética) não detalhada pela empresa fornecedora do amido de milho comercial alterou sua composição físico-química.

Nos amidos de raízes e tubérculos o fósforo está presente principalmente na forma de monoéster fosfato, ligado normalmente no C3 e C6 de suas unidades glicosídicas. Presente em grandes quantidades principalmente em amido de batata, o monoéster fosfato tem papel importante nas propriedades funcionais do amido.

O teor de fósforo encontrado nos amidos estudados foi baixo. Para o amido de mandioca nativo o valor encontrado (0,01 %) foi o mesmo encontrado por Peroni, Rocha e Franco (2006) e por Pérez et al. (1999). Para o amido de milho comercial o teor de fósforo encontrado (0,06 %) foi superior aos 0,03 % encontrado por Peroni (2003) em amido de milho nativo comum, que também pode ser reflexo do tipo de modificação aplicada. De acordo com a literatura, as maiores fontes de fósforo estão mesmo nos amidos de cereais, onde os lisofosfolipídios são complexados pelas hélices de amiloses, reduzindo a capacidade de ligação do amido com a água e tornando suas pastas mais opacas e menos viscosas.

4.1.2 Caracterização morfológica, estrutural e física dos amidos de mandioca nativo e milho comercial

4.1.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e tamanho e distribuição dos grânulos

O tamanho e a forma de grânulos de amido estão entre os fatores de importância na determinação de usos potenciais de amidos. Grânulos pequenos (2,0 μm) podem ser usados como substitutos de gordura devido ao tamanho ser semelhante ao dos lipídeos (LEONEL, 2007). A Figura 13 apresenta o aspecto geral dos grânulos dos amidos de mandioca nativo e milho comercial por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a Figura 14 apresenta a distribuição de tamanho dos grânulos dos amidos de mandioca nativo e milho comercial.

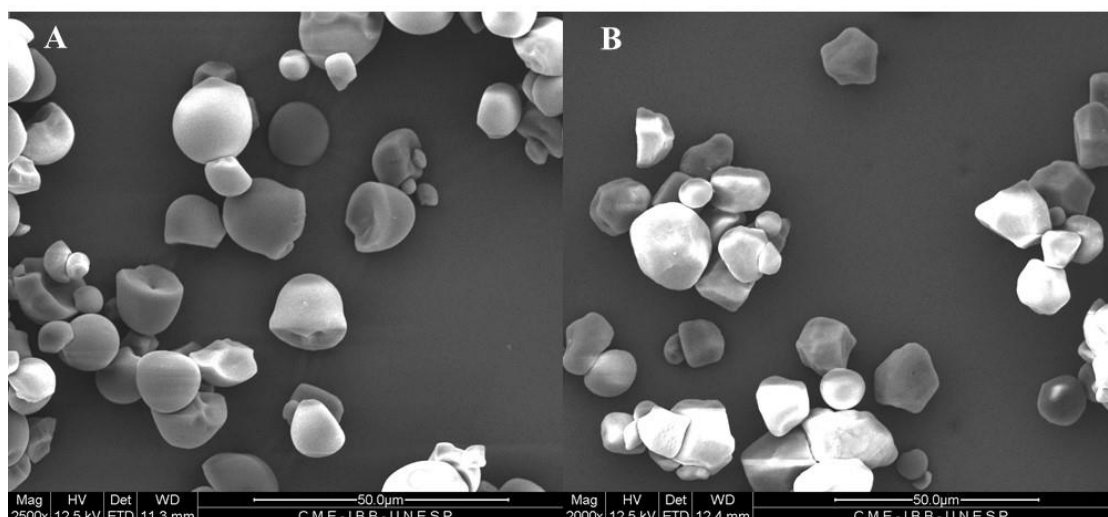


Figura 13. Aspecto geral dos grânulos de amido obtidos por microscopia eletrônica de varredura. A= amido de mandioca (aumento 2500x); B= amido de milho comercial (aumento 2000x).

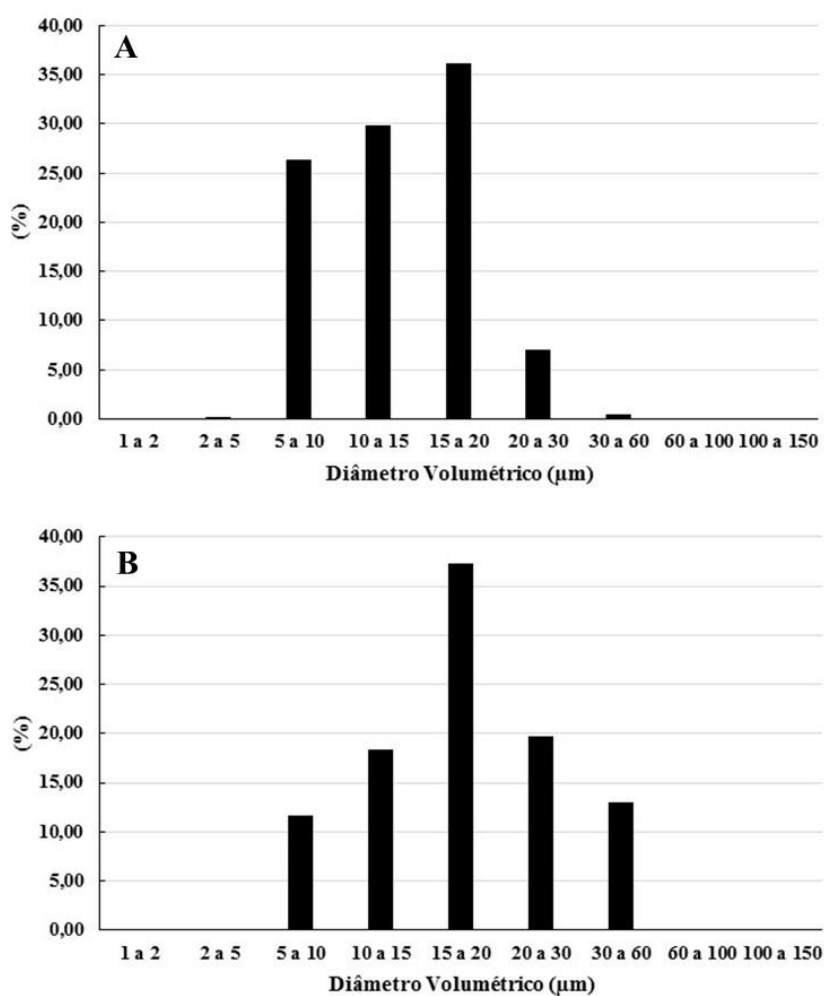


Figura 14. Distribuição de tamanho dos grânulos (diâmetro volumétrico em micrômetro). A= amido de mandioca; B= amido de milho comercial.

Os grânulos do amido de mandioca nativo apresentaram superfície lisa e forma arredondada (Figura 13A). Foi possível observar também vários grânulos apresentando uma das extremidades truncadas como já relatado por vários autores (JANE et al., 1994; ATICHOKUDOMCHAI; SHOBSNGOB; VARAVINIT, 2000; MISHRA; RAI, 2006; FERRINI, et al., 2008).

A distribuição de tamanho mostrou grânulos de diferentes tamanhos no amido de mandioca (Figura 14A), o que já era esperado devido ao processo de tuberização da raiz a partir de um câmbio central (Leonel, 2007). A distribuição teve predomínio de grânulos com diâmetro volumétrico entre 15 e 20 μm , o mesmo observado por Leonel (2007) e Singh et al. (2003). Rolland-Sabate et al. (2012) relataram predomínio de grânulos de amido de mandioca com diâmetro entre 7 e 20 μm .

Os grânulos do amido de milho comercial apresentaram forma poligonal e irregular (Figura 13B), com predomínio de grânulos com diâmetro volumétrico entre 15 e 20 μm (Figura 14B), o mesmo observado para o amido de mandioca. Fu et al. (2012) observou maior predomínio de grânulos com diâmetro volumétrico entre 20 e 30 μm em amido de milho nativo, diferente do observado no amido de milho comercial estudado.

O diâmetro médio dos grânulos de amido de mandioca nativo foi menor que do amido de milho comercial (Tabela 7). Srichuwong et al. (2005) observaram diâmetro médio de 23,2 e 21,4 μm para amidos nativos de mandioca e milho, respectivamente, ou seja, valores mais altos que os encontrados no presente estudo. De acordo com Defloor, Dehing, Delcour (1998) e Rolland-Sabate et al. (2013) o diâmetro médio de grânulos de diferentes genótipos de mandioca pode variar de 10 a 18 μm .

Tabela 7. Diâmetro médio dos grânulos dos amidos de mandioca nativo e milho comercial.

Parâmetro	AMIDO	
	Mandioca	Milho
Diâmetro médio (μm)	15,02 $\pm$ 0,07 ^b	20,45 $\pm$ 1,27 ^a

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

As diferenças no diâmetro médio dos grânulos, encontradas por diferentes autores, podem ser devido ao uso de plantas de diferentes variedades, idades ou épocas de colheita, ou ainda podem decorrer de diferentes metodologias de mensuração do

tamanho (ROCHA; DEMIATE; FRANCO, 2008).

4.1.2.2 Amilose aparente

O amido é composto por dois principais componentes moleculares, a amilose e a amilopectina. O teor de amilose está diretamente relacionado com a constituição estrutural das regiões cristalinas e amorfas do grânulo (GALLANT et al., 1982) e afeta as propriedades funcionais de gelatinização, retrogradação, empastamento, inchamento e a susceptibilidade à hidrólise enzimática (GÉRARD; BARRON; PLANCHOT, 2001; YOU; IZYDORCZYK, 2002). O teor de amilose aparente dos amidos de mandioca nativo e milho comercial estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Teor de amilose aparente presente nos amidos de mandioca nativo e milho comercial.

Parâmetro	AMIDO	
	Mandioca	Milho
Amilose aparente (%)	21,47±0,31 ^a	15,80±0,14 ^b

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

Para a quantificação do teor de amilose no amido, existem metodologias baseadas em Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), ligação com iodo, cromatografia, entre outros. Diferentes métodos podem trazer diferentes resultados para a mesma amostra (ZHU et al., 2011; CHAROENKUL et al., 2006). Além disso, os teores de amilose podem sofrer grandes variações devido a diferentes variedades genéticas, estações de plantio ou idade da planta (RECHSTEINER, 2009).

O amido de mandioca nativo apresentou maior teor de amilose aparente em relação ao amido de milho comercial, opostamente ao observado por Srichuwong et al. (2005), que estudando amidos de diferentes fontes botânicas, obtiveram valores de amilose aparente de 17,9 % para amido de mandioca e 23,4 % para amido de milho nativo comum.

Chandanasree, Gul e Riar (2016) encontraram em amido de mandioca teor de amilose de 25,97 %, próximo ao obtido no presente trabalho. O baixo teor de amilose aparente encontrado no amido de milho comercial em comparação com o amido de milho nativo pode também estar relacionado às diferentes mudanças nas

propriedades físico-químicas dos grânulos de amido que a modificação pode ter causado.

Zhu (2015) observou variações de 0 a 30,3 % no teor de amilose em amido de mandioca. Sánchez et al. (2009) ao estudar uma coleção de 4050 genótipos de mandioca encontrou teores de amilose que variaram de 15,2 a 25,5 %. Diversos outros autores também têm observado a influência de fatores agronômicos sobre o teor de amilose em amido de mandioca.

4.1.2.3 Difração de raios- X e cristalinidade relativa

A difração de raios-X, considerado melhor método para estimar a cristalinidade, detecta as repetições ordenadas regulares das hélices, refletindo a ordem tridimensional dos cristais do amido. Por meio desta classificação pode-se agrupar a maioria dos amidos de acordo com suas propriedades físicas (GALLANT et al., 1982; BARRON et al., 2001).

Os difractogramas de raios-X dos amidos de mandioca nativo e milho comercial estão apresentados na Figura 15. O amido de mandioca nativo apresentou picos em 17 °, 18 ° e 23 °, levando a classificação desse amido como tipo A. Nos trabalhos de Cavallini e Franco (2010) e Rocha et al. (2011) o polimorfo tipo A também foi observado para amido de mandioca. No entanto, nos estudos de Gallant et al. (1992) e Jyothi, Sajeev e Sreekumar (2010) esse amido foi classificado como tipo C. Assim como o amido de mandioca, o amido de milho comercial apresentou características do polimorfo do tipo A, comum em amido de cereais. O mesmo padrão tipo A para amido de milho também foi citado no estudo feito por Srichuwong et al. (2005).

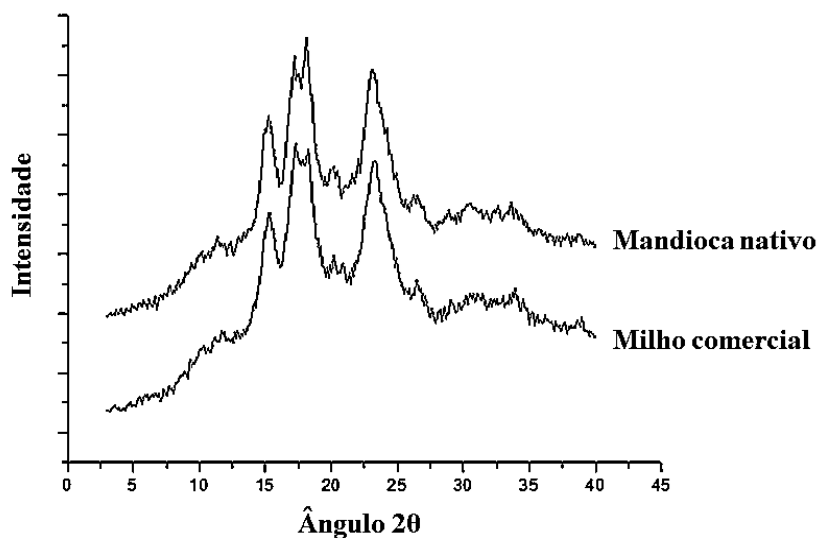


Figura 15. Difractogramas de raios-X dos amidos de mandioca nativo e milho comercial.

De acordo com Zobel (1988) grânulos nativos de amido possuem cristalinidade variando de 15 a 45 %. A cristalinidade relativa do amido de mandioca foi menor que a do amido de milho (Tabela 9). Isso decorre principalmente da diferença no teor de amilose de ambos, que foi de 21,47 % para amido de mandioca e 15,80 % para amido de milho. Quanto maior o teor de amilose, menor o grau de cristalinidade, uma vez que a quantidade de duplas hélices diminui com o aumento do teor de amilose (CHEETHAM; TAO, 1997).

Tabela 9. Cristalinidade relativa dos amidos de mandioca nativo e milho comercial.

Parâmetro	AMIDO	
	Mandioca	Milho
Cristalinidade relativa (%)	37,76±0,75 ^b	40,34±0,51 ^a

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

Srichuwong et al. (2005) encontraram cristalinidade relativa de 31,0 e 35,8 % para amidos nativos de mandioca e milho nativo comum, respectivamente, ou seja, valores mais baixos que os encontrados neste trabalho. Ferrini et al. (2008) ao analisarem o amido de mandioca nativo, também encontraram o mesmo padrão tipo A, com cristalinidade relativa de 25,24 %. Zobel (1988) observou cristalinidade relativa de 38 % para amido de mandioca, concordando com o resultado obtido no presente estudo.

4.1.2.4 Poder de inchamento e solubilidade

Quando o amido é aquecido em excesso de água acima da temperatura de gelatinização, a estrutura cristalina é rompida (devido às quebras das ligações de hidrogênio) e as moléculas de água formam ligações de hidrogênio com os grupos hidroxilas da amilose e amilopectina. Isso causa aumento do tamanho do grânulo devido ao inchamento e solubilidade, que variam com a fonte botânica do amido.

O amido de mandioca nativo apresentou maiores valores de poder de inchamento e solubilidade em relação ao amido de milho comercial (Tabela 10). De acordo com Franco et al. (2001) o amido de mandioca possui alto poder de inchamento, pois os grânulos desses amidos incham muito quando cozidos em água e as forças que mantêm sua estrutura se tornam frágeis frente à agitação mecânica, o que é revelado pela instabilidade ao cozimento (quebra de viscosidade) nas propriedades de pasta.

Tabela 10. Poder de inchamento e solubilidade dos grânulos dos amidos de mandioca nativo e milho comercial a 95 °C.

Parâmetro	AMIDO	
	Mandioca	Milho
Poder de Inchamento (%)	40,22±1,80 ^a	23,63±0,57 ^b
Solubilidade (%)	41,12±0,77 ^a	31,24±1,43 ^b

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

Em amido de mandioca nativo, Pepe (2011), Peroni (2003) e Tian et al. (1991) encontraram maiores valores de poder de inchamento e menores valores de solubilidade em temperaturas entre 90 e 95 °C, quando comparados com o amido de mandioca nativo estudado. Silva et al. (2006) encontraram valores de 14,5 e 19,7 % para poder de inchamento e solubilidade a 90 °C, respectivamente, ou seja, valores mais baixos que os encontrados no presente trabalho. De acordo com Balagopalan et al. (1988) amidos de cereais tem menor poder de inchamento e solubilidade que amidos de raízes e tubérculos, o mesmo observado neste experimento.

4.1.2.5 Propriedades de pasta

As propriedades de pasta de amidos estão relacionadas a uma série

de fatores, incluindo proporção e tipo de cristalinidade, como tamanho e estrutura do grânulo (LINDEBOOM; CHANG; TYLER, 2004). A curva de viscosidade representa o comportamento durante o aquecimento e permite avaliar as características da pasta formada, devido às modificações estruturais das moléculas de amido, e de outros componentes e, também, a tendência à retrogradação durante o resfriamento. Essas características determinam as propriedades funcionais das matérias-primas amiláceas e suas diversas aplicações industriais.

A viscosidade inicial a 25 °C, também chamada de viscosidade de pasta a frio, indica a capacidade dos amidos absorverem água a temperatura ambiente e formar uma pasta, gel ou líquido viscoso (TROMBINI, 2010). Os amidos estudados apresentaram viscosidade quase nula a essa temperatura, indicando que ambos são insolúveis e incapazes de formar gel a frio (Tabela 11).

Tabela 11. Propriedades de pasta dos amidos de mandioca nativo e milho comercial determinadas em Rápido Visco Analisador.

AMIDO	RVU				
	Inicial	Pico	Quebra	Final	R
Mandioca	0,94±0,08 ^b	409,64±1,76 ^b	257,72±3,79 ^a	380,36±2,79 ^b	228,45±0,82 ^b
Milho	1,14±0,14 ^a	442,44±2,96 ^a	176,03±1,40 ^b	751,25±2,44 ^a	484,83±0,87 ^a

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

A viscosidade de pico está relacionada com a capacidade de absorção de água do amido e a viscosidade final indica a capacidade do amido de formar uma pasta viscosa após o cozimento e o resfriamento. O *setback* ou retrogradação do amido está relacionada à capacidade das cadeias de amilose se recrystalizarem durante o resfriamento e formar um gel de textura firme (LEON et al., 2010).

Observou-se que há grande diferença entre as amostras, o que já era esperado, visto que a modificação tem grande influência nas propriedades de pastas de amidos, como o observado no amido de milho comercial. Os resultados obtidos para os amidos de mandioca nativo e milho comercial mostraram que o amido de milho comercial apresentou maiores valores de pico de viscosidade, viscosidade final e tendência à retrogradação, o que indica que esse amido possui maior sensibilidade à temperatura. O amido de mandioca mostrou maior valor apenas para a quebra de viscosidade, que é

causada pela ruptura dos grânulos inchados, indicando menor estabilidade dos géis formados, ou seja, maior sensibilidade às forças mecânicas e ao cisalhamento (ROJAS; ROSELL; BENEDITO, 1999).

O amido de mandioca apresentou perfil de viscosidade característico para este amido, ou seja, baixa viscosidade a frio (25 °C), alta viscosidade de pico, alta quebra de viscosidade e baixa tendência à retrogradação, o mesmo observado por Trombini (2010). De acordo com Rickard, Asaoka e Blanshard (1991) o amido de mandioca possui alto grau de inchamento, resultando em alto pico de viscosidade e rápida quebra no gel.

Nos amidos de cereais os altos valores de *setback* indicam altas taxas de retrogradação e sinérese no amido (ROJAS; ROSELL; BENEDITO, 1999), assim como foi observado no presente estudo para o amido de milho comercial. Comparando com amidos de cereal normal, os amidos de raízes e tubérculos apresentam baixa resistência ao atrito mecânico e baixa tendência à retrogradação (PERONI, ROCHA; FRANCO, 2006). A tendência à retrogradação do amido de mandioca pode ser determinada pela afinidade dos grupos hidroxilas de uma molécula para outra ocorrendo principalmente entre as moléculas de amilose, e sua baixa tendência à retrogradação pode ser devida a massa molecular da fração de amilose, ou seja, menor número de hidroxilas.

A ação da amilose na gelatinização do amido é, ao mesmo tempo, diluente e inibidora do inchamento (SINGH et al., 2003). O maior teor de amilose observado para o amido de mandioca nativo limitou o inchamento dos grânulos. Além disso, este amido também apresentou maior quantidade de grânulos com tamanho menor que 10 µm, quando comparado com o amido de milho comercial. A maior quantidade de grânulos pequenos e, conseqüentemente, o menor diâmetro médio dos grânulos de amido de mandioca em comparação com o amido de milho comercial, também podem ter contribuído para os menores valores de viscosidade encontrados para este amido.

4.1.2.6 Propriedades térmicas

O amido quando aquecido em excesso de água sofre uma transição de segunda ordem, irreversível, denominada gelatinização, que corresponde ao rompimento, expansão e hidratação da estrutura granular e ainda solubilização das

macromoléculas constituintes do amido (TROMBINI, 2010). A Tabela 12 apresenta as propriedades térmicas dos amidos gelatinizados determinadas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

Tabela 12. Propriedades de gelatinização dos amidos de mandioca nativo e milho comercial.

AMIDO	T _o (°C)	T _p (°C)	T _f (°C)	ΔT (°C)	ΔH _{gel} (J/g)
Mandioca	59,66±0,19 ^b	64,81±0,28 ^b	71,18±0,52 ^b	11,52±0,71 ^a	8,31±0,55 ^b
Milho	63,97±0,25 ^a	68,53±0,08 ^a	73,37±0,04 ^a	9,40±0,29 ^b	12,26±1,49 ^a

Letras iguais na mesma coluna não diferem significativamente entre si pelo teste t (DMS) ($p < 0,05$). T_o= temperatura inicial; T_p= temperatura de pico; T_f= temperatura final; ΔT= Faixa de temperatura (T_f - T_o); ΔH_{gel}= variação de entalpia de gelatinização.

Os resultados obtidos mostraram que o amido de milho comercial apresentou valores mais elevados de T_o, T_p, T_f e ΔH_{gel} em relação ao amido de mandioca nativo. Segundo Thomas e Atwell (1999) as temperaturas de gelatinização de amidos de raízes como a mandioca (52-65 °C) são ligeiramente menores que as dos amidos de cereais, como milho (62-80 °C), o mesmo observado no presente estudo.

Estudos apontam que as propriedades térmicas de amidos estão estritamente relacionadas com o tamanho e a distribuição de tamanho dos seus grânulos (MADSEN; CHRISTENSEN, 1996). Campbell, Berke e Glover (1996) observaram correlação positiva de alta significância entre o tamanho dos grânulos e as propriedades térmicas (DSC) de amido de 35 variedades de milho em cultivares de regiões tropicais e subtropicais, apontando que grânulos com diâmetros maiores possuem maiores valores de DSC (T_o, T_p, T_f). Isso indica que o maior diâmetro médio do amido de milho comercial estudado pode estar relacionado a maiores valores de temperatura de gelatinização quando comparado com o amido de mandioca nativo.

Os valores obtidos nas propriedades de gelatinização para o amido de mandioca nativo e milho comercial foram próximos aos encontrados por Srichuwong et al. (2005) para amido de mandioca nativo e amido de milho nativo comum, tendo uma diferença menor para T_f e ΔH nos dois amidos estudados.

Quando o amido gelatiniza e incha, as ligações de hidrogênio são quebradas e os grânulos se rompem e se dissociam. Deste modo, as propriedades de gelatinização e inchamento são controlados em parte pela estrutura da amilopectina e a composição do amido, enquanto que a amilose e os lipídios o inibem (TESTER;

MORRISON, 1990; TESTER, 1997). Como as regiões cristalinas do grânulo de amido são geralmente compostas de amilopectina e não de amilose, amidos com alto teor de amilose apresentam baixas temperaturas de gelatinização (inicial e de pico) (NODA et al., 1998). De acordo com o observado neste estudo, as menores temperaturas de gelatinização para o amido de mandioca nativo em relação ao amido de milho comercial podem estar relacionadas ao maior teor de amilose.

O ΔT (faixa de temperatura) de gelatinização indica o grau de heterogeneidade dos cristais dentro dos grânulos, enquanto o ΔH (variação de entalpia) reflete a quantidade de duplas hélices que são desfeitas durante a gelatinização (COOKIE; GIDLEY, 1992). Dessa forma, o menor valor de ΔT encontrado no amido de milho comercial indicam uma homogeneidade maior de seus cristais, enquanto que o valor mais elevado de ΔH encontrado pode ser atribuído a maior quantidade de duplas hélices presentes no amido de milho comercial, podendo ser oriundo de maior quantidade de cadeias ramificadas da amilopectina (COOKIE; GIDLEY, 1992), necessitando assim de maior energia para rompê-las.

De acordo com Ellis et al. (1998) a faixa de temperatura de gelatinização do amido é afetada pelas condições do meio durante a síntese do amido, principalmente pela temperatura durante o desenvolvimento do grânulo.

Após a gelatinização, as moléculas de amido se reassociam, fenômeno esse denominado retrogradação. A recristalização da amilopectina ocorre durante o armazenamento e acarreta na reorganização das moléculas de amido (KARIM; NORZIAH; SEOW, 2000). As propriedades térmicas dos amidos retrogradados estão apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13. Propriedades de retrogradação dos amidos de mandioca nativo e milho comercial.

AMIDO	T _o (°C)	T _p (°C)	T _f (°C)	ΔH_{ret} (J/g)	R (%)
Mandioca	43,26±1,63 ^a	52,15±1,25 ^a	62,52±1,63 ^a	1,90±0,39 ^a	22,86±4,25 ^a
Milho	44,92±0,80 ^a	52,90±0,20 ^a	59,53±0,53 ^b	1,42±0,26 ^b	11,71±2,33 ^b

Letras iguais na mesma coluna não diferem significativamente entre si pelo t (DMS) ($p < 0,05$). T_o= temperatura inicial; T_p= temperatura de pico; T_f= temperatura final; ΔT = Faixa de temperatura (T_f - T_o); ΔH_{ret} = variação de entalpia de retrogradação; R (%)= percentual de retrogradação $[(\Delta H_{ret} / \Delta H_{gel}) \times 100]$.

Na avaliação das propriedades térmicas de retrogradação dos amidos de mandioca nativo e milho comercial todos os valores dos parâmetros T_o , T_p , T_F e ΔH foram inferiores aos apresentados nas propriedades térmicas de gelatinização (Tabela 11). O ΔH reflete a fusão das associações de amido (amilose/ amilopectina ou amilopectina/ amilopectina) durante o armazenamento do gel (LAWAL, 2005) e após o armazenamento dos amidos o ΔH diminui indicando menor energia necessária para fundir os cristais reestruturados.

As temperaturas T_o e T_p não diferiram estatisticamente entre os amidos de mandioca nativo e milho comercial, enquanto a T_F foi maior para o amido de milho comercial.

Segundo Singh et al. (2010), a maior variação de entalpia de retrogradação (ΔH_{ret}) está associado a maior tendência do amido à retrogradação e indica a quebra e a fusão da dupla-hélice formada durante o armazenamento, sendo influenciadas pelo comprimento das cadeias laterais da amilopectina. O amido de milho comercial apresentou menor valor de ΔH_{ret} e menor porcentagem de retrogradação (R) em relação ao amido de mandioca.

Nos resultados obtidos da comparação entre o amido de mandioca nativo e o amido de milho comercial, foram observadas diferenças significativas em suas propriedades, indicando que o amido de mandioca em sua forma nativa não possui as características desejáveis para ser aplicado em produtos emulsionados como maionese, tornando-se necessário, portanto, algum tipo de modificação capaz de melhorar essas propriedades.

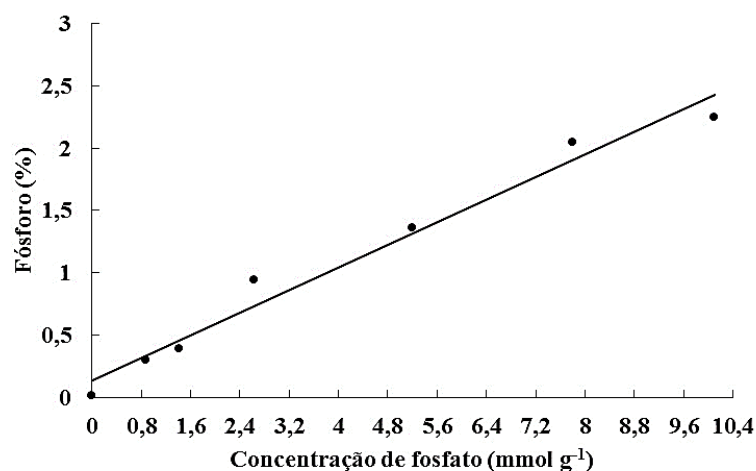
4.2 Caracterização dos amidos modificados

4.2.1 Fósforo e grau de substituição (DS)

O grau de fosfatação do amido determina as suas propriedades físico-químicas e é, portanto, importante para diversas aplicações industriais no setor alimentício. Diferentes níveis e formas químicas dos ésteres de fosfato podem conferir diferentes funcionalidades ao amido fosfatado. Segundo Stahl et al. (2007) o amido fosfatado apresenta pasta mais branca, maior pico de viscosidade, grande resistência à retrogradação e estabilidade a ciclos alternados de congelamento e descongelamento,

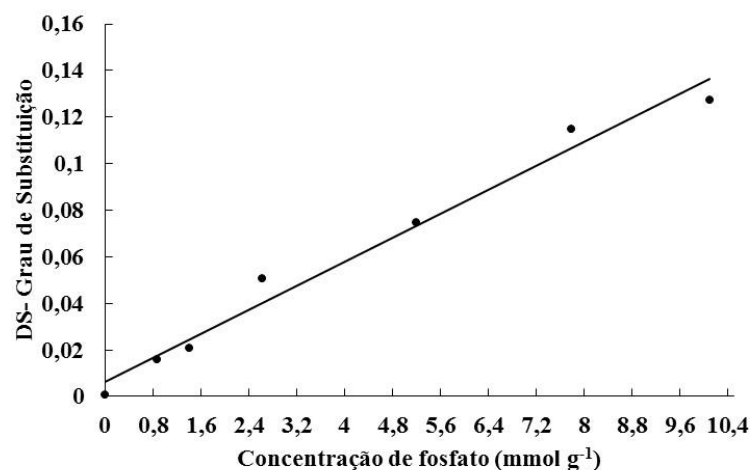
podendo ainda ser empregado como agente emulsificante em produtos emulsionados como a maionese, devido a sua polaridade característica.

Tendo em vista que o *Codex Alimentarius* preconiza níveis de fósforo residuais não superiores a 0,5 % para amido de batata e trigo, e 0,4 % para amidos provenientes de outras fontes, incluindo a mandioca (FAO, 2014); foram avaliados o efeito das concentrações de fosfato sobre o teor de fósforo e o grau de substituição dos amidos modificados de mandioca (Figuras 16 e 17).



$$Y = 0,2269x + 0,1344 \quad R^2 = 0,97 \quad F = 1633,57^{**} \quad CV (\%) = 8,73$$

Figura 16. Efeito das concentrações de fosfato sobre o teor de fósforo dos amidos modificados. $^{**}p < 0,01$ pelo teste F.



$$Y = 0,0129x + 0,0062 \quad R^2 = 0,98 \quad F = 1277,53^{**} \quad CV (\%) = 10,02$$

Figura 17. Efeito das concentrações de fosfato sobre o grau de substituição (DS) dos amidos modificados. $^{**}p < 0,01$ pelo teste F.

Houve aumento linear nos teores de fósforo com o aumento da

concentração de fosfato no amido de mandioca, assim como observado por outros autores que estudaram diferentes fontes botânicas de amido (DANIEL et al., 2006; RECHSTEINER, 2009; BATISTA; SILVA; LIBERATO, 2010; ASCHERI; PEREIRA; BASTOS, 2014; RIBEIRO, 2014). Isto se deve ao fato que os grupos hidroxilas do amido são fixos e a sua reatividade depende da disponibilidade de reagentes a eles. Por isso, é provável que quanto maior a concentração de reagentes, maior a quantidade de moléculas de reagentes disponíveis na proximidade das hidroxilas, dando assim, origem a níveis mais elevados de fosfatação (WALY et al., 1994).

Até a concentração de 1,17 milimol de fosfato g^{-1} de amido os teores de fósforo ficaram dentro do limite recomendado pela legislação para uso em alimentos. O teor de fósforo dos amidos submetidos à fosfatação foi significativamente superior ao amido nativo, indicando que o processo foi efetivo para promover a ligação do fósforo ao amido.

Os graus de substituição (DS) dos amidos de mandioca, como já esperado devido ao aumento no teor de fósforo, apresentaram também aumento linear com o aumento das concentrações de fosfato (Figura 17). É possível que esse comportamento possa ser explicado pela diferença no teor de amilose e pela distribuição dos grupos fosfato entre a amilose e a amilopectina entre os amidos (LIU; RAMSDEM; CORKE, 1999).

Passauer, Bender e Fischer (2010) também observaram esse comportamento do DS em amido de batata e milho waxy, e de acordo com esses autores, o DS depende do tipo de amido utilizado.

Limberger et al. (2008) relatam grau de substituição de 0,003 para amido de quirera de arroz fosfatado, valor inferior aos encontrados para os amidos modificados estudados. Segundo Swinkels (1996) a fosfatação do amido é geralmente operada à DS de 0,02 a 0,15 e o produto resultante contém entre 1 e 5 % de fósforo. Os amidos monofosfatados diferem de seus amidos nativos, pois em DS maiores que 0,07 tendem a ser dispersos em água fria, e produtos com DS de 0,01 a 0,07 apresentam baixas temperaturas de pasta, o mesmo observado no presente trabalho.

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e distribuição de tamanho dos grânulos.

O tamanho e a forma dos grânulos de amido variam com a espécie

botânica, e a distribuição de tamanho varia com o estágio de desenvolvimento da planta e forma de tuberização.

Os amidos modificados de mandioca observados por microscopia eletrônica de varredura apresentaram pequenas diferenças no aspecto geral com o aumento das concentrações de fosfato, apresentando os mesmos formatos e aspectos superficiais característicos dos grânulos de amido de mandioca nativo (Figura 18).

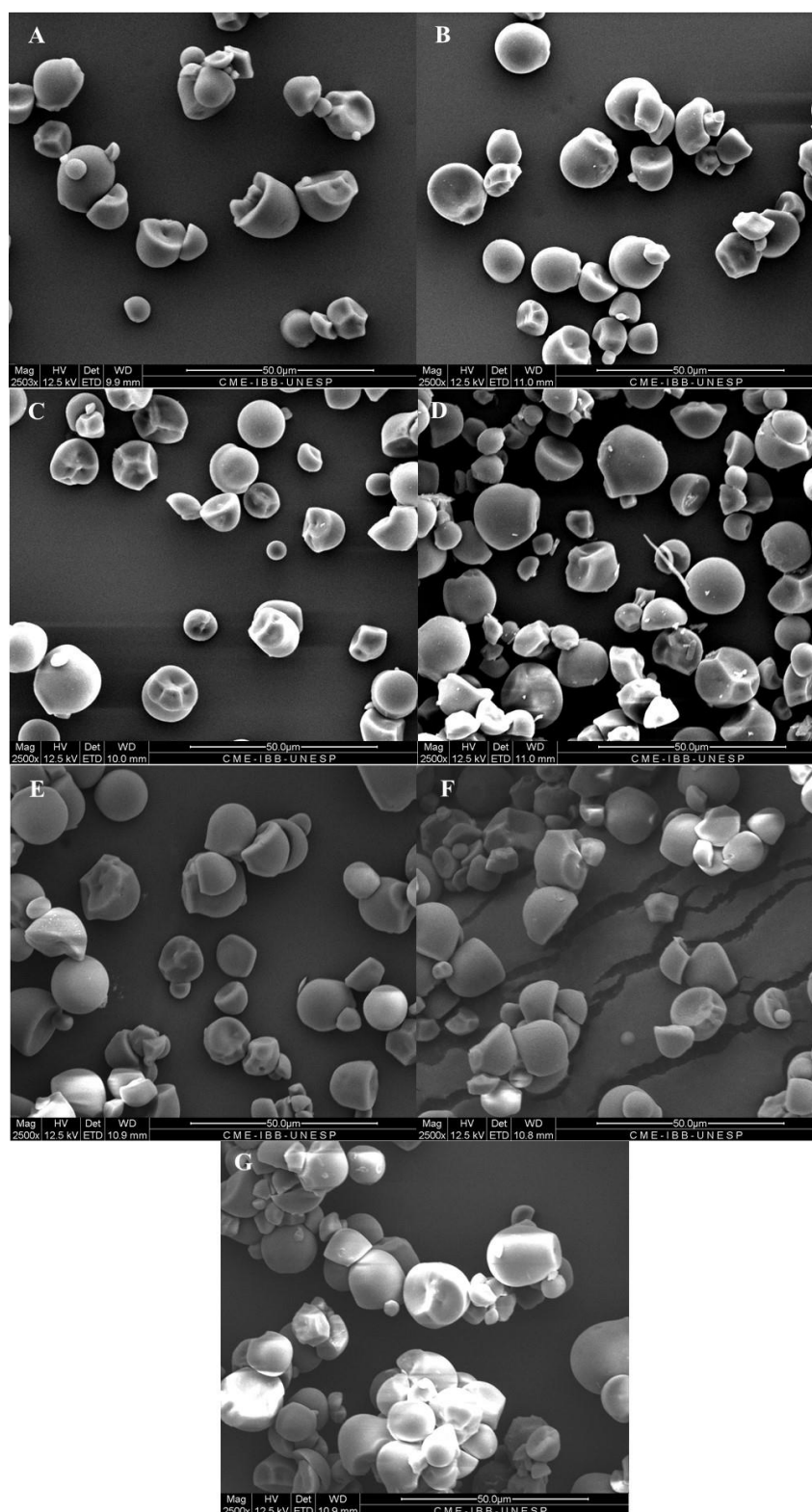


Figura 18. Efeito das concentrações de fosfato sobre o aspecto geral dos amidos modificados obtidos por microscopia eletrônica de varredura. A= 0 milimol de fosfato g^{-1} de amido; B= 0,88 milimol de fosfato g^{-1} de amido; C= 1,42 milimol de fosfato g^{-1} de amido; D= 2,63 milimol de fosfato g^{-1} de amido; E= 5,20 milimol de fosfato g^{-1} de amido; F= 7,80 milimol de fosfato g^{-1} de amido; G= 10,10 milimol de fosfato g^{-1} de amido. Aumento de 2500x.

O efeito das concentrações de fosfato sobre a distribuição de tamanho dos grânulos do amido de mandioca está apresentado nas Figuras 19 e 20.

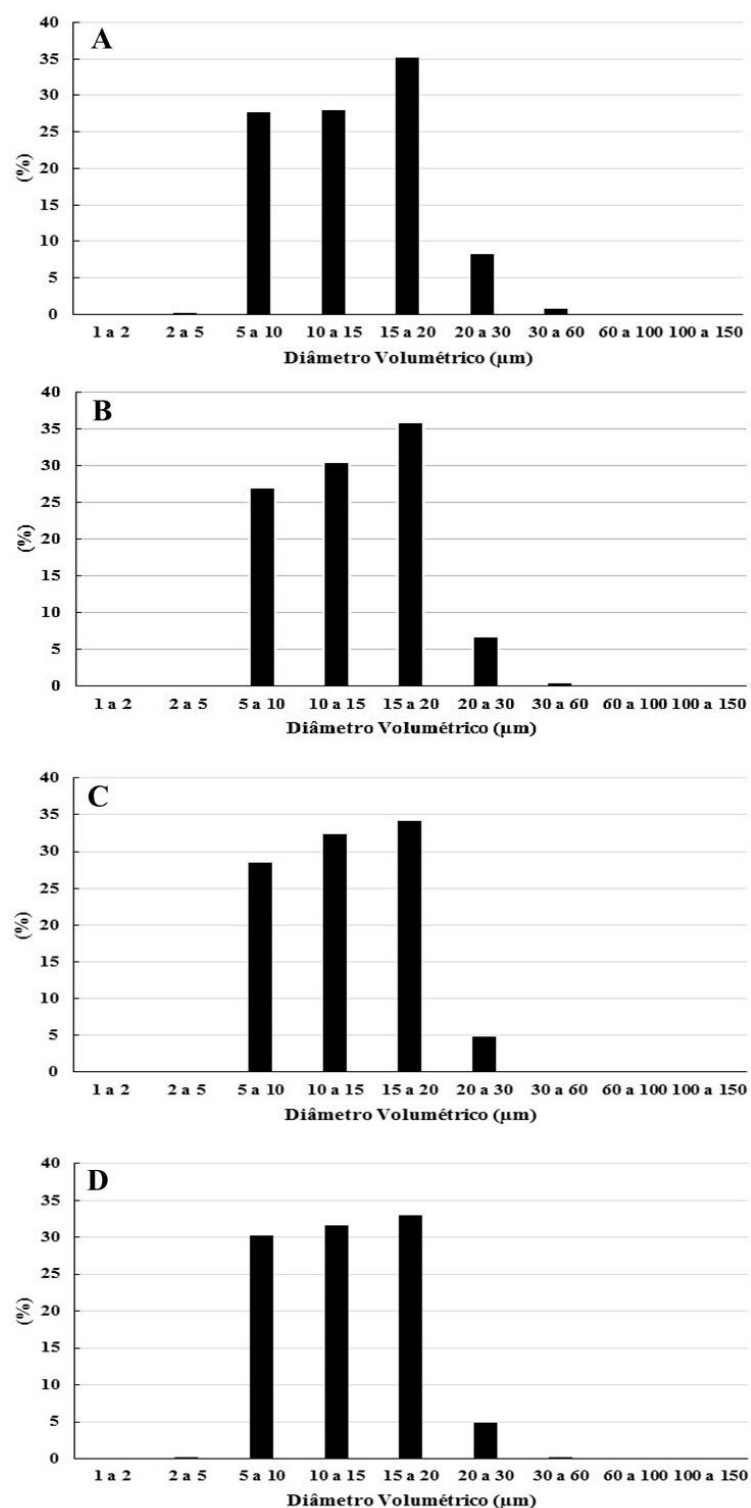


Figura 19. Efeito das concentrações de fosfato sobre a distribuição de tamanho dos grânulos (diâmetro volumétrico em micrômetro). A= 0 milimol de fosfato g⁻¹ de amido; B= 0,88 milimol de fosfato g⁻¹ de amido; C= 1,42 milimol de fosfato g⁻¹ de amido; D= 2,63 milimol de fosfato g⁻¹ de amido.

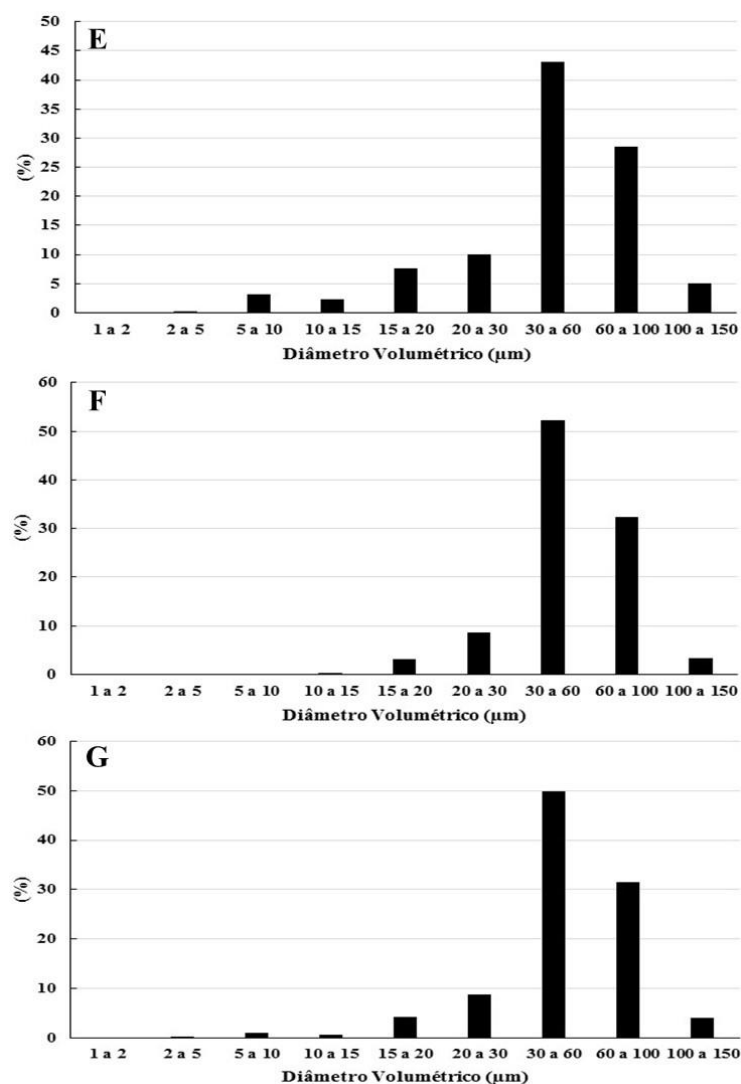


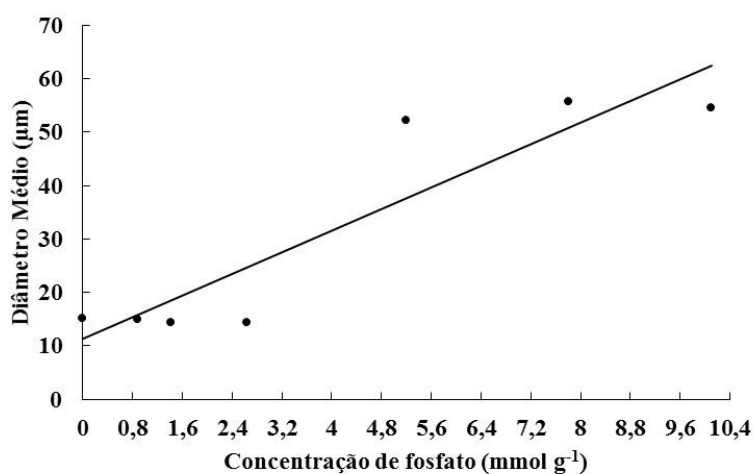
Figura 20. Efeito das concentrações de fosfato sobre a distribuição de tamanho dos grânulos (diâmetro volumétrico em micrômetro). E= 5,20 milimol de fosfato g^{-1} de amido; F= 7,80 milimol de fosfato g^{-1} de amido; G= 10,10 milimol de fosfato g^{-1} de amido.

Por meio da análise de distribuição de tamanho dos grânulos, no entanto, pode-se observar que o aumento das concentrações de fosfato ocasionou aumento de tamanho e menor uniformidade dos grânulos de amido, intensificando-se a partir da concentração de 5,20 milimol de fosfato g^{-1} de amido (Figuras 20E, 20F e 20G). A partir dessa concentração, houve predomínio de grânulos com diâmetro volumétrico entre 30 e 60 μm , enquanto nas concentrações inferiores o predomínio foi de grânulos com diâmetro volumétrico entre 15 e 20 μm .

Através de micrografias realizadas por microscopia ótica, Ascheri, Pereira e Bastos (2014) e Ribeiro (2014) observaram em seus estudos relacionados à

fosfatação de amido de *Solanum lycocarpum* (fruta-de-lobo) e semente de *Swartzia burchelli* (fruto do cerrado), respectivamente, que o aumento das concentrações de fosfato aumentou o tamanho dos grânulos de amidos, o mesmo observado neste trabalho.

O diâmetro médio dos grânulos de amidos modificados aumentou linearmente com as concentrações de fosfato adicionadas ao amido de mandioca (Figura 21). No primeiro tratamento, ou quantidade em mol de fosfato igual a 0, o diâmetro médio era de 15,14 μm , no entanto, na maior concentração de fosfato (tratamento 7) esse valor teve um aumento aproximado de 4 vezes.



$$Y = 5,0615x + 11,338 \quad R^2 = 0,84 \quad F = 309045,28^{**} \quad CV (\%) = 0,47$$

Figura 21. Efeito das concentrações de fosfato sobre o diâmetro médio dos amidos modificados. $^{**}p < 0,01$ pelo teste F.

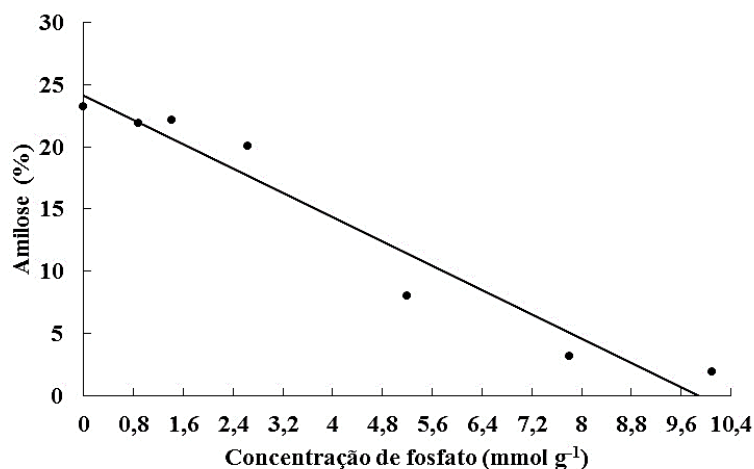
Rechsteiner (2009) analisando o tamanho dos grânulos, observou que o diâmetro médio do amido de mandioca diminuiu com a fosfatação, passando de 11,34 μm para 8,63 μm . No entanto, no amido de *Solanum lycocarpum* estudado por Ascheri, Pereira e Bastos (2014), o diâmetro médio do amido nativo foi de 27,3 μm , e após a fosfatação, o diâmetro aumentou aproximadamente 2 vezes devido à expansão dos grânulos.

Como qualquer outra reação química, a fosfatação do amido depende de fatores tais como o grau de substituição, a concentração do reagente (PEREIRA, 2008), o tempo de reação (CEREDA et al., 2003), pH do meio (LIM; SEIB, 1993) e outros, que, finalmente, determinam o número de grupos fosfato incorporados na molécula de amido. Ainda, Bello-Pérez et al. (2000) referem que a modificação também depende da natureza do amido, estrutura, tamanho, proporção amilose/amilopetina,

métodos de extração e outras propriedades do grânulo. Diante disso, pode-se explicar os diferentes comportamentos observados para o amido estudado em comparação com outros trabalhos e outras fontes botânicas de amido.

4.2.3 Amilose aparente

Os teores de amilose e amilopectina afetam a estrutura granular do amido. As propriedades de pasta, os atributos de textura e a aplicação dos amidos em alimentos processados estão diretamente relacionados a essas duas macromoléculas e também à organização física das mesmas dentro do grânulo. O teor de amilose aparente diminuiu linearmente com as concentrações de fosfato adicionadas ao amido de mandioca (Figura 22). No primeiro tratamento, ou quantidade em mol igual a 0, o teor de amilose aparente era de 23,21 %, no entanto, na maior concentração de fosfato (tratamento 7) esse valor teve uma diminuição aproximada de 12 vezes.



$$Y = -2,4382x + 24,095 \quad R^2 = 0,95 \quad F = 1331,14^{**} \quad CV (\%) = 7,55$$

Figura 22. Efeito das concentrações de fosfato sobre o teor de amilose aparente dos amidos modificados. $^{**}p < 0,01$ pelo teste F.

Em amido de *Solanum lycocarpum*, Ascheri, Pereira e Bastos (2014) observaram que o teor de amilose também diminuiu com o aumento da fosfatação com tripolifosfato de sódio, que passou de 28,79 % no amido nativo para 14,05 % no amido modificado com adição de 11 % de tripolifosfato. Possivelmente essa diminuição do teor de amilose aparente pode estar relacionada ao fato dos sítios de ligações presentes nas

cadeias de amilose passarem a se ligar com o fósforo que foi adicionado ao amido, diminuindo a quantidade de sítios de ligações disponíveis para se ligarem com o iodo.

Portanto, a introdução do fósforo no amido de mandioca nativo pode alterar sua composição química, dando origem a amidos com propriedades diferentes e, conseqüentemente, a novos produtos industriais.

4.2.4 Difração de raios- X e cristalinidade relativa

A análise dos difractogramas de raios- X (Figura 23) demonstrou que o aumento das concentrações de fosfato adicionadas ao amido de mandioca causou diminuição dos picos em 15 °, 17 °, 18 ° e 23 ° a 2 θ , indicando que a modificação por fosfatação provocou o rompimento das ligações de hidrogênio das duplas hélices de amilopectina, responsáveis pela formação dos cristais, reduzindo a região cristalina dos amidos. Contrariamente ao observado, Rechsteiner (2009) relatou que os amidos de mandioca fosfatados mantiveram as características observadas no difractograma do amido nativo, apresentando igualmente os quatro picos principais, indicando que a estrutura do grânulo não foi afetada pelo processo. Em amido fosfatado de semente de *Swartzia burchelli*, Ribeiro (2014) observou picos mais estreitos, intensos e finos que do amido nativo, refletindo um aumento da cristalinidade pela ação do fosfato que agiu reforçando as cadeias laterais da amilopectina (NETO, 2003).

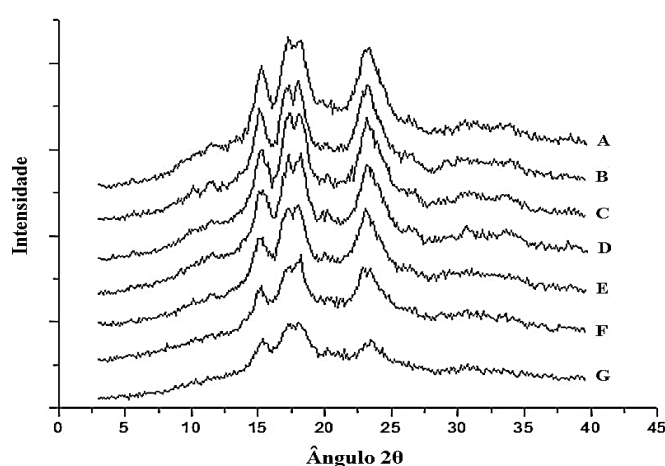
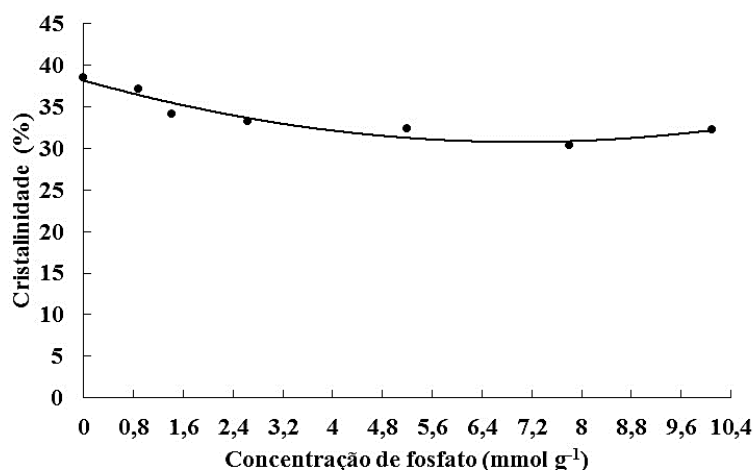


Figura 23. Efeito das concentrações de fosfato sobre a difração de raios-X dos amidos modificados. A= 0 milimol de fosfato g⁻¹ de amido; B= 0,88 milimol de fosfato g⁻¹ de amido; C= 1,42 milimol de fosfato g⁻¹ de amido; D= 2,63 milimol de fosfato g⁻¹ de amido; E= 5,20 milimol de fosfato g⁻¹ de amido; F= 7,80 milimol de fosfato g⁻¹ de amido; G= 10,10 milimol de fosfato g⁻¹ de amido.

A cristalinidade relativa do amido de mandioca, o que já era esperado pelos resultados obtidos nos difractogramas, foi afetada pelas concentrações de fosfato (Figura 24). Houve redução na cristalinidade com a adição de fosfato até a concentração estimada de 7,02 milimol de fosfato g⁻¹ de amido, o que mostra que a adição de fosfato afetou negativamente a cristalinidade do amido de mandioca. Ribeiro (2014), ao contrário, observou que o grau de cristalinidade dos amidos fosfatados aumentou em até 29 % com o aumento da concentração de fosfato. A queda da cristalinidade dos amidos estudados traduz mais uma vez a redução da força das ligações internas das moléculas, assim como do grau de associação entre as cadeias de amido (SALGADO et al., 2005), o que é, segundo os resultados, potencializado com a fosfatação.



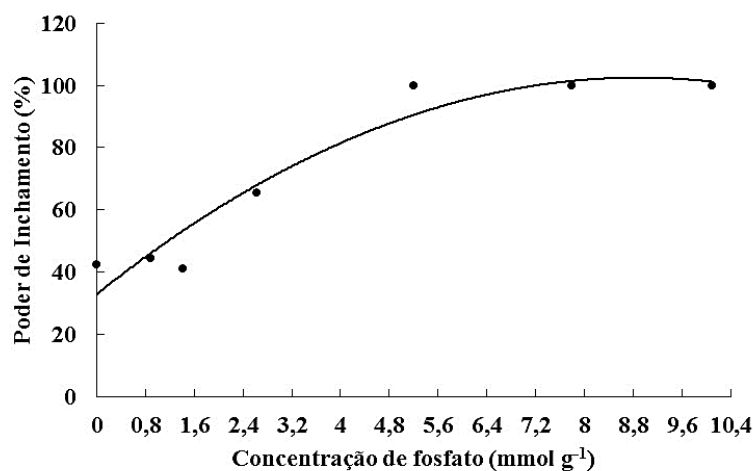
$$Y = 0,15x^2 - 2,1063x + 38,164 \quad R^2 = 0,92 \quad F = 29,41^{**} \quad CV (\%) = 3,38$$

Figura 24. Efeito das concentrações de fosfato sobre a cristalinidade dos amidos modificados. ******p<0,01 pelo teste F.

4.2.5 Poder de inchamento e solubilidade

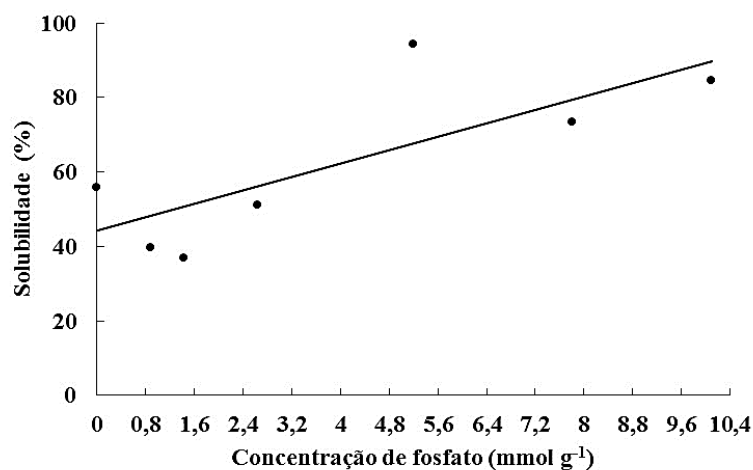
A presença de fósforo em amidos desempenha um papel importante nas suas propriedades funcionais. O fósforo está ligado covalentemente em muitos amidos nativos, causando um grande impacto nas propriedades reológicas de amidos isolados. Assim, a fosfatação em amidos de raízes e tubérculos promove sua natureza hidrofílica por introduzir, nas cadeias de amido, grupos fosfatos carregados negativamente, aumentando sua capacidade de ligação com a água e poder de inchamento, sendo uma vantagem para muitas aplicações industriais (TESTER; MORRISON, 1990; FRANCO et al., 2001; HOOVER, 2001). O poder de inchamento e a solubilidade do amido de mandioca estão

apresentados nas Figuras 25 e 26.



$$Y = -0,8817x^2 + 15,667x + 32,901 \quad R^2 = 0,93 \quad F = 76,80^{**} \quad CV (\%) = 5,95$$

Figura 25. Efeito das concentrações de fosfato sobre o poder de inchamento dos amidos modificados. $^{**}p < 0,01$ pelo teste F.



$$Y = 4,5212x + 44,166 \quad R^2 = 0,60 \quad F = 174,38^{**} \quad CV (\%) = 8,90$$

Figura 26. Efeito das concentrações de fosfato sobre a solubilidade dos amidos modificados. $^{**}p < 0,01$ pelo teste F.

O poder de inchamento e a solubilidade do amido de mandioca foram afetados pelas concentrações de fosfato. Houve aumento no poder de inchamento do amido com o aumento das concentrações, o que mostra que a adição de fosfato afetou positivamente essas características (Figura 25). A partir da concentração de 5,20 milimol de fosfato g⁻¹ de amido não foi possível quantificar o poder de inchamento pela metodologia utilizada, pois não ocorreu separação das fases, indicando que o poder de inchamento foi máximo (100 %). O mesmo problema na quantificação do poder de

inchamento de amidos modificados foi observado por Silva et al. (2006).

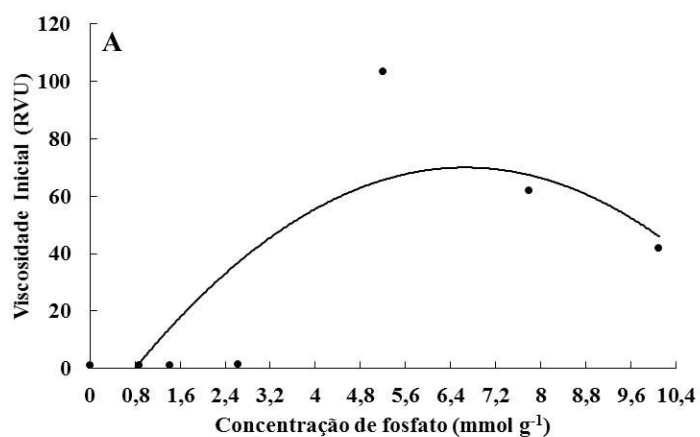
A solubilidade aumentou linearmente com o aumento das concentrações de fosfato adicionadas ao amido de mandioca (Figura 26). No primeiro tratamento, ou quantidade em mol de fosfato igual a 0, a solubilidade do amido era de 55,84 %, o entanto, na maior concentração de fosfato (tratamento 7) esse valor passou para 84,69 %.

Ascheri, Pereira e Bastos (2014) também observaram em seus estudos relacionados à fosfatação de amido de *Solanum lycocarpum* que a introdução do fósforo causou um aumento no poder de inchamento e na solubilidade do amido nativo. Daniel et al. (2006) relataram que este fenômeno se deve à capacidade dos grupos fosfatos se ligarem às moléculas de água, isto é, eles têm cargas negativas que se repelem mutuamente, facilitando, assim, a penetração e a quimissorção de água. A quimissorção, também conhecida como adsorção química, é quando as moléculas ou átomos unem-se à superfície do adsorvente (amido) com formação de ligações químicas.

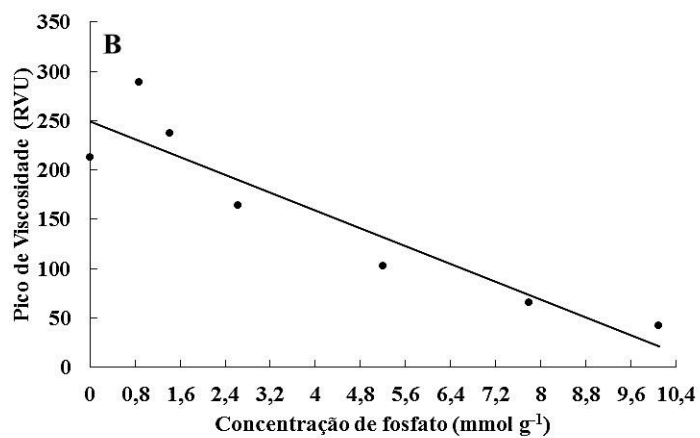
As diferenças encontradas no poder de inchamento e na solubilidade dos amidos estudados também podem estar relacionadas aos diferentes teores de amilose e amilopectina, assim como o tamanho e a compactação dos grânulos de amido (MARCON; AVANCINI; AMANTE, 2007).

4.2.6 Propriedades de pasta

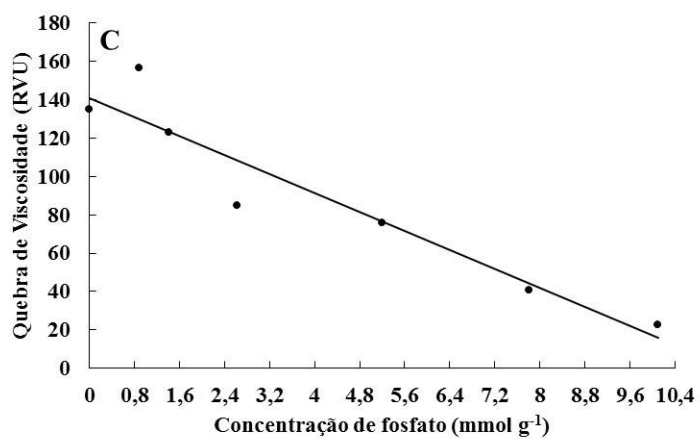
As propriedades de pasta desempenham um papel importante na escolha do melhor tipo de amido para uso na indústria de alimentos. No caso da maionese, os amidos modificados são utilizados como estabilizadores de emulsão, devendo ser estáveis às forças mecânicas, ao cisalhamento e devem atuar como agente espessante com excelente estabilidade em temperaturas baixas, evitando a separação de fases durante o armazenamento. As propriedades de pasta dos amidos de mandioca modificados confirmaram a influência significativa da introdução do fósforo nas propriedades reológicas dos amidos fosfatados (Figuras 27 e 28).



$$Y = -2,0315x^2 + 27,08x - 20,278 \quad R^2 = 0,66 \quad F = 416,95^{**} \quad CV (\%) = 13,75$$

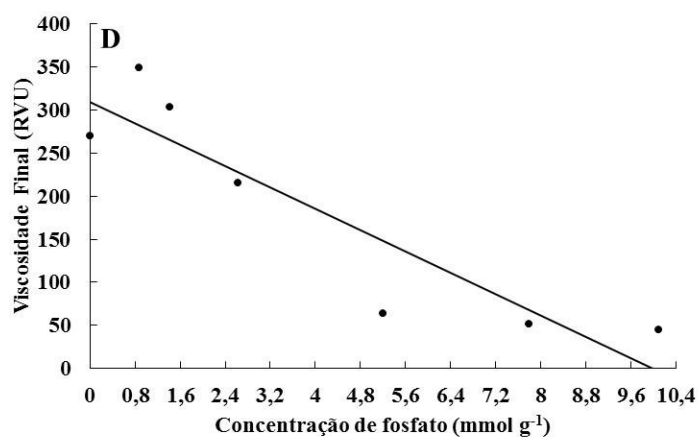


$$Y = -22,507x + 248,85 \quad R^2 = 0,86 \quad F = 3002,20^{**} \quad CV (\%) = 4,18$$

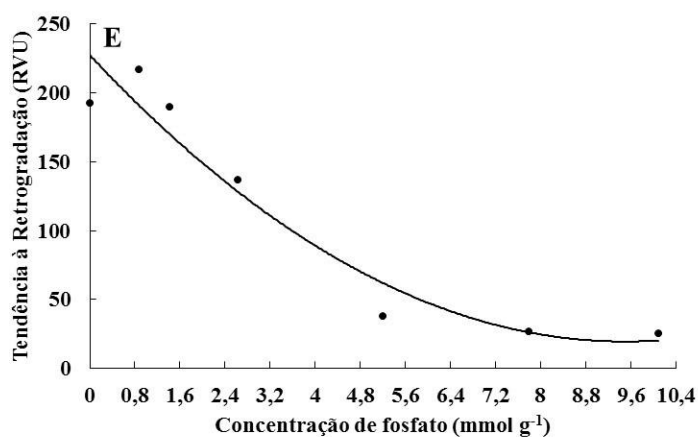


$$Y = -12,354x + 140,71 \quad R^2 = 0,91 \quad F = 7541,82^{**} \quad CV (\%) = 2,52$$

Figura 27. Efeito das concentrações de fosfato sobre as propriedades de pasta dos amidos modificados. A= Viscosidade inicial a 25 °C (RVU); B= Pico de viscosidade (RVU); C= Quebra de viscosidade (RVU). **p<0,01 pelo teste F.



$$Y = -31,046x + 309,64 \quad R^2 = 0,83 \quad F = 1744,05^{**} \quad CV (\%) = 6,49$$



$$Y = 2,3054x^2 - 43,799x + 227,49 \quad R^2 = 0,93 \quad F = 205,40^{**} \quad CV (\%) = 5,65$$

Figura 28. Efeito das concentrações de fosfato sobre as propriedades de pasta dos amidos modificados. D= Viscosidade final (RVU); E= Tendência à retrogradação (RVU). $^{**}p < 0,01$ pelo teste F.

Houve aumento na viscosidade inicial a 25 °C (Figura 27A) com a adição de fosfato, indicando que o aumento da concentração de fosfato provocou a pré-gelatinização do amido, reflexo da influência do grau de substituição na dispersão dos amidos em água fria. O comportamento apresentado pelo amido de mandioca nos níveis de adição de fosfato mostrou uma redução nos picos de viscosidade, na quebra de viscosidade, na viscosidade final e na tendência à retrogradação.

Segundo Karim et al. (2007) o pico de viscosidade (Figura 27B) indica a presença de forças intermoleculares mais fortes na região amorfa dos grânulos de amido. Ascheri, Pereira e Bastos (2014) encontraram maiores picos de viscosidade em amido fosfatado em comparação com amido nativo, enquanto Limberger et al. (2008)

observou que o pico de viscosidade do amido de quirera de arroz fosfatado foi significativamente menor que o pico de viscosidade do amido nativo. Dessa maneira, a redução na viscosidade de pasta observada no presente estudo pode ser explicada pelas condições às quais o amido de mandioca foi submetido durante a fosfatação, como a concentração de fósforo na mistura, tempo e alta temperatura de fosfatação, o que leva a degradação do produto ou a formação de ligações cruzadas, sendo que estes dois fatores diminuem a viscosidade (Schirmer et al., 1986a). Embora o pico de viscosidade do amido modificado de mandioca tenha sido menor do que o nativo, a viscosidade foi facilmente induzida à temperatura ambiente, no primeiro caso, sem a necessidade de qualquer aquecimento.

O amido de mandioca fosfatado mostrou-se mais estável frente ao aquecimento, apresentando quebra reduzida quando comparado com o amido na forma nativa (Figura 27C). Estes resultados concordam com a bibliografia (SINGH et al., 2003), na qual consta que a altura do pico de viscosidade a uma dada concentração reflete a capacidade dos grânulos de inchar livremente antes da quebra física. Os amidos que são capazes de inchar a um alto grau também são menos resistentes à quebra no cozimento exibindo, conseqüentemente, diminuição significativa na viscosidade depois de atingir o valor máximo. Para aplicação em maionese, o gel do amido utilizado deve apresentar maior estabilidade frente às forças mecânicas e ao cisalhamento, ou seja, uma baixa quebra de viscosidade, uma vez que passa pelo processo drástico da homogeneização para a formação da emulsão dentro dos equipamentos industriais. Dessa maneira, a fosfatação afetou positivamente a estabilidade do amido de mandioca.

A viscosidade final (Figura 28D) do amido de mandioca fosfatado diminui com o aumento do grau de substituição. Estes dados concordam com os de Marusza e Tomasik (1991) ao observarem que o gel de amido fosfatado tinha uma viscosidade inferior com o aumento do grau de substituição. Tal fato pode ser atribuído como resultado do aumento do número de grupos fosfato que progressivamente enfraquecem a estrutura granular. Assim, o decréscimo na viscosidade com o aumento do grau de substituição pode ser devido ao decréscimo no número de ligações de hidrogênio entre grupos hidroxila entre moléculas de amido (SITOHY et al., 2000).

Após a quebra de viscosidade, com o resfriamento, foi observada uma diminuição na retrogradação (Figura 28E) dos amidos fosfatados de mandioca, uma vez que a tendência à retrogradação foi influenciada pelos menores teores de amilose com

o aumento das concentrações de fosfato, o qual inibiu o rearranjo da estrutura granular durante o resfriamento da pasta de amido gelatinizada (SINGH et al., 2003). O mesmo foi observado por Pereira (2011) e Ascheri, Pereira e Bastos (2014) em amido fosfatado de *Solanun lycocarpun*.

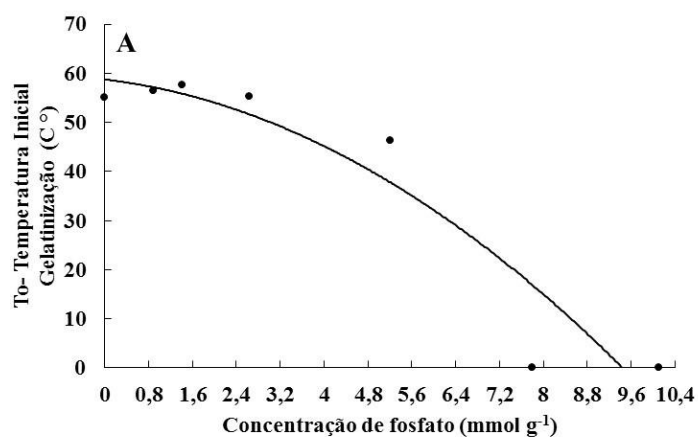
Para produtos emulsionados, como no caso da maionese, amidos com baixa tendência à retrogradação são os mais indicados, uma vez que são mais estáveis durante o armazenamento, evitando a ocorrência da sinérese.

4.2.7 Propriedades térmicas

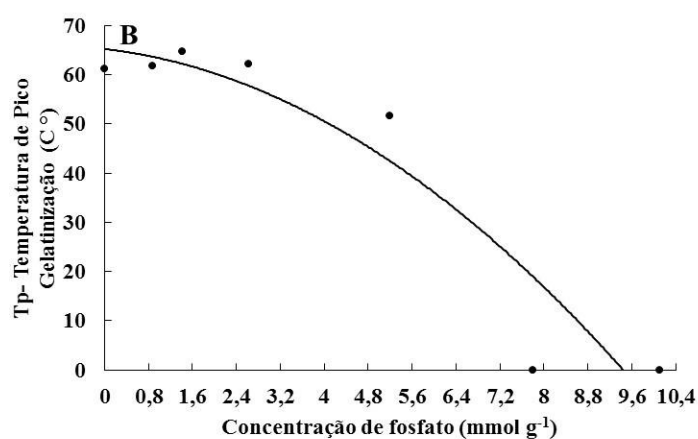
A compreensão das etapas que ocorrem durante a gelatinização e a retrogradação de cada tipo de amido são passos chave para melhor entender as propriedades funcionais dos amidos processados através do conhecimento das estruturas de seus grânulos nativos.

A Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) mede a quebra das ligações (principalmente ligações de hidrogênio que estabilizam as duplas hélices) dentro dos grânulos de amido quando eles são aquecidos em água e quantifica a temperatura e energia envolvidas (entalpia) na transição de um grânulo semicristalino para um gel amorfo.

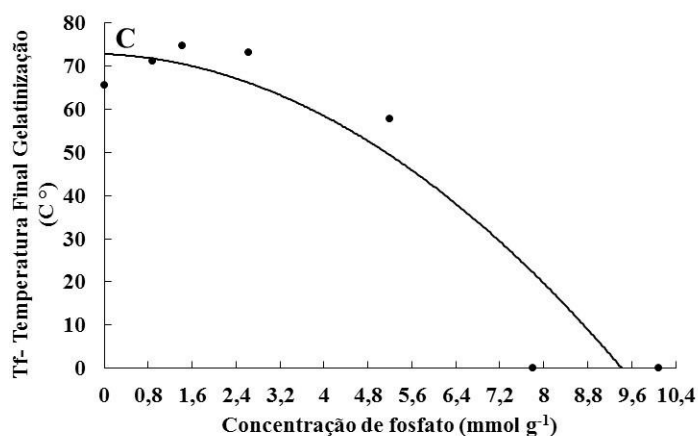
Os resultados determinados pela DSC das fases de transição associadas com a gelatinização e retrogradação dos amidos (Figuras 29, 30, 31 e 32) mostram que as propriedades térmicas do amido de mandioca foram afetadas pelo aumento das concentrações de fosfato adicionadas. Houve diminuição nas temperaturas de gelatinização (T_o , T_p , T_F e ΔT), bem como na variação da entalpia de gelatinização (ΔH) dos amidos de mandioca com a adição de fosfato (Figuras 29 e 30). A diminuição nas temperaturas de transição dos amidos estudados pode ser atribuída às diferenças no grau de cristalinidade, uma vez que as baixas temperaturas de transição dos amidos fosfatados são reflexo da diminuição do grau de cristalinidade, proporcionando menor estabilidade estrutural e menor resistência do grânulo ao processo da gelatinização. De acordo com Eliasson e Gudmundsson (1996) as reações de substituição, tais como fosfatação, hidroalquilação e esterificação, reduzem a temperatura de gelatinização do amido, tornando-o mais resistente à retrogradação.



$$Y = -0,5188x^2 - 1,3205x + 58,726 \quad R^2 = 0,90 \quad F = 46,89^{**} \quad CV (\%) = 8,10$$

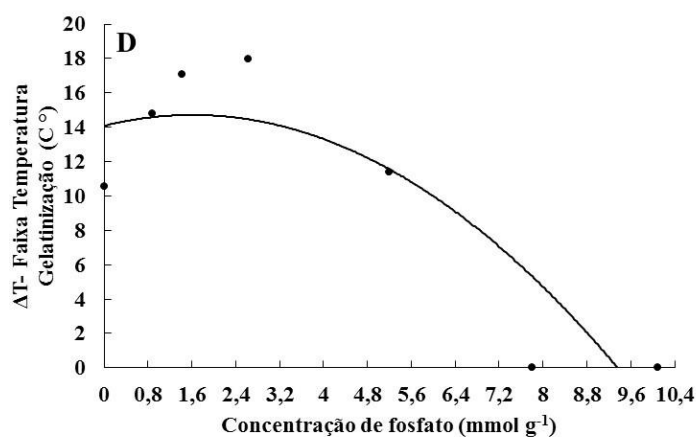


$$Y = -0,5958x^2 - 1,2825x + 65,206 \quad R^2 = 0,89 \quad F = 240,30^{**} \quad CV (\%) = 3,68$$

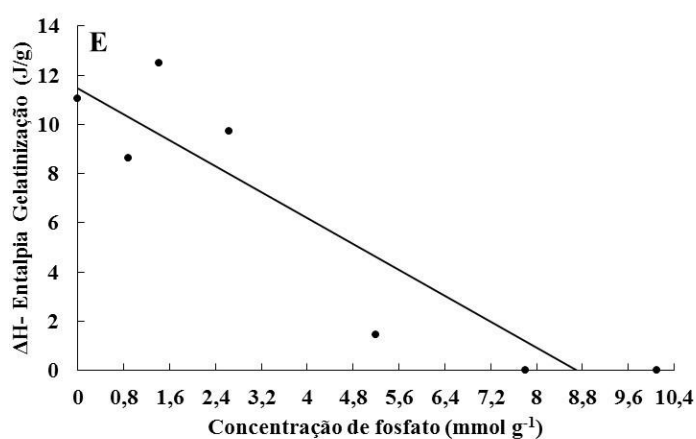


$$Y = -0,7635x^2 - 0,5339x + 72,809 \quad R^2 = 0,89 \quad F = 268,72^{**} \quad CV (\%) = 3,94$$

Figura 29. Efeito das concentrações de fosfato sobre a gelatinização dos amidos modificados. A= To- Temperatura Inicial; B= TP- Temperatura de pico; C= TF- Temperatura final. ******p<0,01 pelo teste F.



$$Y = -0,2447x^2 + 0,7866x + 14,082 \quad R^2 = 0,80 \quad F = 7,351^* \quad CV (\%) = 36,46$$



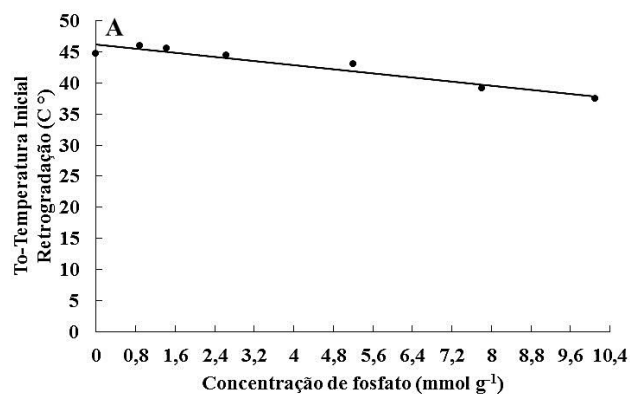
$$Y = -1,3176x + 11,463 \quad R^2 = 0,84 \quad F = 137,03^{**} \quad CV (\%) = 29,48$$

Figura 30. Efeito das concentrações de fosfato sobre a gelatinização dos amidos modificados. D= ΔT- Faixa de temperatura; E= ΔH- Variação de entalpia. *p<0,05 e **p<0,01 pelo teste F.

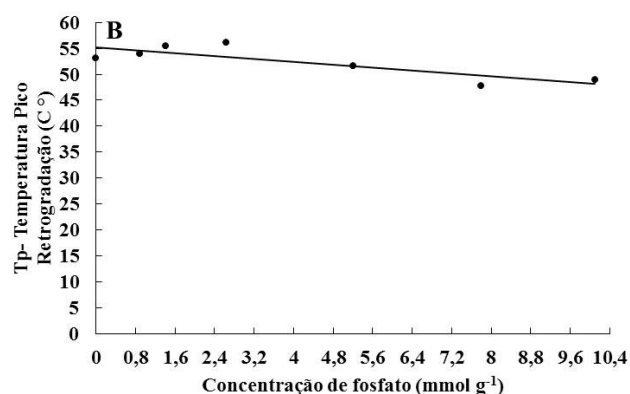
O aumento das concentrações de fosfato no amido de mandioca diminuiu os valores de faixa de temperatura (ΔT), indicando uma homogeneidade maior de seus cristais (Figura 30D). Ao mesmo tempo, os menores valores de entalpia de gelatinização (ΔH) observados (Figura 30E) podem ser atribuídos a menor quantidade de duplas hélices presentes nos amidos após o aumento da fosfatação, podendo ser reflexo de menor quantidade de cadeias ramificadas da amilopectina, necessitando de menor energia para rompê-las.

Na avaliação das propriedades térmicas de retrogradação (Figuras 31 e 32), os valores das temperaturas T_o, T_P, T_F, assim como os valores de variação de entalpia (ΔH) foram inferiores aos apresentados nas propriedades térmicas de gelatinização

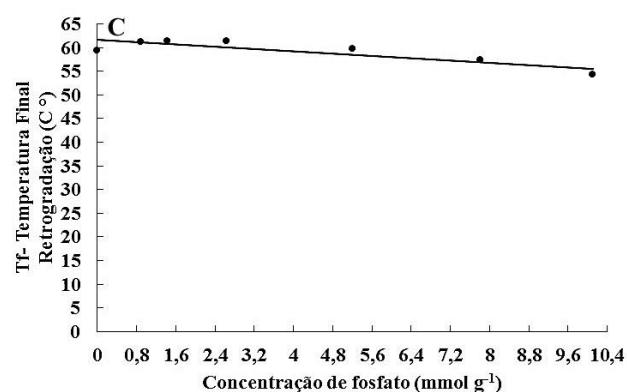
(Figuras 29 e 30). Como já visto, esta redução ocorre devido a um alinhamento impróprio das cadeias de amilopectina durante a reassociação, causando a formação menos ordenada e menos estáveis das estruturas cristalinas daquelas existentes anteriormente. Deste modo é necessário menos energia para fundir os cristais reestruturados.



$$Y = -0,8413x + 46,239 \quad R^2 = 0,93 \quad F = 29,67^{**} \quad CV (\%) = 5,83$$

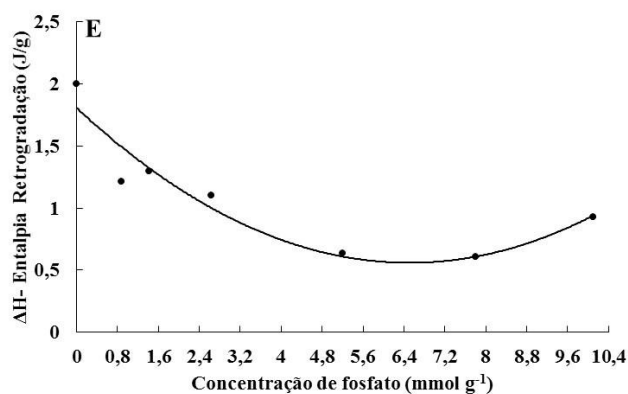
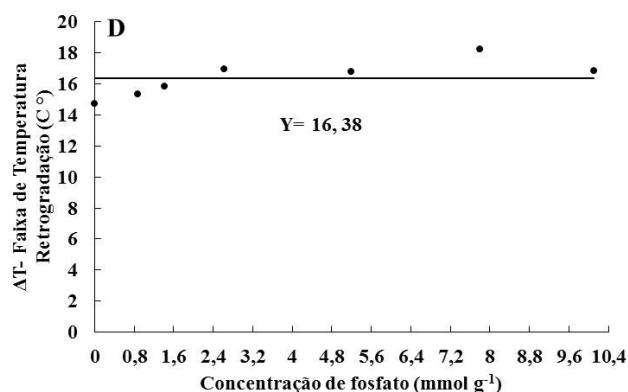


$$Y = -0,6977x + 55,21 \quad R^2 = 0,70 \quad F = 46,96^{**} \quad CV (\%) = 3,15$$

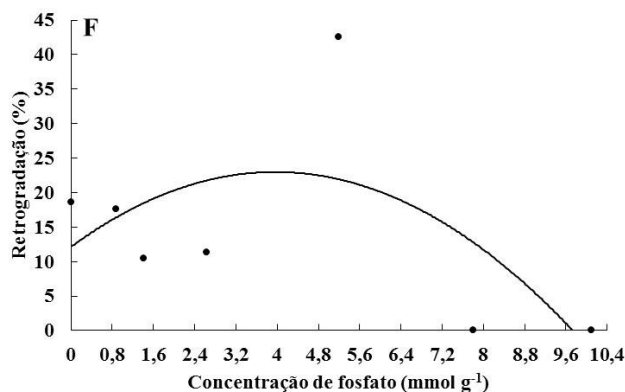


$$Y = -0,6034x + 61,67 \quad R^2 = 0,76 \quad F = 17,17^{**} \quad CV (\%) = 3,98$$

Figura 31. Efeito das concentrações de fosfato sobre a retrogradação dos amidos modificados. A= To- Temperatura Inicial; B= Tp- Temperatura de pico; C= Tf- Temperatura final. ******p<0,01 pelo teste F.



$$Y = 0,0295x^2 - 0,3838x + 1,8077 \quad R^2 = 0,91 \quad F = 14,35^{**} \quad CV (\%) = 29,44$$



$$Y = -0,6904x^2 + 5,4724x + 12,127 \quad R^2 = 0,35 \quad F = 16,52^{**} \quad CV (\%) = 49,41$$

Figura 32. Efeito das concentrações de fosfato sobre a retrogradação dos amidos modificados. D= ΔT - Faixa de temperatura; E= ΔH - Variação de entalpia; F= Retrogradação. $^{**}p < 0,01$ pelo teste F.

Ascheri, Pereira e Bastos (2014) também observaram que a variação de entalpia foi correlacionada negativamente com o fósforo, necessitando de menor quantidade de energia para a transição de grânulos de amido do estado cristalino para o estado amorfo, conforme o aumento do teor de fósforo dos amidos modificados.

Durante a retrogradação as moléculas de amilose formam associações em dupla hélice de 40 a 70 unidades de glicose, enquanto a amilopectina forma dupla hélice menor, devido às restrições impostas pela estrutura ramificada da molécula e do comprimento de ramificação. Esta reassociação ocorre de forma molecular e estrutural mais fraca do que na molécula nativa. Por isso, é necessário menos energia para fundir os cristais renovados.

A retrogradação foi afetada pelas diferentes concentrações de fosfato (Figura 32F). Houve pequeno aumento da retrogradação com a adição de fosfato até a concentração estimada de 3,96 milimol de fosfato g⁻¹ de amido. Após essa concentração, a retrogradação passou a diminuir, o que mostra que após um certo limite a adição de fosfato causa efeito oposto na retrogradação dos amidos de mandioca. De acordo com Acquarone e Rao (2003), ligações intra e intermoleculares, em posições aleatórias no grânulo de amido, estabilizam e reforçam o grânulo, e isso ocorre porque durante a fosfatação uma dupla modificação pode acontecer, isto é, uma combinação de substituição com *cross-linking*, o que dificulta a retrogradação (WURZBURG, 1986).

Propriedades como a baixa tendência à retrogradação, observada tanto nas análises de propriedades de pasta, assim como nas análises de propriedades térmicas, podem determinar a funcionalidade de um amido. No presente trabalho, essa propriedade é de extrema importância para que o amido de mandioca fosfatado possa ser utilizado no preparo de produtos emulsionados, uma vez que a retrogradação pode desestabilizar a emulsão, prejudicando a qualidade da maionese e diminuindo sua vida de prateleira.

4.3 Caracterização da maionese

4.3.1 Potencial hidrogeniônico (pH) e acidez titulável

O ácido acético e o ácido láctico utilizados na formulação das maioneses são os principais elementos responsáveis pela acidez e pH característicos do produto. Além de contribuírem com o sabor ácido, são importantes para a conservação da maionese, pois garantem a segurança microbiológica (controle do crescimento de microrganismos) e a qualidade sensorial durante a vida de prateleira de produtos estáveis a

temperatura ambiente.

Os resultados das análises de pH e acidez titulável das maioneses preparadas com o amido de milho comercial (padrão), amido de mandioca nativo (tratamento 1) e amidos de mandioca fosfatados com níveis de fósforo aceitáveis pela legislação para uso em alimentos (tratamentos 2 e 3), nos tempos 0, 7 e 14 dias de estocagem em temperatura ambiente (25 ± 5 °C), estão apresentados nas Tabelas 14 e 15.

Tabela 14. Potencial hidrogeniônico (pH) das maioneses com 0, 7 e 14 dias de estocagem.

pH				
Maioneses Tempo	P	T1	T2	T3
0 dias	3,63±0,01 ^c	3,61±0,01 ^d	3,75±0,01 ^b	3,88±0,01 ^a
7 dias	4,02±0,01 ^d	4,05±0,02 ^c	4,17±0,01 ^b	4,28±0,01 ^a
14 dias	3,92±0,01 ^c	3,87±0,01 ^d	4,03±0,01 ^b	4,13±0,01 ^a

Letras iguais na mesma linha não diferem significativamente entre si pelo teste t (DMS) ($p < 0,05$). P= maionese preparada com amido de milho comercial; T1= maionese preparada com amido de mandioca nativo; T2= maionese preparada com amido de mandioca fosfatado com 0,88 milimol de fosfato g⁻¹ amido; T3= maionese preparada com amido de mandioca fosfatado com 1,42 milimol de fosfato g⁻¹ amido.

Tabela 15. Acidez titulável (% de ácido láctico) das maioneses com 0, 7 e 14 dias de estocagem.

Acidez Titulável (% de ácido láctico)				
Maioneses Tempo	P	T1	T2	T3
0 dias	0,41±0,02 ^a	0,39±0,01 ^a	0,40±0,01 ^a	0,40±0,01 ^a
7 dias	0,41±0,01 ^a	0,39±0,01 ^a	0,39±0,01 ^a	0,41±0,01 ^a
14 dias	0,41±0,01 ^a	0,39±0,01 ^a	0,40±0,01 ^a	0,41±0,01 ^a

Letras iguais na mesma linha não diferem significativamente entre si pelo teste t (DMS) ($p < 0,05$). P= maionese preparada com amido de milho comercial; T1= maionese preparada com amido de mandioca nativo; T2= maionese preparada com amido de mandioca fosfatado com 0,88 milimol de fosfato g⁻¹ amido; T3= maionese preparada com amido de mandioca fosfatado com 1,42 milimol de fosfato g⁻¹ amido.

Os valores de pH das maioneses (Tabela 14) apresentaram diferenças significativas entre os tratamentos em todos os tempos avaliados com valores entre 3,61 e 4,28. A maionese T1 elaborada com o amido de mandioca nativo foi a que apresentou o menor pH (3,87) com 14 dias de estocagem, enquanto a maionese T3, elaborada com o amido de mandioca fosfatado na maior concentração de fosfato aceita pela legislação para uso em alimentos, apresentou o maior pH (4,13) neste período. Herald,

Abugoush e Aramoun (2009), em estudo sobre as 69 propriedades físicas e sensoriais da gema de ovo e de substitutos da gema de ovo em um sistema modelo de maionese, observaram valores de pH que variou de 3,52-4,17, resultados próximos aos obtidos neste experimento.

Franco (2011) em estudo sobre maionese de iogurte probiótica com fitosteróis, obteve pH entre 4,20-4,30, enquanto Rodrigues (2011) observou, no período de 0 a 14 dias de estocagem, valores de pH entre 3,65-3,85 em maioneses elaboradas com azeite de pequi e pH entre 3,70-3,85 em maioneses com óleo de soja.

Jay (2000) afirma que para uma melhor estabilidade microbiológica de maionese, sem necessidade de refrigeração em seu armazenamento, o pH deve ser baixo, estando entre 3,3-3,8, enquanto para Araújo (1995) o pH da maionese pode variar de 3,6-4,0, ressaltando que para cada formulação e processamento haverá diferentes valores de pH. Dessa maneira, o pequeno aumento da porcentagem de vinagre ou ácido láctico utilizados nas formulações das maioneses elaboradas no presente trabalho seria suficiente para garantir o pH adequado.

Em relação aos resultados da acidez titulável das maioneses (Tabela 15), não houve diferenças significativas entre os tratamentos em todos os tempos avaliados, com valores entre 0,39-0,41 % de ácido láctico. Segundo Franco (2011), geralmente, para a produção de maionese de mercado (sem refrigeração), busca-se uma acidez da ordem de 0,4 a 0,8 %, desde que a acidez excessiva não torne o produto sensorialmente inaceitável. Como todas as formulações das maioneses apresentaram-se muito próximas ou dentro da faixa recomendada, pode-se afirmar que estão de acordo com a legislação brasileira, a qual recomenda que este tipo de alimento seja acidificado (BRASIL, 2005).

4.3.2 Textura

O amido modificado desempenha diferentes funções na indústria de alimentos, mas é particularmente usado na formulação de produtos com gordura reduzida por causa de seu baixo custo e textura cremosa única que confere, proporcionando corpo e preenchimento. No caso da maionese com 30 % de óleo, os amidos fosfatados são muito utilizados com a função de agente espessante, a fim de evitar a separação de fases e a retrogradação durante seu armazenamento. A textura das maioneses preparadas com o

amido de milho comercial (padrão), amido de mandioca nativo (tratamento 1) e amidos de mandioca fosfatados com níveis de fósforo aceitáveis pela legislação para uso em alimentos (tratamentos 2 e 3), nos tempos 0, 7 e 14 dias de estocagem, está apresentada na Tabela 16.

Tabela 16. Firmeza das maioneses com 0, 7 e 14 dias de estocagem.

Firmeza (newton)				
Maioneses Tempo	P	T1	T2	T3
0 dias	2,00±0,02 ^a	1,24±0,05 ^{bc}	1,34±0,04 ^b	1,20±0,06 ^c
7 dias	2,63±0,05 ^a	2,13±0,05 ^b	1,98±0,02 ^c	1,68±0,05 ^d
14 dias	2,66±0,17 ^a	2,22±0,18 ^b	1,98±0,16 ^b	1,54±0,13 ^c

Letras iguais na mesma linha não diferem significativamente entre si pelo teste t (DMS) ($p < 0,05$). P= maionese preparada com amido de milho comercial; T1= maionese preparada com amido de mandioca nativo; T2= maionese preparada com amido de mandioca fosfatado com 0,88 milimol de fosfato g⁻¹ amido; T3= maionese preparada com amido de mandioca fosfatado com 1,42 milimol de fosfato g⁻¹ amido.

Houve diferença significativa para firmeza entre a maionese P e as demais amostras de maionese em todos os tempos avaliados, sendo maior a força requerida para que a sonda cilíndrica penetrasse na maionese P. A firmeza é um indicativo da resistência da amostra à penetração da sonda. Assim, quanto mais firme a amostra, maior será a força observada.

Os valores de firmeza observados nos tempos 0, 7 e 14 dias de estocagem foram sempre maiores para a maionese P, menores para a maionese T3, e intermediários para as maioneses T1 e T2. Os valores encontrados por Rodrigues (2011) em maioneses com 20 % de óleo de soja com 0 dias de estocagem foi o mesmo encontrado no presente trabalho (1,20 N) para o tratamento T3. Shen, Luo e Dong (2011), em estudo sobre a aplicação da dextrina de aveia como substituto de lipídios em maionese, verificaram valores de firmeza variando entre 0,07966 e 0,2877 N, valores inferiores aos obtidos neste experimento.

Desta forma, das maioneses preparadas com amido de mandioca fosfatado, a maionese T2 foi a que mais se aproximou da maionese padrão em relação à textura. Apesar da maionese T1 apresentar resultados ainda mais próximos, é sabido que o amido de mandioca nativo possui outras características limitantes que, como já relatado, o impedem de ser utilizado em produtos emulsionados tipo maionese.

4.3.3 Estabilidade da emulsão

A estabilidade da maionese depende de vários fatores, como a quantidade de óleo, quantidade de gema de ovo, viscosidade, volume relativo da fase oleosa à fase aquosa, método de mistura e qualidade da água (LIU; XU; GUO, 2007). Os óleos e gorduras influenciam na estrutura, estabilidade, vida de prateleira e características sensoriais como cor, sabor, aroma, textura e aparência dos alimentos (VACLAVIK; CHRISTIAN, 2008).

Nas emulsões do tipo óleo em água, como a maionese, a estabilidade depende do tamanho e da quantidade das gotículas de óleo. A quebra da emulsão ou separação de fase não é um problema que acontece em maioneses com alto teor de lipídios (60 %) porque as gotículas estão empacotadas tão estreitamente juntas que não podem se mover. Entretanto, em produtos com baixo teor de lipídeos, a quebra da emulsão é geralmente prevenida por meio da adição de um agente espessante ou estabilizante, como uma goma ou amido, para que a fase aquosa retarde o movimento das gotículas, promovendo maior estabilidade (MANOJ et al., 2000).

Assim como o observado por Rodrigues (2011) em maioneses elaboradas com 20 % de óleo de soja, não houve diferença significativa na estabilidade da emulsão em todas as amostras de maionese ao longo do tempo de estocagem, apresentando sempre estabilidade de 100% (Figura 33). Isso indica que a grande resistência das gotículas de óleo dispersas na fase aquosa pode estar relacionada à presença do amido na formulação. Considerando que todas as maioneses foram elaboradas com os mesmos ingredientes (exceto o amido) e submetidas às mesmas condições para realização do teste de estabilidade, pode-se concluir que a utilização do amido de mandioca e do amido fosfatado de mandioca em substituição ao amido de milho comercial não influenciaram na estabilidade da emulsão.

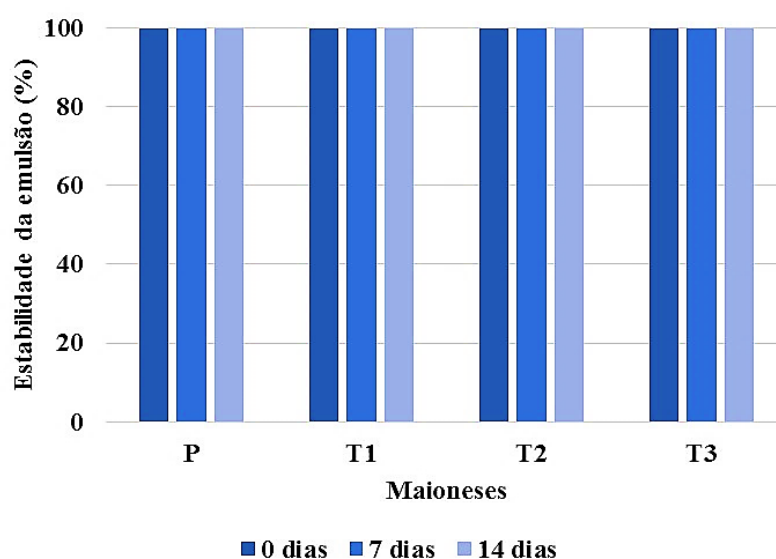


Figura 33. Estabilidade da emulsão das maioneses com 0, 7 e 14 dias de estocagem. P= maionese preparada com amido de milho comercial; T1= maionese preparada com amido de mandioca nativo; T2= maionese preparada com amido de mandioca fosfatado com 0,88 milimol de fosfato g^{-1} amido; T3= maionese preparada com amido de mandioca fosfatado com 1,42 milimol de fosfato g^{-1} amido.

4.3.4 Microscopia óptica

As Figuras 34, 35, 36 e 37 apresentam o aspecto geral dos grânulos dos amidos presentes nas amostras de maionese com 14 dias de estocagem por meio de microfotografias realizadas em microscópio óptico.

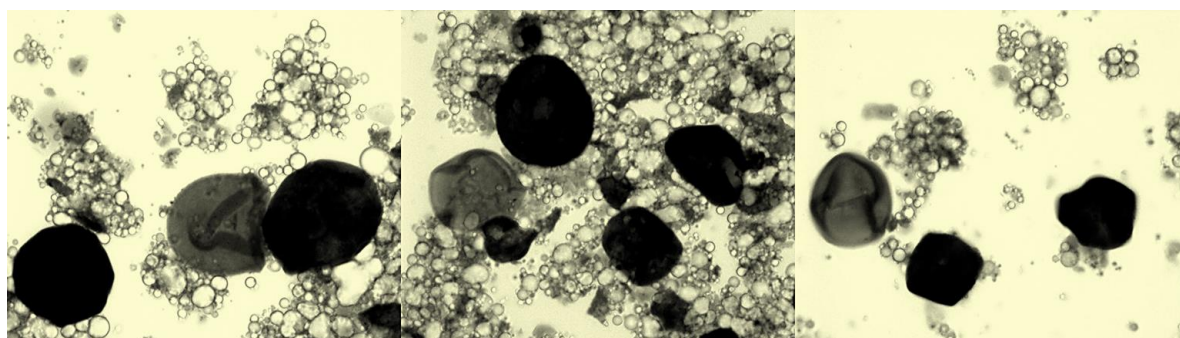


Figura 34. Microfotografias da maionese P (preparada com amido de milho comercial) com 14 dias de estocagem. Aumento de 40x.

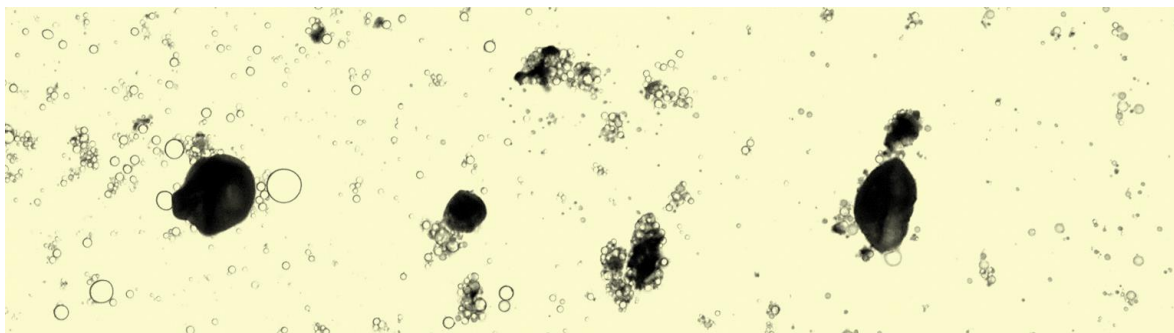


Figura 35. Microfotografias da maionese T1 (preparada com amido de mandioca nativo) com 14 dias de estocagem. Aumento de 40x.

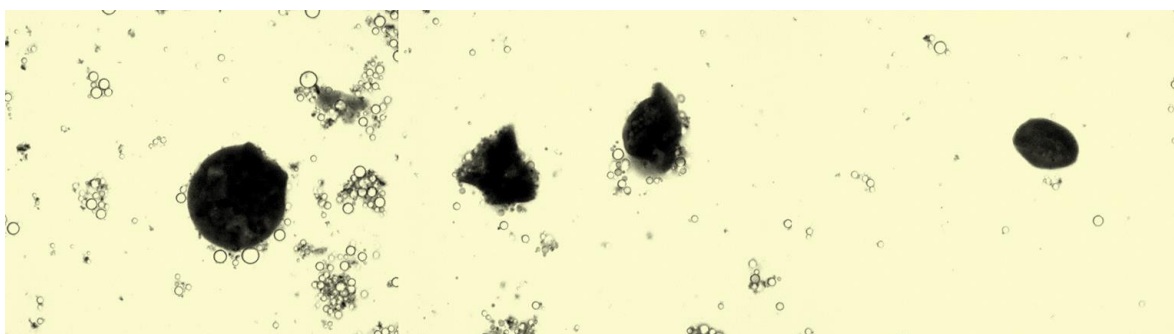


Figura 36. Microfotografias da maionese T2 (preparada com amido de mandioca fosfatado com 0,88 milimol de fosfato g^{-1} amido) com 14 dias de estocagem. Aumento de 40x.

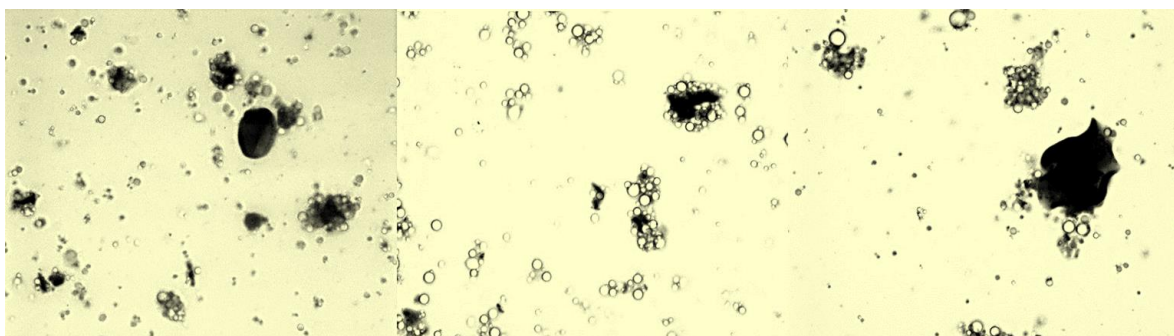


Figura 37. Microfotografias da maionese T3 (preparada com amido de mandioca fosfatado com 1,42 milimol de fosfato g^{-1} amido) com 14 dias de estocagem. Aumento de 40x.

Conforme observado nos resultados de microscopia, a totalidade dos grânulos do amido de milho comercial presentes na maionese P com 14 dias de estocagem apresentaram-se cozidos, sendo possível verificar maior incidência de grânulos inchados e a presença de alguns fragmentos de grânulos cisalhados, ou seja, grânulos de amido que não resistiram ao processo de homogeneização durante a produção da maionese (Figura 34). Além disso, o amido de milho apresentou maior tamanho de grânulo quando comparado com os amidos de mandioca nativo e mandioca fosfatados. A presença de

elevado número de grânulos cisalhados em alimentos possibilita a alta incidência da retrogradação, principalmente das cadeias de amilose, presente em grande quantidade em amidos de cereais como o milho.

Nas microfotografias da maionese T1, foi observado que os grânulos do amido de mandioca nativo se apresentaram cozidos, no entanto, verificou-se maior incidência de grânulos cisalhados por meio da observação de fragmentos ou pedaços irregulares de amidos que não resistiram ao processo (Figura 35). Além do cisalhamento, foi possível observar alguns grânulos inteiros, porém bastante inchados, prestes a estourar. Apesar do amido nativo ser um bom estabilizador de textura em sistemas alimentícios, é instável em pH baixo, não resiste a forças mecânicas severas e possui grande tendência à retrogradação, o que limita seu uso em produtos como a maionese.

Os grânulos do amido de mandioca fosfatado com concentração de 0,88 milimol de fosfato g^{-1} de amido presentes na maionese T2 apresentaram-se cozidos, com maior incidência de grânulos inchados, e menor quantidade de fragmentos de grânulos cisalhados (Figura 36) em relação às maioneses P e T1. A maionese T3, preparada com o amido de mandioca fosfatado com concentração de 1,42 milimol de fosfato g^{-1} de amido, apresentou grânulos cozidos, porém menores ou menos inchados (Figura 37) em relação às outras amostras. Apesar da incidência de grânulos íntegros, a quantidade de grânulos cisalhados foi mais elevada, indicando, provavelmente, que a partir dessa concentração de fosfato o amido apresentou menor estabilidade frente às forças mecânicas severas.

Por meio das microfotografias foi possível também observar que em todas as amostras de maionese (P, T1, T2 e T3) houve formação de emulsão com aparência homogênea, com glóbulos de gordura de tamanhos regulares, alguns de tamanho levemente maior, mas dispersos homogeneamente na fase aquosa devido à ação dos tensoativos constituintes do produto. A presença de glóbulos de gordura maiores pode estar relacionado ao processo de homogeneização das maioneses deste experimento, realizado por um liquidificador (escala laboratorial) ao invés de um moinho coloidal (escala industrial).

4.3.5 Análise sensorial

As maioneses com 14 dias de estocagem foram submetidas a avaliação sensorial por um painel de 60 provadores, com faixa etária entre 18 e 46 anos,

sendo 50 % de cada sexo. As notas atribuídas no teste de aceitação sensorial estão apresentadas na Tabela 17.

Tabela 17. Resultados da avaliação sensorial das maioneses com 14 dias de estocagem.

Avaliação Sensorial					
Atributos Maioneses	Aroma	Sabor	Textura	Aparência Global	Intenção de Compra
P	7,03±0,25 ^a	7,25±0,14 ^a	7,63±0,17 ^a	7,63±0,21 ^a	3,87±0,16 ^a
T1	6,95±0,15 ^a	7,12±0,24 ^a	6,98±0,25 ^b	6,83±0,21 ^b	3,48±0,12 ^a
T2	7,32±0,29 ^a	7,32±0,32 ^a	7,08±0,31 ^b	7,10±,42 ^b	3,80±0,29 ^a
T3	7,12±0,35 ^a	7,13±0,37 ^a	7,08±0,17 ^b	7,15±0,07 ^{ab}	3,73±0,15 ^a

Letras iguais na mesma coluna não diferem significativamente entre si pelo teste t (DMS) ($p < 0,05$). P= maionese preparada com amido de milho comercial; T1= maionese preparada com amido de mandioca nativo; T2= maionese preparada com amido de mandioca fosfatado com 0,88 milimol de fosfato g⁻¹ amido; T3= maionese preparada com amido de mandioca fosfatado com 1,42 milimol de fosfato g⁻¹ amido.

Os resultados do teste sensorial mostraram que a aceitação das maioneses não apresentou diferenças significativas para aroma e sabor. Em relação a esses dois atributos, as médias corresponderam a “gostei moderadamente”. Muitos provadores alegaram que as maioneses eram muito suaves, com sabor leve de limão, devido ao aroma utilizado na formulação.

A maionese P apresentou a maior média em relação à textura, correspondendo a “gostei muito”, enquanto as médias para as demais amostras de maionese corresponderam a “gostei moderadamente”. Alguns dos provadores alegaram que a maionese elaborada com o amido de milho comercial tinha maior aceitação devido a consistência mais firme, de corte.

As médias para aparência global da maionese P diferiu significativamente das maioneses T1 e T2, sendo estas a que apresentaram menor aceitação. A maionese T3 não diferiu de nenhuma das amostras de maionese. As notas atribuídas ficaram entre “gostei moderadamente” e “gostei muito”. A maioria dos provadores que conferiram notas altas à aparência global disseram que as maioneses estavam muito semelhantes às aquelas encontradas no mercado.

Não houve diferença significativa entre as maioneses em relação à intenção de compra. As notas atribuídas ficaram entre “possivelmente compraria” e “talvez comprasse/talvez não comprasse”. Graficamente, pode-se observar pela Figura 38 a distribuição dos resultados entre todos os provadores em relação à intenção de compra das

maioneses.

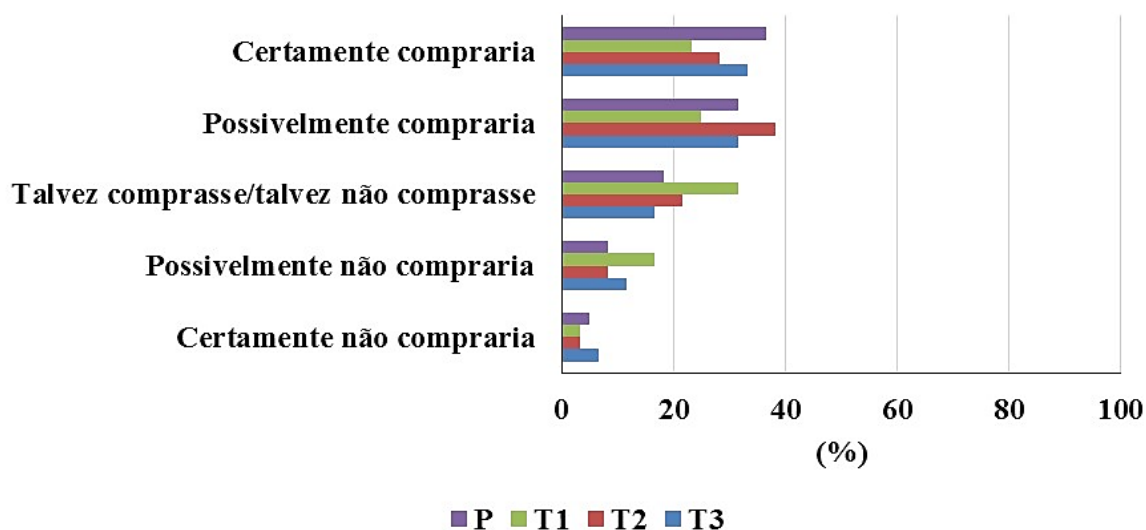


Figura 38. Distribuição dos resultados em relação à intenção de compra das maioneses.

Todas as maioneses tiveram uma boa aceitação em relação à intenção de compra. A maionese P apresentou maior porcentagem de notas na escala “certamente compraria” (37 %), enquanto as maioneses T1, T2 e T3 apresentaram porcentagens de 23, 28 e 33 %, respectivamente. A maionese T3 apresentou maior porcentagem de notas na escala “certamente não compraria”, em torno de 7 %, enquanto as maioneses P, T1 e T2 apresentaram porcentagens de 5, 3 e 3 %. Não existem muitos trabalhos na literatura sobre maionese, principalmente que envolvam estudos com perfis sensoriais e parâmetros de qualidade, mostrando que esse é um campo de grandes oportunidades.

Os resultados encontrados para a avaliação sensorial são indicativos de uma boa aceitabilidade dos produtos desenvolvidos e de que a utilização do amido de mandioca fosfatado pode ser uma boa alternativa para a indústria de alimentos na produção de maionese com baixo teor de gordura.

5 CONCLUSÕES

Os amidos de mandioca nativo e milho comercial estudados apresentaram diferentes características físico-químicas, acentuadas pela modificação do amido de milho comercial. Isso comprova, como já esperado, que o amido de mandioca em sua forma nativa não possui as características desejáveis para ser aplicado em emulsão tipo maionese.

Através da modificação química, o amido de mandioca teve suas propriedades alteradas. O aumento das concentrações de fosfato elevou o teor de fósforo e o grau de substituição (DS) do amido, possibilitando sua utilização com níveis de fósforo aceitáveis na indústria de alimentos.

O aumento das concentrações de fosfato ocasionou aumento de tamanho e menor uniformidade dos grânulos de amido de mandioca, intensificando-se a partir da quinta concentração, ou 5,20 milimol de fosfato g⁻¹ de amido. No entanto, houve diminuição da cristalinidade até a concentração estimada de 7,02 milimol de fosfato g⁻¹ de amido, que pode ser reflexo de menores teores de amilose observados.

Os grupos fosfatos introduzidos durante a modificação também aumentaram a viscosidade a frio, melhoraram a estabilidade do gel frente às forças mecânicas e ao cisalhamento, e diminuíram a tendência à retrogradação do amido de mandioca, exigências determinantes para amidos utilizados em emulsão.

As maioneses testadas com o amido de milho comercial (P), amido de mandioca nativo (T1) e amidos de mandioca fosfatados com teores de fósforo aceitáveis pela legislação para uso em alimentos (T2 e T3) apresentaram resultados de pH, acidez titulável e estabilidade da emulsão dentro do esperado e aceitáveis para este tipo de alimento.

O amido de mandioca modificado T2 mostrou-se mais estável frente às forças mecânicas em relação aos demais amidos testados, devido à maior incidência de grânulos íntegros e pequena quantidade de fragmentos de grânulos cisalhados na maionese. Apesar do aumento da concentração de fosfato ter causado a diminuição da firmeza das maioneses, todas foram bem aceitas em todos os atributos avaliados na análise sensorial, inclusive em relação à textura e à intenção de compra.

Portanto, as características conferidas pela fosfatação ao amido de mandioca reúnem ótimas condições para serem aplicadas em emulsões. Os amidos de mandioca fosfatados, obtidos no presente trabalho, podem ser utilizados como substituinte do amido de milho comercial na produção de maionese, sendo o tratamento T2 (0,88 milimol de fosfato g⁻¹ de amido) o mais recomendado.

6 REFERÊNCIAS

ABAM- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES DE AMIDO DE MANDIOCA. 2014. **Estatísticas de produção**. Disponível em: <www.abam.com.br>. Acesso em: 31 ago. 2015.

ACQUARONE, V. M.; RAO, M.A. Influence of sucrose on the rheology and granule size of cross-linked waxy maize starch dispersions heated at two temperatures. **Carbohydrates Polymers**, 51:451-458, 2003.

ALBUQUERQUE, T. T. O.; MIRANDA, L. C. G.; SALIM, J.; TELES, F. F. F.; QUIRINO, J. G. Composição centesimal da raiz de 10 variedades de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) cultivadas em Minas Gerais. **Revista Brasileira de Mandioca**, v. 12, n. 1, p. 7-12, 1993.

ALVES, A. A. C. Cassava botany and physiology. In R. J. Hillocks, J. M. Thresh, & A. Bellotti (Eds.). **Cassava: Biology, production and utilization**. Walling-ford, UK: CABI, 2002. p. 67-89.

ANVISA- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Portaria nº 42, de 14 de janeiro de 1998**. Disponível em: <www.anvisa.gov.br>. Acesso em: 03 ago. 2015.

ANVISA- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução de Diretoria Colegiada - **RDC Nº. 276, de 22 de Setembro de 2005**. Regulamento técnico para especiarias, temperos e molhos. Disponível em: <www.anvisa.gov.br>. Acesso em: 29 jul. 2014.

AOAC- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of Association of Official Analytical Chemists International**. 19. ed. Gaithersburg, 2012.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de Alimentos: Teoria e Prática**. Viçosa-MG: Imprensa Universitária, 355p. 1995.

ASAOKA, M.; BLANSHARD, J.M.V; RICKARD, J.E. The effects of cultivar and growth season on the gelatinisation properties of cassava (*Manihot esculenta*) starch. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 59, n. 5, 1992. p. 53-58.

ASCHERI, D. P. R.; PEREIRA, L. D.; BASTOS, S. M. C. Chemical, morphological, rheological and thermal properties of *Solanum lycocarpum* phosphorylated starches. **Rev. Ceres**, v. 61, n. 4, p. 458-466, 2014.

ATICHOKUDOMCHAI, N.; SHOBSNGOB, S.; VARAVINIT, S. Morfological properties of acid-modified tapioca starch. **Starch / Stärke**, Weinheim, v. 52, p.283-289, jul. 2000.

BALAGOPALAN, C. et al. Properties of cassava starch. In: Cassava in food, feed and industry, **CRC Press**, 1988, p.116-126.

BARRON, C.; BOUCHET, C.; DELLA VALLEF, G.; GALLANT, D. J.; PLANCHOT, V. Microscopical study of the destructuring of waxy maize and smooth pea starches by shear and heat at low hydration. **Journal of Cereal Science**, v. 33, n. 3, p. 289-300, 2001.

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

BECKER, P. Emulsions: Theory and Praticce, 2nd Ed.; **ACS Monograph Series 162**; American Chemical Society: Whashington, DC, 1966.

BELLO-PÉREZ, L. A.; CONTRERAS-RAMOS, S. M.; JÍMENEZ-APARICIO, A.; PAREDES-LÓPEZ, O. Acetylation and characterization of banana (*Musa paradisiaca*) starch. **Acta Científica Venezolana**, v. 51, p. 143-149, 2000.

BELLO-PÉREZ, L.A.; MONTEALVO, M.G.M.; ACEVEDO, E.A. Almidón: definición, estrutura y propiedades. In: LAJOLO, F.M.; MENEZES, E.W. **Carbohidratos em alimentos regionales iberoamericano**. São Paulo: Edusp, 2006. cap. 1, p. 17-46.

BeMILLER, J. N. Starch Modification: Challenges and Prospects. **Starch/Stärke**. v. 49, n. 4. 1997.

BENGOCHEA, C.; LÓPEZ, M. L.; CORDOBÉS, F.; GUERRERO, A. Influence of semicontinuous processing on the rheology and droplet size distribution of mayonnaiselike emulsions. **Food Science and Technology International**, v. 15, n. 4, p. 367-373, 2009.

BERMUDEZ, J. J. H. **Valorización de las amiláceas “no cereales” cultivadas en los países andinos: Estudio de las propiedades fisicoquímicas y funcionales de SUS almidones y de La resistencia a diferentes tratamientos estresantes.** 1997. 150 f. Trabajo de Grado- Facultad de Ingeniería de los Alimentos. Universidad de Bogotá, Colombia, 1997.

BERTOFT, E. Analyzing starch structure. In: ELIASSON, A.-C. (Ed.). *Starch in food: Structure, function and applications.* Boca Raton: **CRC Press**, chap. 2, p. 57- 96, 2004.

BILIADERIS, C.G. The structure and interactions of starch with food constituents. **Canadian Journal Physiology Pharmacology**, v. 49, p. 60-78, 1991.

BLAZEK, J.; GILBERT, E. P. Application of small-angle X-ray and neutron scattering techniques to the characterisation of starch structure: A review. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 85, n. 2, p. 281-293, 2011.

BLENNOW, A.; BAY-SMIDT, A. M.; OLSEN, C. E.; MOLLER, B. L. The distribution of covalently bound phosphate in the starch granule in relation to starch crystallinity. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 27, p. 211-218, 2000.

BOURSIER, B. Applications alimentaires des amidons modifiés. **Industries Alimentaires et Agricoles**, Paris, v. 111, n. 9, p. 583-592, 1994.

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

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Resolução RDC n. 263, de 22 de setembro de 2005.** Aprova o regulamento técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos. Disponível em: <www.e-legis.anvisa.gov.br>. Acesso em: 25 ago. 2015.

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

CAMPBELL, M. R.; LI, J.; BERKE, T. G.; GLOVER, D. V. Variation of starch granule size in tropical maize germ plasm. **Cereal Chemistry**, v. 73, n. 5, p. 536-538, 1996.

CARDOSO, C. E. L.; LEAL, M. S. Mandioca: mudanças nas raízes. **Agroanalysis**, Rio de Janeiro: FGV, 1999. v. 19, n. 6, p. 55-60.

CARDOSO, E. M. R.; MÜLLER, A. A.; SANTOS, A. I. M.; HOMMA, A. K. O.; ALVES, R. N. B.; Processamento e Comercialização de produtos derivados de mandioca no nordeste paraense. **EMBRAPA**. Amazônia Oriental. Documentos nº 102 – 28p. Belém-PA. Junho 2001.

CARDOSO, C. E. L.; SOUZA, J. S.; GAMEIRO, A. H. (2006). Aspectos socioeconômicos e agrônômicos da mandioca (cap. 2, p. 41-70). Cruz das Almas, BA. **EMBRAPA**. Mandioca e fruticultura tropical, 2006.

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

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

CEREDA, M. P. (coord.). Agricultura: Tuberosas amiláceas latino americanas. São Paulo: Fundação Cargill, 2002.

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O.; DEMIATE, I. M. **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas**. Campinas: Fundação Cargill, 2003. cap. 12, p. 246-332.

CHAN, H.T.; BHAT, R.; KARIM, A.A. Effects of sodium dodecyl sulphate and sonication treatment on physicochemical properties of starch. **Food Chemistry**, v. 120, p. 703-709, 2010.

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

CHAROENKUL, N.; UTTAPAP, D.; PATHIPANAWAT, W.; TAKEDA, Y. Simultaneous determination of amylose content & unit chain distribution of amylopectins of cassava starches by fluorescent labeling/HPSEC. **Carbohydrate Polymers**, v. 65, p. 102–108, 2006.

CHEETHAM, N. W. H.; TAO, L. The effects of amylose content on the molecular size of amylose, and on the distribution of amylopectin chain length in maize starches. **Carbohydrate Polymers**, v.33, n.4, p.251-261, 1997.

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

CHEUNG, I. et al. Evaluation of fat replacers Aviceltm, N Lite Stm and Simplesettm in mayonnaise. **International Journal of Consumer Studies**, v. 26, n. 1, p.27-33, mar. 2002.

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

CHOI, S.G.; KERR, W.L. Effects of chemical modification of wheat starch on molecular mobility as studied by pulsed H NMR. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 51, p. 1-8, 2003.

CIACCO, C.F.; CRUZ, R. **Fabricação de amido e sua utilização**. São Paulo: Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia, (Série Tecnologia Agroindustrial, 7), 1982. 152 p.

COCK, J. H. La yuca, nuevo potencial para un cultivo tradicional. Cali: **Centro Internacional de Agricultura Tropical**, 1990. 240 p.

COOKIE, D.; GIDLEY, M. J.: Loss of cristallinity and molecular order during starch gelatinization: origin of the enthalpic transition. **Carbohydrates Research**, v. 227, p. 103-112, 1992.

CORRADINI, E.; LOTTI, C.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S. MATTOSO, L. H. C. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 15, n. 4, p. 268-273, 2005.

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

DEFLOOR, I.; DEHING, I.; DELCOUR, J. A. Physico-chemical properties of cassava starch. **Starch/Stärke**, v. 50, n. 2-3, p. 58-64, 1998.

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

DEMIATE, I. M.; WOSIACKI, G.; CEREDA, M. P.; MESTRES, C. Viscographic characteristics of chemically modified cassava starches assessed by RVA. Publicatio UEPG – **Ciências Exatas e da Terra, Ciências Agrárias e Engenharias**, v. 11, n. 1, p. 7-17, 2005.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 39, n. 3, p. 945-954, 2009.

DEPREE, J. A; SAVAGE, G. P.; Physical and flavour stability of mayonnaise. **Trends in Food Science & Technology**, v. 12, n. 5-6, p.157-163, 2001.

DUTCOSKY, S. D. **Análise sensorial de alimentos**. Curitiba: Champagnat, 1996, 123p.

ELIASSON, A. C.; GUDMUNDSSON, M. Starch: physicochemical and functional aspects. **Carbohydrates in Food**. (ed.) Marcel Dekker, Inc.: New York, p. 431-503, 1996.

ELIASSON, A.C. **Starch in food – Structure, function and applications**. New York: Boca Raton, CRC, 2004. 605p.

ELLIS, R. P. Starch production and industrial use. **Journal of Science of Food and Agruculture**, v. 77, p. 289-311, 1998.

FAO- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. FAOSTAT. 2014. **Production**. Disponível em: <www.faostat.fao.org>. Acesso em: 28 jul. 2015.

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

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

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

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

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

FRANCO, C. M. L.; CABRAL, R. A. F.; TAVARES, D. Q. Structural and physicochemical characteristics of lintnerized native and sour cassava starches. **Starch/Stärke**, v. 54, p. 469-475, 2002.

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

FRANCO, R. C. J. **Obtenção de maionese de iorgute probiótica com fitosteróis**. 2011. 76 f. Dissertação de mestrado (Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos). Centro Universitário do Instituto Mauá. São Caetano do Sul, 2011.

FRENCH, D. Organization of starch granules. In: WHISTLER, R.L.; BeMILLER, J.N.; PASCHAL, E.F. **Starch: chemistry and technology**. 2.ed. London: Academic Press, 1984. chap. 7, p. 183-247.

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

GALLANT, D. J. et al. On ultrastructural and nutritional aspects of some tropical tuber starches. **Starch/Stärke**, v. 34, n. 8, p. 255-262, 1982.

GALLANT, D. J. et al. Physical characteristics of starch granules and susceptibility to enzymatic degradation. **European Journal of Clinical Nutrition**, v. 46, p. 3-16, 1992.

GALLANT, O. J.; BOUCHET, P.; BALDWIN, P. M. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization, **Carbohydrate Polymers**, v. 32, p. 177-191, 1997.

GALLIARD, T.; BOWLER, P. Morphology and composition of starch. In: GALLIARD, T. **Starch**: properties and potencial. Chischester: John Wiley & Son, 1987. chap. 3, p. 55-78.

GÉRARD, C.; BARRON, C. P.; PLANCHOT, V. Amylose determinations in genetically modified starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 44, p. 19-27, 2001.

GIESE, J. Fat, oils, and fat replacers. **Food Technology**, v. 50, n. 4, p. 77-83, 1996.

HAMILTON, R. M.; PASCHALL, E. F. 1967. Production and uses of starch phosphates. In: WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N.; PASCHALL, E. F. eds. **Starch Chemistry and Technology**. Orlando, FL: Academic Press, 1967. v. 2.

HARRISON, L. J.; CUNNINGHAM, F. E. FACTORS INFLUENCING THE QUALITY OF MAYONNAISE: A REVIEW. **Journal of Food Quality**, v. 8, n. 1, p.1-20, 1985.

HERALD, T. J.; ABUGOUSH, M.; ARAMOUNI, F. Physical and sensory properties of egg yolk and egg yolk substitutes in a model mayonnaise system. **Journal of texture studies**, v. 40, n. 6, p. 692-709, 2009.

HERMANSSON, A. M.; SVEGMARK, K. Developments in the understanding of starch functionality. **Trends in Food Science and Technology**, v. 7, p. 345-53, 1996.

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

HOOVER, R.; MANUEL, H. The effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of normal maize, waxy maize, dull waxy maize and amylomaize V starches. **Journal of Cereal Science**, v.23, p.153-162, 1996.

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

IBGE- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. 2014. **Dados de previsão de safra: mandioca**. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br>>. Acesso em: 27 ago. 2014.

INTERNATIONAL ASSOCIATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 6647**. Rice-determination of amylose content, p. 5, 1987.

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

JANE, J.; CHEN, Y. Y.; LEE, L. F.; MCPHERSON, A. E.; WONG, K. S.; RADOSAVLJEVIC, M.; KASEMSUWAM, T. Effects of amylopectin branch length and amylose content on the gelatinization and pasting properties of starch. **Cereal Chemistry**, v. 76, n. 5, p. 629-637, 1999.

JANE, J. Starch: Structure and properties. In: TOMASIK, P. (Ed.). **Chemical and functional properties of food saccharides**. Boca Raton: CRC Press, 2004. chap. 7, p. 81-101.

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

JAY, J. M. **Modern Food Microbiology**. 6 ed. Ed: Aspen Publishers, 625 p. 2000.

JYOTHI, A. N., KIRAN, K. S., WILSON, B., MOORTHY, S. N., NAMBISAN, B. Wet storage of cassava starch: Use of sodium metabisulphite and acetic acid and the effect on starch properties. **Starch/Stärke**, v. 59, p. 141-148, 2007.

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

KARIM, A. A.; TOON, L. C.; LEE, V. P.; ONG, W. Y.; FAZILAH, A.; NODA, T. Effects of phosphorus contents on the gelatinization and retrogradation of potato starch. **Journal of Food Science**, v.72, p. 132-138, 2007.

KARIM, A.; NORZIAH, M. H.; SEOW, C. C. Methods for the study of starch retrogradation. **Food Chemistry**, v. 71, p. 9-36, 2000.

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

KAUR, L.; SINGH, J.; LIU, Q. Starch – A potential biomaterial for biomedical Applications. In: MOZAFARI, M. R. (Ed.). **Nanomaterials and nanosystems for biomedical applications**. Dordrecht: Springer, 2007. chap. 5, p. 83-98.

KEARSLEY, M.W.; DZIEDZIC, S.Z. Physical and chemical properties of glucose syrups. In: _____. **Handbook of Starch Hydrolysis Products and Their Derivatives**. 1st ed. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995. p. 129-154.

KRIEGER, K. M., DUVICK, S. A.; POLLAK, L. M.; WHITE, P. J. Thermal properties of corn starch extracted with different blending methods: micro blender and homogeneizer. **Cereal Chemistry**, v.74, n.5, p.553-555, 1997.

LAJOLO, F. M.; MENEZES, E. W. **Carbohidratos en alimentos regionales iberoamericanos**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2006, cap. 1, p. 17-46.

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

LEHRMAN, L. The fatty acids associated with cassava starch. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, p. 2527-2530, 1932.

LEON, E.; PISTON, F.; AOUNI, R.; SHEWRY, P. R.; ROSELL, C. M.; MARTIN, A.; BARRO, F. Pasting properties of transgenic lines of a commercial bread wheat expressing combinations of HMW glutenin subunit genes. **Journal of Cereal Science**, v. 50, p. 344-349, 2010.

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

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

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

LIMBERGER, V. M.; SILVA, L. P.; EMANUELLI, T.; COMARELA, C. G.; PATIAS, L. D. Modificação química e física do amido de quirera de arroz para aproveitamento na indústria de alimentos. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 1, p. 84-88, 2008.

LINDEBOOM, N. et al. Analytical, Biochemical and Physicochemical Aspects of Starch Granule Size, with Emphasis on Small Granule Starches: A Review. **Starch/Stärke**, v. 56, n. 34, p. 89-99, 2004

LIU, H.; RAMSDEN, L.; CORKE, H. Physical properties and enzymatic digestibility of phosphorylated ae, wx, and normal maize starch prepared at different pH levers. **Cereal Chemistry**, v. 76, n. 6, p. 938-943, 1999.

LIU, H.; ESKIN, N. A. M.; CUI, S. W. Interaction of wheat and rice starches with yellow mustard mucilage. **Food Hydrocolloids**. v. 17, p. 863-869, 2003.

LIU, H.; XU, X. M.; GUO, S. H. D. Rheological, texture and sensory properties of low-fat mayonnaise with different fat mimetics. **LWT- Food Science and Technology**, Zurich, v. 40, n. 6, p. 946-954, 2007.

MADSEN, M. H.; CHRISTENSEN, D. H. Changes in viscosity properties of potato starch during growth. **Starch/Stärke**, v. 48, n. 78, p. 245-249, 1996.

MALAVOLTA, E. et al. **Nutrição mineral e adubação de plantas cultivadas**. São Paulo, Ed. Pioneira, 1974. 727 p.

MANOJ, P.; FILLERY-TRAVIS, A. J.; WATSON, A. D.; HIBBERD, D. J.; ROBINS, M. M. Characterization of a Polydisperse Depletion-Flocculated Emulsion: III. Oscillatory Rheological Measurements. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 228, n. 2, p. 200-206, 2000.

MARCON, M.J.A.; AVANCINI, S.R.P.; AMANTE, E.R. **Propriedades químicas e tecnológicas do amido de mandioca e do polvilho azedo**. Florianópolis; UFSC, 2007. 101 p.

MATSUGUMA, L.S. et al. Characterization of native and oxidized starches of two varieties of Peruvian carrot (*Arracacia xanthorrhiza*, B.) from two production areas of Paraná State, Brazil. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 52, p. 701-713, 2009.

MARUSZA, K.; TOMASIK, P. Highly Phosphorylated Starch. **Starch/ Stärke**, v. 43, n. 2, p. 66-69, 1991.

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

MEILGAARD, M.; CIVILLE, G. V.; CARR, B. T. **Sensory evaluation techniques**. 3. ed. New York: CRC, 1999. 281 p.

MUN, S.; KIM, Y. L.; KANG, C. G.; PARK, K. H.; SHIM, J. Y.; KIM, Y. R. Development of reduced-fat mayonnaise using 4 α GTase-modified rice starch and xanthan gum. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 44, n. 5, p. 400-407, 2009.

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

NELSON, N. A photometric of the Somogy method for the determination of glucose. **Journal of Biological Chemistry**, n.153, p. 375-380, 1944.

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

NODA, T. et al. Relationship between chain length distribution of amylopectin and gelatinization properties within the same botanical origin for sweet potato and buckwheat. **Carbohydrate Polymers**, v. 37, p. 153-158, 1998.

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

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

PASSAUER, L.; BENDER, H.; FISCHER, S. Synthesis and characterisation of starch phosphates. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, p. 809-814, 2010.

PEPE, L. S. **Impacto do tratamento térmico com baixa umidade sobre as características físico-químicas e reológicas de amidos de mandioca, araruta e mandioquinha-salsa**. 2011. 64 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2011.

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

PEREIRA, L. D. **Caracterização do amido nativo e modificação química do amido da fruta-de-lobo (*solanum lycocarpum*) com tripolifosfato de sódio**. 2011. 68 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Moleculares, Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2011.

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

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

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

PERONI, F.H.G. **Características estruturais e físico-químicas de amidos obtidos de obtidos de diferentes fontes botânicas**. 2003. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2003.

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

PINHO, J. J. R. G.; STORPIRTIS, S. **Formação e estabilidade física das emulsões**. Cosmetic & Toiletries, São Paulo: Cosnetic & Toiletries, 1998. v. 10, n. 6, p. 44-56.

PLATA-OVIEDO, M.; CAMARGO, C. Effect of acid treatments and drying processes on physico-chemical and functional properties of cassava starch. **Journal of Science and Food Agricultural**, v. 77, p. 103-108, 1998.

PRINGSHEIM, H.; GOLDSTEIN, K. Production and uses of starch phosphates. In: Ed. R. L. Whistler (Ed). **Starch Chemistry and Technology**. New York: Academic Press, 1923. v. 11, p. 352.

RAYMUNDO, A. et al. Optimization of the composition of low-fat oil-in-water emulsions stabilized by white lupin protein. **Journal of The American Oil Chemists' Society**, v. 79, n. 8, p.783-790, 2002.

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

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

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

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

RING, S. G., COLONNA, P.; IANSON, K. J.; KALICHEVSKY, M. T.; MILES, M. J., MORRIS, V. J.; ORFORD, P. D. The gelation and crystallization of amylopectin. **Carbohydrate Research**, v. 162, p. 277-293, 1987.

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

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

RODRIGUES, M. L. **Azeite de pequi: efeito do aquecimento em temperatura de fritura e utilização como ingrediente na formulação de maionese**. 2011. 94 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2011.

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

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

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

RUTENBERG, M. W.; SOLAREK, D. Starch derivatives: Production and uses. In: WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N.; PASCHALL, E. F. (1Eds.). **Starch chemistry and technology** Orlando, FL: Academic Press, 1984. p. 312–388.

SAJILATA, M. G.; SINGHAL, R. S.; KULKARNI, P. R. Resistant starch - A review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 5, n. 1, p. 1-17, 2006.

SALGADO, J. M.; CARRER, J. C.; DANIELI, F. Avaliação sensorial de maionese tradicional e maionese enriquecida com ervas aromáticas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 4, p. 731-734, 2006.

SALGADO, S. M.; GUERRA, N. B.; ANDRADE, S. A. C.; LIVERA, A. V. S. Caracterização físico-química do grânulo do amido de feijão caupi. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 3, p. 525-530, 2005.

SAMPAIO, A. O.; FERREIRA FILHO, J.; ALMEIDA, P. A. de. Cultivo consorciado de mandioca para alimentação animal. **Revista Brasileira de Mandioca**, v. 13, n. 1, p. 89-98, 1994.

SÁNCHEZ, T. et al. Screening of starch quality traits in cassava (*Manihot esculenta* Crantz). **Starch/ Stärke**, v. 61, n. 5, p. 310-310, 2009.

SANDHU, K.S.; SINGH, N. Some properties of corn starches II-Physicochemical, gelatinization, retrogradation, pasting and gel textural properties. **Food Chemistry**, v. 101, p. 1499-1507, 2007.

SANG, Y. et al. Effects of alkaline treatment on the structure of phosphorylated wheat starch and its digestibility. **Food Chemistry**, v. 118, n. 2, p. 323-327, 2010.

SANTOS, T. P. R. **Produção de amido modificado de mandioca com propriedade de expansão**. 2012. 95 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2012.

SATIN, M. **Functional properties of starches**. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON TROPICAL ROOT AND TUBER CROPS, Thiruvananthapuram, 2000. p. 19-22.

SCHICK, Martin J. **Emulsions and emulsion stability**. 2 ed. Santa Barbara: CRC Press, 2006. 669 p.

SCHIRMER, M. A.; TOLEDO, M. C. F.; REYS, F. G. R. Amido fosfatado de milho. Parte I. Efeito da temperatura e tempo de tratamento térmico. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 20, p. 55- 66, 1986a.

SCHIRMER, M. A.; TOLEDO, M. C. F.; REYS, F. G. R. Amido fosfatado de milho. Parte II. Obtenção e propriedades. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 20, p. 153-179, 1986b.

SCHOCH, T. J. Swelling power and solubility of granular starches. In: WHISTLER, R. L.; SMITH, R. J.; BeMILLER, J. N. **Methods in Carbohydrate Chemistry**. Orlando: Academic Press, 1964. p. 106-108.

SCHMITZ, C. S. et al. Cassava starch functional properties by etherification - hydroxypropylation. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 41, n. 6, p. 681-687, 2006.

SEAB- SECRETARIA DE ESTADO DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO. **Mandiocultura - Análise da Conjuntura Agropecuária**. 2012. Disponível em: <www.agricultura.pr.gov.br>. Acesso em: 28 jul. 2015.

SHEN, R.; LUO, S.; DONG, J. Application of oat dextrine for fat substitute in mayonnaise. **Food Chemistry**, v. 126, n. p. 65–71, 2011.

SILVA, G. O. et al. Características físico-químicas de amidos modificados de grau alimentício comercializados no Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 1, p. 188-197, 2006.

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

SINGH, S., SINGH, N., ISONO, N., NODA, T. Relationship of granule size distribution and amylopectin structure with pasting, thermal, and retrogradation properties in wheat starch. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, p. 1180-1188, 2010.

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

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

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

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

SU, H.; LIEN, C.; LEE, T.; HO, J. Development of low-fat mayonnaise containing polysaccharide gums as functional ingredients. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 90, n. 5, p. 806-812, 2010.

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

TESTER, R. F.; MORRISON, W. R. Swelling and gelatinization of cereal starches. I. Effects of amylopectin, amylose, and lipids. **Cereal Chemistry**, v. 67, p. 551-557, 1990.

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

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

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

THOMAS, D. J.; ATWELL, W. **Practical for guides the food industry-Starch**. Saint Paul: Eagan Press, 1999. 94 p.

TIAN, S. J; RICKARD, J. E.; BLANSHARD, J. M. V. Physicochemical properties of sweet potato starch. **Journal of The Science of Food and Agriculture**, v. 57, n. 4, p.459-491, 1991.

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

VACLAVIK, V. A.; CHRISTIAN, E. W. **Essential of food science**. 3. ed. New York: Springer, 2008. 565 p.

VANDEPUTTE, G. E.; DELCOUR, J. A. From sucrose to starch granule to starch physical behaviour: a focus on rice starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, n. 3, p. 245-266, 2004.

VANDERVEEN, J. E.; GLINSMANN, W. H. Fat substitutes: a Regulatory perspective. **Annual Review of Nutrition**, v. 12, n. 1, p. 473-487, 1992.

VIEIRA, F. C. **Efeito do tratamento com calor e baixa umidade sobre características físicas e funcionais dos amidos de mandioquinha-salsa (Arracacia Xanthorrhiza), de batata-doce (Ipomoea batatas) e de gengibre (zingiber officinale)**. 2004. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

WALY, A.; ABDEL-MOHDY, F. A.; HIGAZY, A.; HEBEISH, A. Synthesis and Properties of Starch Phosphate Monoesters. **Starch/ Stärke**, v. 46, p. 59-63, 1994.

WANI, A. A. et al. Rice starch diversity: effects on structural, morphological, thermal, and physicochemical properties - A review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 11, n. 5, p. 417-436, 2012.

WHISTLER, R. L.; DANIEL, J. R. Molecular structure of starch. In: WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N.; PASCHALL, E. F. **Starch: Chemistry and Technology**, New York: Academic Press, 1984. p. 153-182.

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

WORRASINCHAI, S. et al. β -Glucan prepared from spent brewer's yeast as a fat replacer in mayonnaise. **Food Hydrocolloids**, v. 20, n. 1, p. 68-78, 2006.

WOSIACKI, G; CEREDA, M. **Valorização dos resíduos do processamento de mandioca**. Publicatio UEPG – Ciências Exatas e da Terra, v. 8, n. 1, p. 27-43, 2002.

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

WURZBURG, O. B. Modified starches. In: STEPHEN, A. M.; PHILLIPS, G. O; WILLIAMS, P. A. **Food polysaccharides and their applications**. New York: CRC Press, 1995. chap. 3, p. 87-118.

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

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

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

ZAMBRANO, F.; CAMARGO, C. R.O. Substitutos de gordura derivados de amido utilizados em panificação. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 33, p. 235-244, 1999.

ZENEBON, O.; PASCUOT, N. S.; TIGLEA, P. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4. Ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

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

ZOBEL, H. F.; STEPHEN, A. M. Starch: structure, analysis, and application. In: STEPHEN, A. M.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A. (Ed.). **Food polysaccharides and their applications**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2006. chap. 2, p. 25-86.

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

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

ANEXOS

Anexo I- Modelo de ficha de resposta para teste de aceitação (Escala hedônica).

SEXO: FEMININO () MASCULINO ()

IDADE: _____

Você está recebendo 4 amostras de maionese. Indique na escala abaixo o quanto você gostou ou desgostou de cada amostra quanto aos atributos indicados (coloque o número (9 a 1) da escala no quadro de acordo com sua preferência). Beba água antes de provar a amostra seguinte, para diminuir a interferência.

9 Gostei muitíssimo
8 Gostei muito
7 Gostei moderadamente
6 Gostei ligeiramente
5 Não gostei/ nem desgostei
4 Desgostei ligeiramente
3 Desgostei moderadamente
2 Desgostei muito
1 Desgostei muitíssimo

ATRIBUTOS	<u>237</u>	<u>851</u>	<u>345</u>	<u>694</u>
Aroma				
Sabor				
Textura				
Aparência Global				

Agora, por favor, marque com um X sua decisão de compra em relação a cada uma das amostras de maionese:

ESCALA	<u>237</u>	<u>851</u>	<u>345</u>	<u>694</u>
Certamente compraria				
Possivelmente compraria				
Talvez comprasse / talvez não comprasse				
Possivelmente não compraria				
Certamente não compraria				

Caso alguma das amostras tenha chamado sua atenção (positivamente ou negativamente), por favor, deixe seu comentário:

237: _____

851: _____

345: _____

694: _____

Anexo II- Termo de consentimento livre e esclarecido (TCLE).



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Botucatu



TERMO DE CONSENTIMENTO LIVRE E ESCLARECIDO

(TERMINOLOGIA OBRIGATÓRIA EM ATENDIMENTO A RESOLUÇÃO 466/12-CNS-MS)

O sr(a) está sendo convidado(a) a participar de uma pesquisa chamada "MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE AMIDO DE MANDIOCA E APLICAÇÃO EM EMULSÃO", que pretende avaliar o uso do amido fosfatado de mandioca na produção de emulsão tipo maionese, sendo sua função avaliar sensorialmente a maionese. A maionese apresenta em sua formulação: água, açúcar, sorbato de potássio, ovo líquido pasteurizado, goma xantana, amido de milho, amido de mandioca, vinagre de álcool, ácido láctico, óleo de soja, aroma de limão e corante betacaroteno. Caso possua alergia a algum desses compostos você não poderá participar desta pesquisa.

Os amidos fosfatados são importantes substitutos de gordura em sistemas alimentícios, bons estabilizadores de emulsão, relativamente claros, estáveis, e atuam como agente espessante com excelente estabilidade em temperaturas baixas. A maionese que você irá provar possui menor teor de óleo, sendo o amido o principal substituto deste ingrediente.

Nos testes sensoriais serão avaliadas 4 amostras de maionese. Você receberá 5g de cada amostra de maionese, a qual se encontra espalhada sobre uma torrada pequena para cada amostra. Os provadores não precisam ingerir a quantidade servida, apenas o que julgar necessário para avaliar a amostra quanto ao aroma, sabor, textura e aparência global através de uma escala hedônica estruturada de nove pontos.

Você participará de um dia de análise e caso não queira participar, é seu direito e isso não vai interferir na parte acadêmica. Você poderá retirar seu consentimento em qualquer fase da pesquisa sem nenhum prejuízo. É garantido total sigilo do seu nome, em relação aos dados relatados. Você receberá uma via deste termo, e outra via será mantida em arquivo pelo pesquisador por cinco anos. Qualquer dúvida você poderá entrar em contato com o Comitê de Ética em Pesquisa, através do fone: (14) 3880-1608/1609.

CONCORDO EM PARTICIPAR DA PESQUISA

Nome: _____

Assinatura: _____

Data: ____/____/____ Assinatura do pesquisador: _____

Pesquisadora: Marília Sbragia Del Bem, Rua Goiás, 799, Centro- Conchas, SP - Brasil

Fone: (14) 99105-6878. E-mail: msbragia@gmail.com

Orientadora: Magali Leonel Fone: (14) 3880-7612 E-mail: mleonel@cerat.unesp.br