



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



DAIANA DE SOUZA FERNANDES

**PRODUÇÃO DE AMIDO FOSFATADO NATIVO DE MANDIOCA: INFLUÊNCIA DO
ESTÁDIO DE DESENVOLVIMENTO DA PLANTA E ADUBAÇÃO FOSFATADA**

Botucatu

2019

DAIANA DE SOUZA FERNANDES

**PRODUÇÃO DE AMIDO FOSFATADO NATIVO DE MANDIOCA: INFLUÊNCIA DO
ESTÁDIO DE DESENVOLVIMENTO DA PLANTA E ADUBAÇÃO FOSFATADA**

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

Orientadora: Magali Leonel

Botucatu

2019

F363p	<p data-bbox="432 1323 831 1352">Fernandes, Daiana de Souza</p> <p data-bbox="432 1364 1155 1518">Produção de amido fosfatado nativo de mandioca: influência do estágio de desenvolvimento da planta e adubação fosfatada / Daiana de Souza Fernandes. -- Botucatu, 2019</p> <p data-bbox="464 1529 667 1559">89 p. : il., tabs.</p> <p data-bbox="432 1615 1198 1727">Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu Orientadora: Magali Leonel</p> <p data-bbox="464 1783 1219 1812">1. Amido modificado. 2. Fósforo. 3. Adubação. I. Título.</p>
-------	---

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

Essa ficha não pode ser modificada.


CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

Título: **“PRODUÇÃO DE AMIDO FOSFATADO NATIVO DE MANDIOCA:
INFLUÊNCIA DO ESTADIO DE DESENVOLVIMENTO DA PLANTA E
ADUBAÇÃO FOSFATADA”**

AUTORA: DAIANA DE SOUZA FERNANDES
ORIENTADORA: MAGALI LEONEL

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


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


Prof. Dr. ADALTON MAZETTI FERNANDES
CERAT / Universidade Estadual Paulista - UNESP


Pós-Doutoranda THAÍS PAES RODRIGUES DOS SANTOS
CERAT / Faculdade de Ciências Agronômicas - UNESP


Pós-Doutorando EMERSON LOLI GARCIA
Horticultura / Faculdade de Ciências Agronômicas - UNESP


Profa. Dra. ANNA CLAUDIA SAHADE BRUNATTI ABRÃO
Tecnologia de Alimentos / Fatec Marília

Botucatu, 15 de julho de 2019.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por todas as bênçãos Dele sobre minha vida.

Aos meus pais e ao Joáz pelo amor, compreensão e ajuda sempre.

Aos funcionários do CERAT pela amizade, ajuda e disposição sempre.

A Magali, minha orientadora, por todo auxílio, carinho e disposição sempre que precisei.

À Prof.^a Célia Maria Landi Franco, IBILCE/UNESP, pela ajuda e disponibilização dos equipamentos de Raio - X e DSC.

Ao Prof. Adalton Mazetti Fernandes pelo auxílio durante a execução do projeto.

À Thaís P.R. dos Santos pela amizade, ajuda e disponibilidade em me ensinar.

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

A CAPES, pois o presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

A todos os amigos que não citei aqui, mas fizeram parte dessa jornada, serei eternamente grata.

RESUMO

O Brasil tem o agronegócio como base da sua economia, devido às características de clima, solo, disponibilidade de água e de áreas. Uma das culturas de maior importância econômica e social para o país é a mandioca, a qual apresenta aspectos de grande importância como alimento e, também, como matéria - prima industrial. A mandioca é cultivada em todos os estados brasileiros e apresenta-se como a segunda maior fonte de amido comercial no país. O amido tem um mercado bastante diversificado e de elevado valor econômico, o que faz com que a busca por amidos com características específicas para atender este setor em constante inovação seja contínua. Um aspecto determinante no cultivo da mandioca, objetivando a obtenção de amidos com características diversas, é o estabelecimento de técnicas de cultivo que proporcionem não somente elevados rendimentos em produtividade de amido, mas também, que possam proporcionar a ampliação de usos desses amidos. Considerando que para fins industriais a mandioca permanece no campo por até 24 meses, e que a nutrição mineral adequada da planta é um dos fatores essenciais para aumentar o crescimento e o acúmulo de massa seca, a compreensão da interferência da fase de desenvolvimento da planta e das condições de cultivo torna-se essencial para a geração de informações determinantes para a produção de amidos nativos de mandioca com propriedades diferenciadas. Diante da importância do fósforo na maioria das transformações energéticas dos processos vitais das plantas, bem como, na síntese de amido e nas propriedades tecnológicas desse carboidrato; este trabalho objetivou avaliar as interferências do estágio de desenvolvimento da planta de mandioca e do nível de adubação fosfatada sobre as características de forma e tamanho de grânulos de amido, padrão de difração de Raio-X, cristalinidade, teor de amilose, teor de fósforo, poder de inchamento, solubilidade, propriedades de pasta, e propriedades térmicas de gelatinização e retrogradação do amido. Para isso foi instalado um ensaio experimental com mandioca, cultivar IAC 14, em blocos casualizados e em esquema de parcelas subdivididas. As parcelas foram constituídas pelos níveis de fornecimento de fósforo e as subparcelas pelas épocas de colheita de plantas. As raízes de mandioca, colhidas nas diferentes condições experimentais, foram processadas para a extração do amido. Os amidos foram analisados quanto suas propriedades estruturais e físico-químicas. Os resultados obtidos foram analisados

inicialmente visando à compreensão da interferência da fase de desenvolvimento da planta de mandioca em seu primeiro ciclo vegetativo de crescimento sobre as características do amido. Em uma segunda etapa, foi avaliada a interferência das condições de adubação fosfatada sobre as características do amido. Com relação às características do amido de mandioca nas diferentes fases de desenvolvimento da planta, os resultados mostraram aumento no tamanho de grânulos, teor de fósforo, poder de inchamento e solubilidade. Diminuíram a cristalinidade e o teor de amilose com o tempo. Os resultados da interferência das condições de adubação fosfatada apresentaram aumento no teor de fósforo, poder de inchamento, solubilidade e tamanho das partículas, resultando assim em aumento no pico e quebra de viscosidade, e também na temperatura inicial de gelatinização e retrogradação. A cristalinidade relativa do amido diminuiu, assim como o teor de amilose e amido resistente. Dessa forma obtivemos amidos com características diferenciadas, permitindo a expansão das aplicações industriais deste amido sem a necessidade de processos de modificação química ou física.

Palavras-chave: Amido modificado. Fósforo. Adubação.

ABSTRACT

Brazil, has agribusiness as the basis of its economy, due to the characteristics of climate, soil, availability of water and areas. One of the most important economic and social crops for the country is cassava, which presents aspects of great importance as food and also as an industrial raw material. Cassava is grown in all Brazilian states and is the second largest source of commercial starch in the country. The starch has a very diversified market and of high economic value, which makes that the search for starches with specific characteristics to serve this sector in constant innovation is continuous. A determinant aspect in the cultivation of cassava in order to obtain starches with different characteristics is the establishment of cultivation techniques that provide not only high yields of starch / hectare, but also, that can provide the amplification of uses of these starches. Considering that for industrial purposes cassava remains in the field for up to 24 months and that adequate mineral nutrition of the plant is one of the essential factors to increase the growth of the plant and the accumulation of dry water; the understanding of the interference of the development stage of the plant and the conditions of cultivation becomes essential for the generation of information determinant for the production of native starches of cassava with differentiated properties. Faced with the fundamental importance of phosphorus in most of the energy transformations of the vital processes of plants, as well as in the synthesis of starch and in the technological properties of this carbohydrate; The objective of this work was to evaluate the interferences of the stage of development of the cassava plant and the level of phosphate fertilization on the characteristics of form and size of starch granules, X-ray diffraction pattern, crystallinity, amylose content, phosphorus content, swelling power, solubility, pasting properties, and thermal properties of gelatinization and retrogradation. For this, an experimental trial with cassava, cultivar IAC 14 was installed in randomized blocks and split plot scheme. The plots were constituted by the levels of phosphorus supply and the subplots by the plant harvest times. Cassava roots, harvested under different experimental conditions, were processed for the extraction of the starch. Starches were analyzed for structural and physicochemical properties. The results obtained were initially analyzed aiming at understanding the interference of the development stage of the cassava plant in its first growth cycle on the characteristics of the starch. In a second analysis, the interference of the conditions of phosphate fertilization on

the characteristics of the starch was evaluated. Regarding the characteristics of the cassava starch in the different stages of development of the plant, the results showed increase in granule size, phosphorus content, swelling power and solubility. Already the crystallinity and the amylose content decreased over time. The results of the interference of phosphate fertilization conditions showed an increase in phosphorus content, swelling power, solubility and particle size increased, resulting in an increase in the peak, a decrease in viscosity and also in the initial gelatinization and retrogradation temperature. The relative crystallinity of the starch decreased as well as the amylose content and starch resistant. In this way we obtained starches with differentiated characteristics, allowing the expansion of the industrial applications of this starch without the need of processes of chemical or physical modification.

Keywords: Modified starch. Phosphorus. Fertilization.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	13
CAPÍTULO 1 - Otimização do tempo de colheita considerando a produção de amidos de mandioca nativos com diferentes propriedades	16
1.1 Introdução	17
1.2 Material e Métodos	18
1.2.1 Cultivo da mandioca	18
1.2.2 Extração do amido	20
1.2.3 Análises dos amidos	21
1.2.4 Análise dos dados	24
1.3 Resultados e Discussão	24
1.3.1 Morfologia e distribuição de tamanhos de grânulos de amido	24
1.3.2 Padrão de Raio-X e cristalinidade relativa	27
1.3.3 Amilose aparente	29
1.3.4 Teor de fósforo	31
1.3.5 Amido resistente	33
1.3.6 Poder de inchamento e solubilidade	34
1.3.7 Propriedades de pasta	36
1.3.8 Propriedades térmicas	39
1.4 Conclusão	44
Referências	45
CAPÍTULO 2 - Influência do tempo de cultivo e da disponibilidade de fósforo sobre as propriedades estruturais e físico-químicas de amido de mandioca	50
2.1 Introdução	52
2.2 Material e Métodos	53
2.2.1 Caracterização da cultivar de mandioca	53
2.2.2 Localização e características da área experimental	54
2.2.3 Extração do amido	56
2.2.5 Análises dos amidos	56
2.2.6 Análise dos dados	58
2.3 Resultados e Discussão	58
2.3.1 Morfologia e distribuição de tamanhos de grânulos de amido	58
2.3.2 Padrão de Raio-X e Cristalinidade relativa	63
2.3.3 Teor de Fósforo	66

2.3.4 Teor de Amilose aparente	67
2.3.5 Teor de Amido Resistente	68
2.3.6 Poder de Inchamento e Solubilidade	69
2.3.7 Propriedades de pasta	72
2.3.8 Propriedades térmicas	74
2.4 Conclusão.....	80
Referências.....	81
CONSIDERAÇÕES FINAIS	87
REFERÊNCIAS.....	88

INTRODUÇÃO GERAL

O Brasil está na quinta posição no mundo em potencial de expansão de sua capacidade agrícola sendo um país que tem o agronegócio como um dos setores de maior importância na economia do país. Assim, pesquisas que estejam ligadas ao incremento agroindustrial brasileiro são determinantes para o crescimento econômico do país (FOCORURAL, 2016).

A mandioca é uma planta oriunda da América do Sul e suas raízes tuberosas constituem-se em um dos principais alimentos base para milhares de pessoas no mundo, no Brasil a produção de mandioca foi de 18,9 milhões de toneladas em 2017 ocupando o quinto lugar no ranking mundial de produção (FAOSTAT, 2019).

O cultivo da mandioca em escala industrial tem aumentado bastante, principalmente na região Centro-Sul do Brasil, visando atender a demanda por matéria-prima para as indústrias de amido e farinha.

O estado de São Paulo, sexto maior estado em produção de mandioca e o maior produtor da região Sudeste, vêm apresentando uma expressiva dinâmica de crescimento da mandioca de indústria (PIGATTO et al., 2015). Esse é um mercado em ascensão, pois nos últimos anos houve um aumento substancial na procura de amido de mandioca pelo setor industrial.

Esse cenário é resultado da modernização do setor industrial, que aumentou a possibilidade de uso do amido de mandioca em diversos segmentos de mercado, tais como o de alimentação humana, de embalagens, colas, mineração, têxtil e da indústria farmacêutica (LEONEL et al., 2015).

No cultivo industrial da mandioca para a obtenção do amido é de grande importância à seleção de cultivares e a otimização das técnicas de cultivo, visando uma maior eficiência na produtividade de amido.

Apesar da planta da mandioca conseguir produção agrícola razoável em locais onde outras culturas não costumam ter uma boa produtividade, ela tem sido considerada uma cultura esgotante e degradadora do solo, pelo fato de extrair grandes quantidades de nutrientes do solo, principalmente potássio (K), nitrogênio (N), cálcio (Ca) e magnésio (Mg). Por ser uma cultura que capta altas quantidades de nutrientes, torna-se difícil conservar a fertilidade do solo cultivando mandioca sem a devida reposição dos principais nutrientes como N, P, K, Ca e Mg (MATTOS et al., 2003).

Outro aspecto que indica a necessidade de manutenção de teores adequados de nutrientes em solos cultivados com mandioca é o fato que essa tuberosa exporta grande parte do que foi absorvido durante o ciclo, ou seja, pouco do que foi absorvido retorna ao solo sob a forma de resíduos culturais. Isso ocorre porque praticamente a planta inteira de mandioca pode ser aproveitada após a colheita, ou seja, as raízes tuberosas podem ser destinadas para a alimentação e/ou indústria e a parte aérea (folhas e manivas) para novos plantios (SOUZA; SOUZA, 2006).

Em consequência disso, o fornecimento adequado de nutrientes no solo beneficia a produtividade dessa cultura, sendo que aumentos consideráveis de produtividade podem ser obtidos mediante o emprego de adubação, principalmente em solos de baixa fertilidade (SOUZA; SOUZA, 2000; OTSUBO; LORENZI, 2002).

Grande parte das transformações energéticas dos processos vitais das plantas é realizada em virtude da ação do fósforo (P). Na deficiência de fósforo, o mesmo se transloca dos tecidos mais velhos para as regiões meristemáticas ativas (STAUT; KURIHARA; 1998).

Porém, as limitações na disponibilidade do mineral no início do ciclo vegetativo podem resultar em menor desenvolvimento da planta, das quais ela não se recupera posteriormente, mesmo aumentando seu fornecimento em quantidades adequadas. A oferta adequada de P é essencial desde os estágios iniciais de crescimento da planta (GRANT et al., 2001).

Alguns trabalhos demonstram que diferentes condições de cultivo com adubação fosfatada podem interferir na fosforilação do amido, levando a obtenção de amidos nativos com teores variáveis de fósforo (JACOBSEN et al., 1998, NODA et al., 2007; LU et al., 2011, LEONEL et al., 2015). Contudo, estudos com mandioca ainda são escassos.

Além do importante papel do fósforo no desenvolvimento da planta, este nutriente desempenha papéis importantes nas propriedades funcionais dos amidos (JANE et al., 1999).

O incremento do fósforo ligado ao amido afeta a capacidade coloidal, aumentando o poder de inchamento e a solubilidade dos grânulos, reduz a temperatura de gelatinização, aumenta a claridade da pasta e a viscosidade do gel e também as pastas de amidos fosfatados apresentam maior resistência à retrogradação. Estas alterações nas propriedades ampliam os usos de amidos pelas

indústrias de alimentos, têxtil e de papel (JACOBSEN et al., 1998; JANE et al., 1999; NODA et al., 2007; LU et al., 2011, LEONEL et al., 2015).

Num mercado em permanente evolução e com uma concorrência cada vez mais forte, o fator de diferenciação de uma indústria passa pela criação de novos produtos e/ou pela produção de produtos com características diferenciadas. Por esse motivo, a busca por amidos nativos com propriedades que atendam as diferentes exigências do mercado consumidor tem sido o foco de pesquisas nas últimas décadas.

Estudos mostram que o amido varia muito em forma e funcionalidade entre e dentro de espécies botânicas e, também, em um mesmo cultivar cultivado sob diferentes condições e em diferentes ciclos vegetativos, fornecendo amidos com diversas propriedades funcionais e tecnológicas (CARMO, 2014).

Frente ao exposto, acredita-se que a união de conhecimentos gerados pela integração de análises de amidos extraídos de raízes de mandioca cultivadas sob diferentes condições de cultivo, no decorrer do crescimento da planta, permitirá avanços para o setor agroindustrial da mandioca. Dessa forma nosso estudo objetivou avaliar as características do amido de mandioca extraído de plantas em diferentes fases de desenvolvimento, bem como, avaliar a interferência das condições de adubação fosfatada aplicada na cultura sobre as principais características físico-químicas do amido.

CAPÍTULO 1 - Otimização do tempo de colheita considerando a produção de amidos de mandioca nativos com diferentes propriedades

Resumo

O mercado de amido é muito amplo e baseado nas características do produto. Uma técnica ainda não aplicada para obtenção de amidos com diferentes propriedades é o manejo do tempo de colheita das raízes de mandioca. Assim, neste estudo, as raízes de mandioca foram colhidas em diferentes épocas de colheita e seus amidos foram analisados quanto à estrutura e propriedades físico-químicas. Os resultados mostraram os pontos de máxima eficiência dos parâmetros de produção de raízes no primeiro ciclo vegetativo da planta. Observou-se também que mudanças no tempo de colheita levam à obtenção de amidos com diferentes tamanhos de grânulos, cristalinidade, amilose e fósforo, o que resultou em mudanças nas propriedades térmicas e de pasta, bem como na solubilidade dos amidos e poder de inchamento, isto é, sobre as principais características determinantes para a aplicabilidade dos amidos. Assim, o planejamento de um monitoramento da produção agrícola juntamente com a análise dos amidos para cultivos de mandioca em grande escala pode permitir avanços vantajosos tanto para os agricultores quanto para a indústria, pois é possível obter amidos com características funcionais desejadas para diversos setores de aplicação sem a necessidade de processos industriais dispendiosos de modificação.

Palavras-chave: *Manihot esculenta*. Crescimento. Propriedades de amido.

Harvest time optimization considering the production of native cassava starches with different properties

Abstract

The starch market is very broad and demanding regarding the functional characteristics of the product. A still no applied technique to obtain starches with different properties is the harvest time management of the cassava roots. Thus, in this study cassava roots were harvested at different plant harvest time and their starches were analyzed for the structure and physical-chemical properties. Results showed the points of maximum efficiency of the parameters of root production in the first cycle. It was also observed that changes in the time of harvest leads to obtaining starches with different granule size, crystallinity, contents of amylose and

phosphorus, which resulted in changes in the thermal and pasting properties, as well as in the solubility of the starches and swelling power, on the main determinant characteristics for applicability of the starches. Thus, the planning of a monitoring of agricultural production together with analyzes of the starches for large-scale cassava cultivations can allow advantageous advances for both farmers and industry, since it is possible to obtain starches with desired functional characteristics for several application sectors without the need for costly industrial processes of modification.

Keywords: *Manihot esculenta*. Growth. Starch properties.

1.1 Introdução

A mandioca (*Manihot esculenta*) é um arbusto lenhoso perene com raízes tuberosas da família *Euphorbiaceae*, de origem sul-americana. A mandioca é amplamente cultivada em regiões tropicais e subtropicais da Ásia, África e América do Sul como a terceira fonte energética mais consumida nos trópicos, depois do arroz e do milho (ZHU, 2015).

Altamente tolerante à seca e às condições climáticas adversas, a mandioca é consideravelmente produtiva em solos pobres e terras marginais, possui grande flexibilidade no plantio e na colheita, e por esse motivo está disponível durante o ano inteiro. Estas características agrônômicas fazem da mandioca uma cultura fiável para a segurança alimentar e várias aplicações (ZHU, 2015).

A mandioca além de ser cultivada para o consumo humano e animal, por ter alto teor de amido, também está presente em setores totalmente diversificados de processamento industrial, tais como indústrias alimentícias, têxtil, alcooleira, farmacêutica, papel e papelão (STRECK et al., 2014).

O amido constitui a reserva de carboidratos de muitas plantas e é encontrado nas folhas (cloroplastos) e no órgão de reserva (amiloplastos) é o componente mais abundante da mandioca. Um biopolímero composto de glicose com unidades de repetição, possuindo duas estruturas diferentes, a amilose e amilopectina (CLASEN et al., 2018).

Muitas das propriedades físico-químicas dos amidos determinam a sua adequação a determinadas utilizações finais, sendo que diversas pesquisas mostram a relação entre a estrutura molecular do amido e suas propriedades funcionais (DENARDIN; SILVA, 2009).

Diversos estudos com culturas amiláceas têm demonstrado a interferência do tempo de cultivo sobre as características funcionais dos amidos (YOSHIDA et al., 2003; LIU et al., 2003, KETTHAISONG et al., 2014; TAN et al., 2017). Isto pode possibilitar a obtenção de amidos com características desejadas pelos setores de aplicação através do manejo das épocas de colheita, não sendo necessário para algumas aplicações o uso de processos de modificação física ou química. Contudo, esta variação nas características funcionais do amido tem sido pouco discutida visando o incremento na aplicabilidade do amido de mandioca.

Assim, este estudo objetivou avaliar as características estruturais e físico-químicas do amido obtido de mandioca em diferentes fases de desenvolvimento fisiológico da planta.

1.2 Material e Métodos

1.2.1 Cultivo da mandioca

O experimento foi conduzido na área experimental do Centro de raízes e amidos tropicais (CERAT)/UNESP, no município de Botucatu - SP. A Tabela 1 mostra as principais características da área experimental.

Para o plantio da mandioca, cultivar IAC 14, o preparo do solo foi realizado mecanicamente de acordo com as recomendações de Souza e Souza (2006). Após gradagem foi aplicado calcário dolomítico com PRNT de 90% para elevar a saturação por bases a 30%. A incorporação foi feita por aração. Após a abertura dos sulcos foi feita a aplicação de 60 kg ha⁻¹ de K₂O (óxido de potássio), 4 kg ha⁻¹ de ZnSO₄ (sulfato de zinco) e 80 kg ha⁻¹ de P₂O₅ (Super fosfato simples). Os fertilizantes foram incorporados no fundo dos sulcos de plantio (10 cm de profundidade).

As manivas (20 cm de comprimento e retiradas do terço médio de plantas sadias) foram distribuídas no sentido do comprimento do sulco no espaçamento de 60 cm entre manivas. A adubação nitrogenada de cobertura foi realizada aos 45 dias após o plantio utilizando-se a dose de 40 kg ha⁻¹ de N (LORENZI et al., 1997), na forma de sulfato de amônio (NH₄)₂SO₄.

Tabela 1 - Informações da localização geográfica e atributos químicos do solo da área experimental

Características	
GPS	22° 51' S 48° 26' W
Distância do nível do mar (m)	740
Tipo de Solo	Latossolo Vermelho Distrófico
Características do solo (0-0,20m)	
pH (1:2,5 solo / CaCl₂ suspensão 0,01 mol L⁻¹)	4,2
Matéria orgânica (g dm⁻³)	19,0
P_{resina} (mg dm⁻³)	4,0
K (mmol_c dm⁻³)	0,6
Ca (mmol_c dm⁻³)	5,0
Mg (mmol_c dm⁻³)	3,0
H+Al (mmol_c dm⁻³)	65
CTC (mmol_c dm⁻³)	73,6
Base saturation (%)	12,0
S (mg dm⁻³)	24,0
B (mg dm⁻³)	0,18
Cu (mg dm⁻³)	5,2
Fe (mg dm⁻³)	21,0
Mn (mg dm⁻³)	16,2
Zn (mg dm⁻³)	0,3

O controle fitossanitário e o controle de plantas daninhas na área experimental foram realizados de acordo com as recomendações técnicas para a cultura na região.

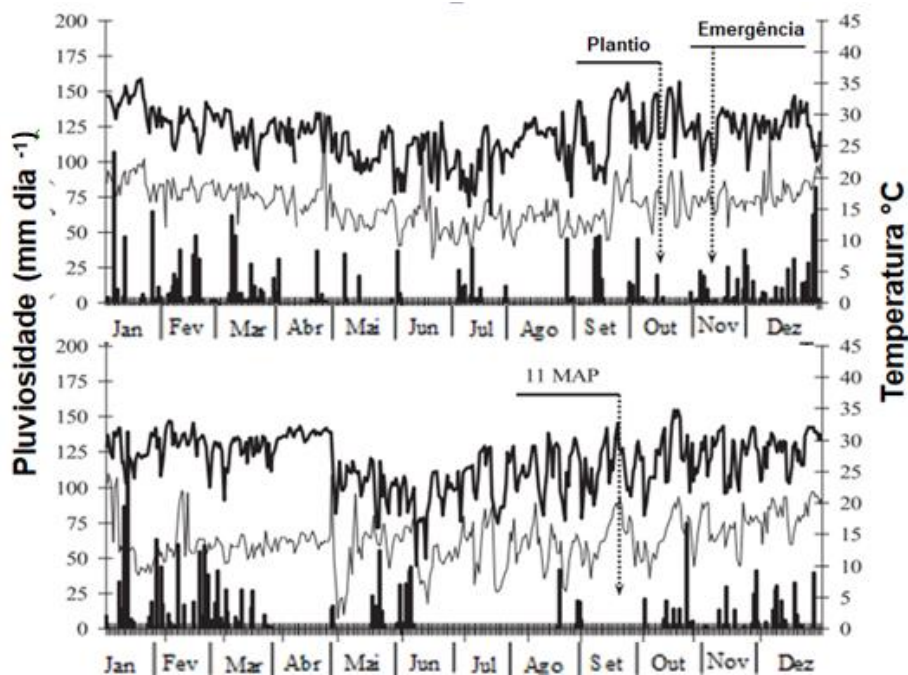
A parcela experimental foi constituída por 8 linhas de 8 m de comprimento, espaçadas de 1,20 m entre si. Cada sub parcela foi representada por quatro plantas de mandioca, coletadas na área útil de cada parcela, e pelas plantas adjacentes, as quais são consideradas bordadura, ou seja, não são coletadas nas épocas seguintes. As coletas das plantas foram realizadas em intervalos de dois meses, iniciando aos 3 meses após o plantio (MAP) e finalizando aos 11 MAP.

A Figura 1 mostra as variações nas condições climáticas durante o período de cultivo da mandioca e as épocas de plantio (outubro de 2015) e da ultima colheita das raízes (setembro de 2016).

As colheitas foram realizadas na parte da manhã e seguindo alguns critérios,

como: seleção de plantas que tenham de todos os lados plantas competitivas e seleção de plantas com bom aspecto visual, ou seja, aparentemente bem nutridas e com ausência de sintomas de ataque de pragas e doenças, até quando possível. Depois de serem removidas do campo, as plantas foram levadas ao laboratório de matérias-primas do CERAT para extração do amido.

Figura 1 - Temperaturas mínimas, máximas e precipitação pluviométrica no período do ensaio experimental (MAP – Meses após o plantio)



1.2.2 Extração do amido

As raízes de mandioca foram lavadas, descascadas e desintegradas na proporção de 1:1 (v:v) em liquidificador industrial de aço inox. A suspensão obtida foi passada através de peneira de abertura de 60 mesh para remoção do resíduo fibroso. O resíduo retido na peneira de 60 mesh passou novamente pelo mesmo procedimento para retirada do amido residual e a suspensão de amido recuperada foi misturada à primeira suspensão e purificada em peneira de 325 mesh. A suspensão de amido foi mantida em câmara fria a 5 °C durante 12 h para decantação do amido. O amido decantado foi lavado com água destilada, recuperado por centrifugação, e seco em estufa com circulação de ar a 45 °C por 48 horas.

1.2.3 Análises dos amidos

1.2.3.1 Morfologia e distribuição de tamanhos de grânulos de amido

A análise da forma dos grânulos de amido foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (Zeiss, modelo EVO LS15) disponível no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais (FE – UNESP / Bauru). A amostra de amido foi fixada com fita carbono em *stub* e metalizadas com revestimento de ouro. As imagens foram selecionadas com ampliação de 4000x em alto vácuo (10^{-3} Pa) e registradas através da câmera fotográfica *Finepix* e *software* smart SEM da Zeiss.

O tamanho e distribuição dos grânulos de amido foram analisados em analisador de tamanho de partículas (*Mastersizer 2000*, Malvern Instruments Ltda versão 5.6), 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 pipetado cerca de 1,5 a 2 mL da amostra suspensa. 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.

1.2.3.2 Padrão de Raio - X e Cristalinidade Relativa

Amostras dos amidos foram mantidas em dessecador contendo solução de BaCl_2 saturada (cloreto de bário, 25 °C, $a_w = 0,9$) durante 10 dias para equilíbrio da umidade. As amostras foram compactadas em suporte de vidro para posterior análise a temperatura ambiente. Os padrões de difração de Raio - X destes amidos foram determinados utilizando-se um difratômetro de bancada (Rigaku Mini Flex 300, Rotaflex, Tokyo, Japan), com radiação de Cu (cobre), linha K_α , comprimento de

onda utilizado foi de 1,542 Å. A velocidade de varredura utilizada foi de 1° por minuto e as condições de uso foram voltagem de 30 kV, corrente de 100 mA e potência 0,8 kW. A cristalinidade relativa foi estimada quantitativamente com base na relação entre o pico e as áreas totais seguindo o método de Nara e Komiya (1983) usando o software Origin (versão 7.5, Microcal Inc., Northampton, MA, EUA).

1.2.3.3 Amilose aparente

O teor de amilose foi determinado de acordo com o método Williams et al. (1970), por medida da absorvância do complexo amilose-iodo em Espectrofotômetro.

1.2.3.4 Teor de fósforo

O mineral foi determinado conforme metodologia descrita por Malavolta et al. (1997). Amostras de 250 mg foram colocadas em tubos de digestão e adicionado 7 mL da solução nitro perclórica. Em seguida os tubos foram levados ao bloco digestor onde permaneceram até atingir a temperatura de 220 °C. O ponto ideal para as amostras estarem prontas pôde ser evidenciado através da cor límpida do material. O extrato foi transferido para balão volumétrico de 50 mL e o volume ajustado com água deionizada. Foi retirado 1 mL do extrato e foram adicionados 4 mL de água destilada, 2 mL da mistura Molibdato de amônio mais Metavanadato de amônio em tubo de ensaio e deixado em repouso por cinco minutos. A absorvância foi medida em espectrofotômetro UV - VIS (FEMTO) a 420 nm. Os resultados de fósforo foram expressos em porcentagem.

1.2.3.5 Amido resistente

O teor de amido resistente foi determinado conforme metodologia proposta por Goñi et al. (1996), com modificações. Foram colocados 100 mg de amostra em tubos Falcon e adicionaram - se 10 mL de KCl / HCl 0,2 mol L⁻¹ a pH 1,5 e 0,1 mL de solução pepsina a 10 mg mL⁻¹. Condicionou-se a amostra em banho com aquecimento a 40 °C por 60 minutos sob agitação constante. Em seguida, foram adicionados 9 mL de trismaleate 0,1 mol L⁻¹ e 1 mL de solução α-amilase, e a amostra incubada por 16 horas em banho com aquecimento a 37 °C sob agitação constante. Posteriormente, a amostra foi centrifugada e o sobrenadante foi descartado. O resíduo foi lavado com auxílio de 10 mL de água deionizada centrifugado novamente e adicionado de 3 mL de água deionizada e 2,7 mL de KOH

2 mols L⁻¹ e deixado em agitação constante por 30 minutos. Foram adicionados 3 mL de acetato de sódio (pH 4,75), 4,5 mL de HCl 1 mol L⁻¹ e 80 µL de enzima amiloglucosidase, e levados a banho aquecido a 60 °C por 45 minutos. Posteriormente, a amostra foi centrifugada e o conteúdo de amido resistente determinado no sobrenadante com o kit glicose oxidase, sendo a absorbância medida em espectrofotômetro a 505 nm.

1.2.3.6 Poder de inchamento e solubilidade

O poder de inchamento e a solubilidade dos amidos foram determinados a 95 °C de acordo com o método de Schoch (1964), com algumas modificações. Amostras de 0,2 g (base úmida) dos amidos foram colocadas em tubos de centrífuga de 50 mL com tampa, tarados, adicionando-se 20 mL de água considerando a água presente na amostra. Essas suspensões foram agitadas e levadas a banho sob leve agitação por 30 minutos a uma temperatura constante de 95 °C. As amostras foram centrifugadas a 3000 G por 15 min. Uma alíquota de 5 mL do sobrenadante, em duplicata, foi colocada em cadinhos, previamente tarados, e levados à estufa com circulação de ar a 105 °C por 4 h, para determinação do peso do amido solúvel. O amido precipitado no tubo da centrífuga foi pesado. O poder de inchamento e a solubilidade foram determinados de acordo com as Equações 1 e 2, em base seca.

$$\text{Solubilidade (\%)} = \frac{\text{peso do amido solúvel} \times 400}{\text{peso da amostra (b.s.)}} \quad (1)$$

$$\text{Poder de inchamento} = \frac{\text{peso do material sedimentado} \times 100}{\text{peso da amostra (b.s.)} \times (100 - \% \text{ sólidos solúveis})} \quad (2)$$

1.2.3.7 Propriedades de pasta

As propriedades de pasta dos amidos de mandioca foram determinadas utilizando um Analisador Rápido de Viscosidade (Modelo RVA 4, Newport Scientific Pty. Ltd., Warriewood, Austrália), utilizando suspensões de amido (2,5 g de amido em 25 mL de água), corrigidas para a base de 14% de umidade. O programa utilizado foi o *Standard 2* e a viscosidade foi expressa como RVU.

1.2.3.8 Propriedades térmicas (DSC)

As propriedades térmicas dos amidos de mandioca foram analisadas utilizando a

calorimetria exploratória diferencial (DSC, Pyris1, Perkin Elmer, EUA). Amostras de amido (cerca de 2 mg), foram misturadas com água destilada (6 μL) e os porta-amostras selados. Os porta-amostras selados foram mantidos à temperatura ambiente por 2 h para equilíbrio e aquecidas de 25 °C a 100 °C (a uma taxa de 10 °C min^{-1}). Um porta-amostra de alumínio vazio foi usado como referência. Após a execução da análise em DSC, as amostras foram refrigeradas a 4 °C por 14 dias e analisadas novamente nas mesmas condições para determinar as propriedades térmicas de amidos retrogradados. A temperatura de gelatinização (início, pico e final) e a variação de entalpia dos amidos nativos e retrogradados foram determinadas usando o software do equipamento (Pyris1, Perkin Elmer, EUA).

1.2.4 Análise dos dados

Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA). O efeito de tempo de colheita nos parâmetros de produção e características de amido foi avaliado por análise de regressão utilizando o Software Sigma Plot 10.0 (Systat Software, San Jose, CA, EUA).

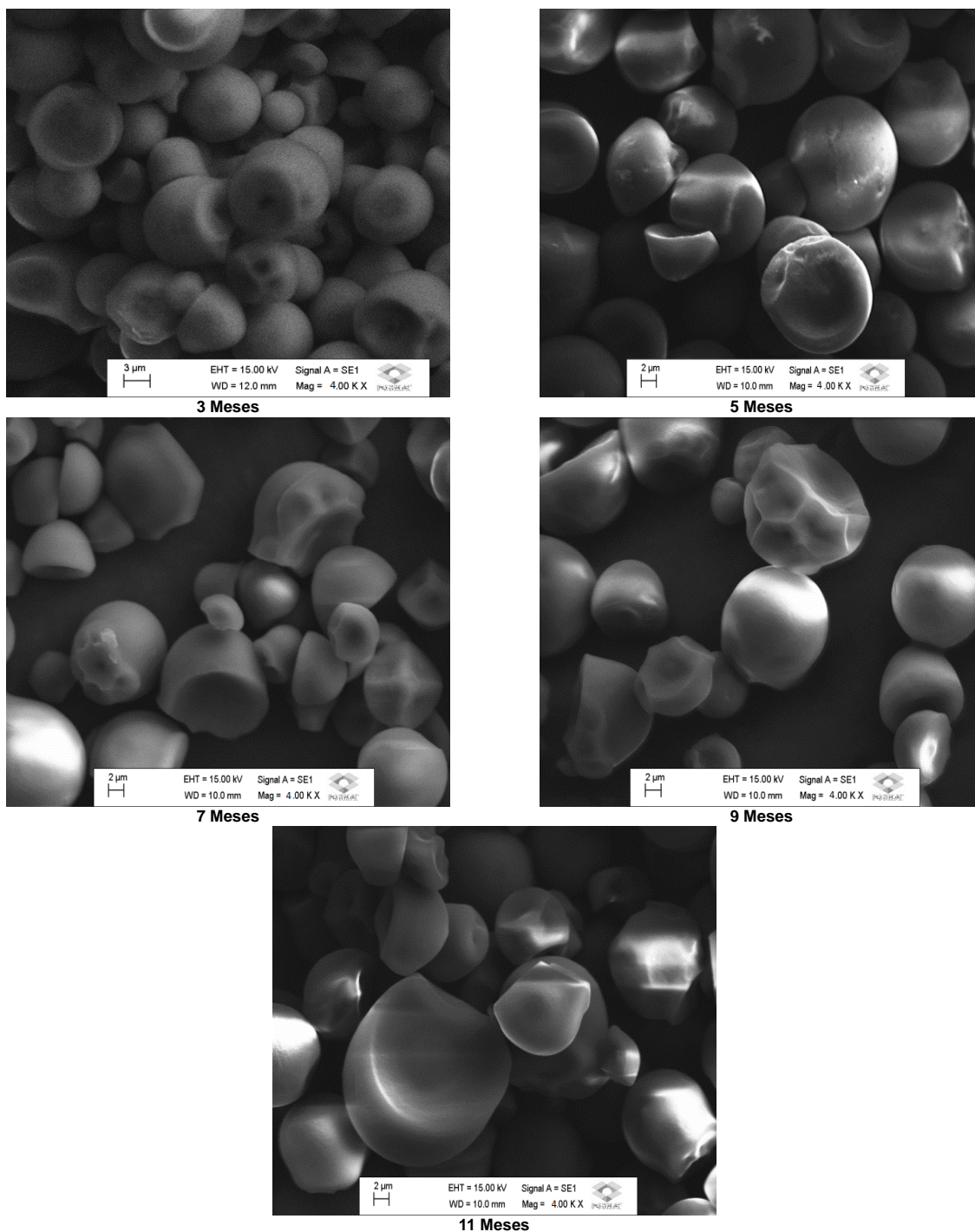
1.3 Resultados e Discussão

1.3.1 Morfologia e distribuição de tamanhos de grânulos de amido

Os componentes moleculares do amido, a amilose e a amilopectina, estão naturalmente organizados em estruturas semicristalinas granulares, e sua forma está relacionada com sua origem botânica. Ao se observar os grânulos de amido de mandioca obtidos nas cinco fases de desenvolvimento da planta de mandioca, as formas circulares e circulares truncadas foram predominantes, evidenciando não ter ocorrido interferências das fases de crescimento da planta e das condições climáticas sobre esta característica (Figura 2).

Esta morfologia é típica de grânulos de amido de mandioca, sendo relatada por diversos autores, independente dos genótipos estudados (GOMAND et al., 2010; ROLLAND-SABATE et al., 2012; ROLLAND - SABATE et al., 2013; ZHU, 2015). Em estudo relatado por Gu et al. (2013) o formato dos grânulos de amido de mandioca foi pouco afetado pela chuva e temperatura sofridos pela cultura.

Figura 2 - Imagens dos grânulos de amido de mandioca nos diferentes tempos de colheita da planta obtidas por microscopia eletrônica de (aumento 4000x)

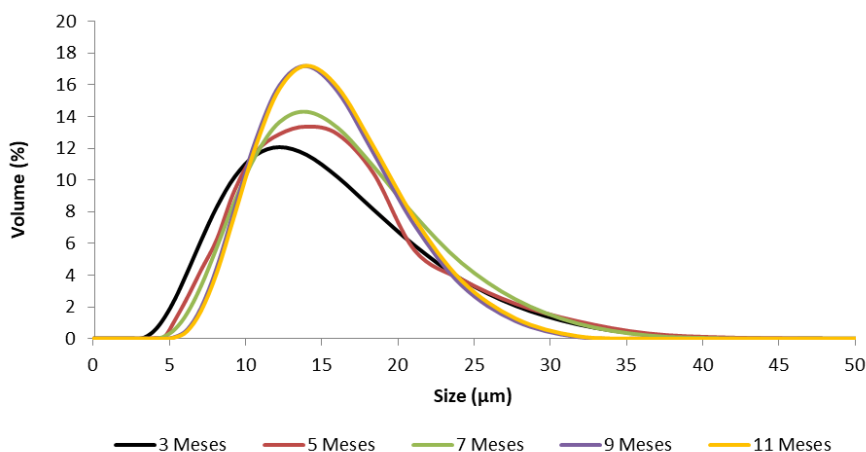


A análise de distribuição dos tamanhos de grânulos de amido de mandioca nas cinco fases de crescimento da planta (3, 5, 7, 9 e 11 MAP) mostra distribuição unimodal (Figura 3). Siroth et al. (1999), observaram que a distribuição bimodal para grânulos de amido de mandioca é mais frequentemente observada no segundo ciclo vegetativo da planta.

Esta variação de distribuição unimodal para bimodal se deve ao fato que na quarta fase de desenvolvimento da planta no segundo ciclo vegetativo ocorre acréscimo no acúmulo de amido, ou seja, existe a presença de grânulos totalmente formados no primeiro ciclo vegetativo e grânulos pequenos em formação devido ao incremento no acúmulo de amido no segundo ciclo vegetativo.

Quando se analisa a distribuição dos grânulos por faixas de tamanho (Figura 3), verifica-se uma maior porcentagem de grânulos pequenos nos primeiros meses de desenvolvimento da planta (uma maior faixa de tamanho e menor de volume), o que já era esperado pelo processo de formação das raízes tuberosas e incremento da tuberização e enchimento da raiz; e um aumento significativo na porcentagem de grânulos maiores (estreitamento da faixa de tamanho e aumento de volume) com a finalização do primeiro ciclo vegetativo da planta de mandioca.

Figura 3 - Distribuição do tamanho dos grânulos de amidos de mandioca nos diferentes tempos de colheita da planta



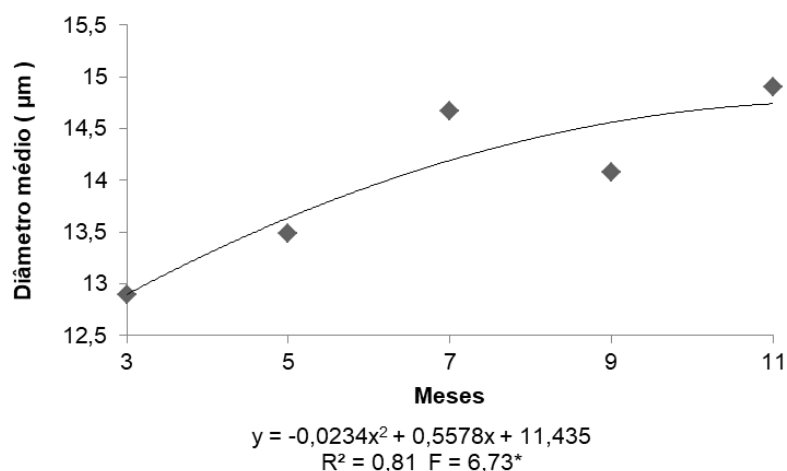
Tan et al. (2017) avaliando as características de amido de mandioca obtidos de plantas em cinco períodos de crescimento relatam tamanho médio de grânulos de amido, expressos como diâmetro médio $D(4,3)$, com pequeno aumento variando de $12,96 \mu\text{m}$ (7 MAP) para $13,18 \mu\text{m}$ aos 9 MAP, e com decréscimo para $12,80 \mu\text{m}$ aos 11 MAP.

Os dados obtidos mostram diferença significativa no diâmetro médio dos grânulos de amido ($D(4,3)$) com o decorrer do processo de enchimento das raízes, confirmando a direta relação do tamanho dos grânulos de amido com o estágio de desenvolvimento fisiológico da planta de mandioca (Figura 4).

Moorthy e Ramanujam (1986) relatam para amido de mandioca que o

tamanho médio dos grânulos de amido aumenta até os 6 MAP, permanecendo similar até o final do ciclo vegetativo. Neste estudo observou-se aumento do diâmetro dos grânulos de amido com o desenvolvimento da planta de mandioca, sendo observado um decréscimo no período de maior seca.

Figura 4 - Efeito do tempo sobre o tamanho dos grânulos de amido de mandioca nos diferentes tempos de colheita da planta. * $p < 0,05$ pelo teste F



Segundo Zhu (2015) existem vários fatores controláveis e/ou ambientais que afetam a morfologia dos grânulos, fato relatado em outros estudos. Teerawanichpan et al. (2008) relatam que o plantio de culturas no início da estação chuvosa na Ásia resultou em grânulos maiores do que na estação seca. Em concordância, no estudo de Defloor et al. (1998) as culturas plantadas nas estações chuvosas tinham tamanho de grânulos maiores do que o das estações secas.

Santisopasri et al. (2001) observaram que o estresse hídrico na cultura levou à diminuição do tamanho dos grânulos e o estresse hídrico inicial teve uma influência maior do que o posterior.

1.3.2 Padrão de Raio-X e cristalinidade relativa

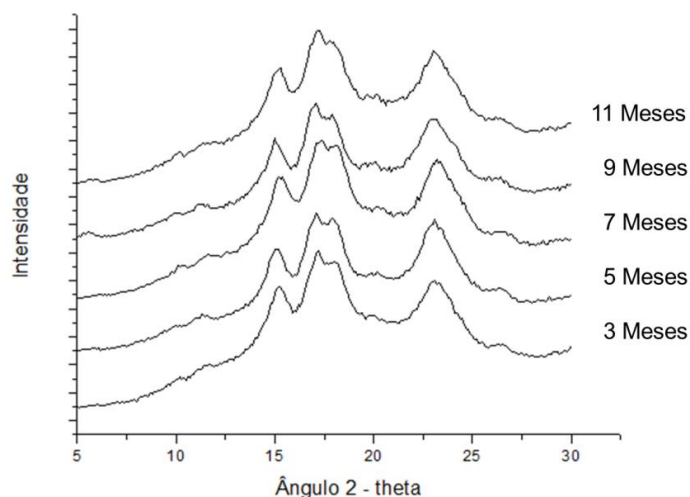
O amido é sintetizado como grânulos semicristalinos com diferentes tipos polimórficos e grau de cristalinidade, apresentando estruturas cristalinas com padrões de difração de Raio-X tipo -A, -B e -C, dependendo do comprimento de cadeia da amilopectina (HIZUKURI, 1985; JANE, 2006).

O amido com padrão tipo-A apresenta em sua estrutura uma célula unitária monocíclica com empacotamento fechado. O padrão tipo-B apresenta uma célula

unitária hexagonal, com uma cavidade no seu eixo central, quando projetada no plano. No padrão tipo-A as duplas hélices formadas pelas cadeias laterais da amilopectina são empacotadas em uma estrutura formada por uma célula monocíclica unitária contendo 8 moléculas de água para cada célula unitária. No padrão tipo-B as duplas hélices são empacotadas em uma estrutura formada por uma célula unitária hexagonal com 36 moléculas de água por célula unitária (IMBERTY et al., 1991).

Os resultados demonstram que independente do estágio de desenvolvimento da planta os amidos apresentaram padrão de cristalinidade do tipo-A, caracterizado por picos intensos nos espaços interplanares 15, 17, 18 e 23° em 2θ (Figura 5), o que está relacionado à maior proporção de cadeias curtas de amilopectina conforme descrito por Jane (2006) e Copeland et al. (2009). Devido à proporção de cadeias curtas e longas, o amido com padrão tipo-A apresenta maior número de ramificações que aqueles com o padrão tipo-B, formando uma estrutura cristalina inferior (HIZUKURI, 1986).

Figura 5 - Difractogramas de Raio-X dos amidos de mandioca nos diferentes tempos de colheita da planta



Os difractogramas dos amidos nos cinco estágios de desenvolvimento da planta (Figura 5) indicam que a organização semicristalina da estrutura do amido não foi fortemente modificada pelas fases de crescimento da planta de mandioca, o que está em acordo com o relatado por Tan et al. (2017) em seu estudo sobre amidos de mandioca obtidos em diferentes estágios fisiológicos os quais apresentaram padrões de difração de Raio-X similares em todos os estágios.

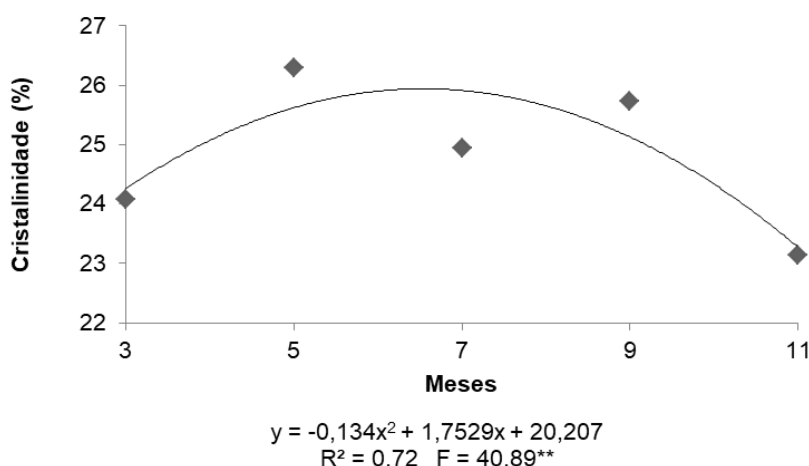
Diferentemente do tamanho dos grânulos, o padrão de difração parece pouco afetado por fatores ambientais e pela fase de desenvolvimento da cultura. Em um estudo realizado por Defloor et al. (1998) todos os genótipos de mandioca tinham um polimorfo do tipo-A, independentemente dos fatores ambientais e da idade da cultura, concordando com os resultados obtidos neste estudo.

Os amidos nativos apresentam cristalinidade variando entre 15 e 45% dependendo da fonte botânica (CHEETHAM; TAO, 1998). A cristalinidade nos amidos de mandioca estão em acordo com a faixa descrita por Rolland-Sabate et al. (2012), que relatam variação de 25 a 40% em amidos de mandioca com baixo e alto teores de amilose.

Os resultados obtidos (Figura 6) mostram uma pequena variação com queda ao final do ciclo vegetativo da planta. Esta variação pode estar relacionada à alteração fisiológica da planta, podendo interferir na estrutura dos grânulos de amido.

A diminuição da cristalinidade também pode estar associada à maior formação de amilopectina de cadeias curtas, o que também foi relatado por Tan et al. (2017) em seu trabalho com amido de mandioca.

Figura 6 - Efeito da idade da planta sobre a cristalinidade dos amidos de mandioca nos diferentes tempos de colheita da planta. **p<0,01 pelo teste F



1.3.3 Amilose aparente

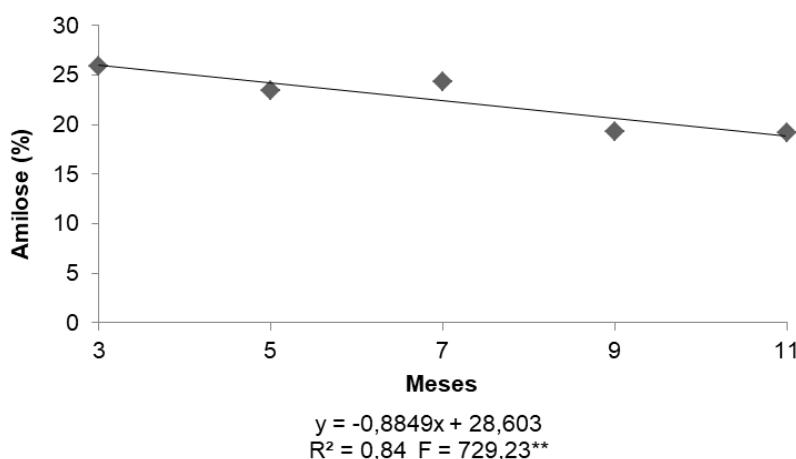
A amilose é fundamentalmente linear constituída por unidades de D-glicose ligadas em α -(1-4), variando de 0,1 a 2,2 % de ramificações em α -(1-6) (BULÉON et al., 1998). Os resultados obtidos evidenciam variação de 25,91 para 19,12% do teor

de amilose. Estes resultados estão na faixa citada por Sánchez et al. (2009) que relatam que o teor de amilose no amido nativo da mandioca varia com a cultivar e condições de crescimento podendo apresentar teores de amilose entre 15 e 25%.

A análise dos dados mostra decréscimo do teor de amilose com o decorrer do processo de enchimento das raízes de mandioca, mostrando um menor teor ao final de 11 MAP, período que os grânulos de amido estão totalmente formados (Figura 7).

Neste estágio as plantas estão desfolhadas, ocorre à seca dos ponteiros e, no final da estação fria, as primeiras gemas da parte superior da planta entram em atividade vegetativa, utilizando as reservas acumuladas nas raízes e ramas, reduzindo o teor de amido (CONCEIÇÃO, 1981). Esta atividade metabólica pode interferir na estrutura dos grânulos na fase de transição do primeiro para o segundo ciclo vegetativo da mandioca.

Figura 7 - Efeito da idade da planta sobre o teor de amilose aparente dos amidos de mandioca nos diferentes tempos de colheita da planta. **p<0,01 pelo teste F



Outro ponto a ser destacado é o papel das enzimas de síntese de amido com o decorrer do crescimento da planta. Em estudo sobre o teor de amilose em amidos de mandioca obtidos de plantas com 7 a 11 MAP foi observado um decréscimo do teor obtido na fase de 7 a 9 MAP com estabilização a partir deste período (TAN et al., 2017), o que pode estar relacionado às enzimas de síntese de amido, e relação com uma maior atividade das enzimas ramificantes, justificando um maior teor de amilopectina no final do processo de enchimento da raiz e também a diminuição da cristalinidade com diminuição da amilose (Figuras 6 e 7).

Contudo, é importante ressaltar a interferência das condições de cultivo, principalmente, precipitação pluviométrica e temperatura sobre as fases fisiológicas

do desenvolvimento da planta de mandioca, sendo constatado no período entre 8 a 10 meses precipitação pluviométrica muito baixa (Figura 1).

Santisopasri et al.(2001) relatam efeito do estresse hídrico sobre o crescimento das raízes de mandioca e qualidade do amido, constatando que amidos de plantas em estresse hídrico foram funcionalmente diferentes dos obtidos de plantas cultivadas em condições de disponibilidade suficiente de água.

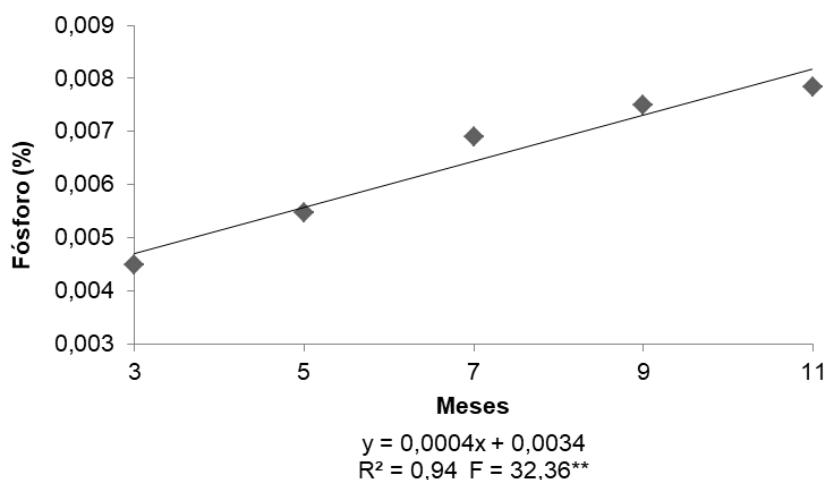
1.3.4 Teor de fósforo

O fósforo exerce papel importante nas propriedades funcionais dos amidos, sendo encontrado em três possíveis formas: monoésteres de fosfatos, fosfolipídeos e fosfatos inorgânicos. Nos amidos de raízes e tubérculos este mineral está na forma de monoésteres de fosfato, dando ao amido natureza hidrofílica pela ligação de fosfatos carregados negativamente nas cadeias de amido.

Assim, amidos com maior teor de fósforo têm a capacidade de aumentar o poder de inchamento do grânulo, devido sua capacidade de ligação com a água, sendo essa propriedade vantajosa para muitas aplicações industriais (TESTER; MORRISON, 1990; LIM et al., 1994; BLENNOW et al., 2000; FRANCO et al., 2001; HOOVER, 2001; TESTER; KARKALAS; QI, 2004).

Os resultados obtidos (Figura 8) mostram que o teor de fósforo no amido de mandioca aumentou com o decorrer do desenvolvimento das raízes tuberosas, o que está fortemente relacionado ao complexo processo de biossíntese dos grânulos de amido, e aos fatores ambientais interferentes, pode ter ocorrido também a retirada de fósforo de outras partes da planta para os órgãos de reserva para ser utilizado no processo de rebrota.

Figura 8 - Efeito do tempo sobre o teor de fósforo no amido de mandioca nos diferentes tempos de colheita da planta. **p<0,01 pelo teste F



A biossíntese do amido envolve vários tipos de enzimas: ADPG-pirofosforilases, que converte glicose-1-fosfato a ADPG a partir de precursores de hexose-fosfatos; sintetases (*SS-starch synthase*), que catalisam a formação de ligações $\alpha(1-4)$; enzimas ramificantes (*BE- branching enzyme*), que catalisam a formação de ligações ramificadas pela hidrólise de uma ligação glicosídica 1-4 de uma cadeia linear de 1-4 glucana e, em seguida, transfere esta cadeia para o grupo hidroxílico do carbono seis formando um ponto 1-6 de ramificação; e as enzimas desramificantes (*DE - debranching enzyme*), que hidrolisam ligações $\alpha(1-6)$ na amilopectina e têm importante papel na formação das estruturas cristalinas.

Estas enzimas ocorrem em múltiplas formas, e as suas atividades podem ser sujeitas a diferenças temporais e espaciais na expressão, as influências ambientais, diversidades genéticas, e as diferenças de especificidades de substrato de múltiplas formas. Os produtos finais da via de biossíntese refletem a diversidade genética entre as enzimas envolvidas, e também as influências ambientais que atuam sobre sua expressão e atividade (FRANCO et al., 2001; COPELAND et al., 2009).

O amido é fosforilado naturalmente em alguns dos seus resíduos de glicose nas posições C₃ e C₆, as enzimas especializadas responsáveis pela fosforilação do amido são: *glucan water dikinase* (GWD) e *phospho glucan water dikinase* (PWD) (RITTE et al., 2002; KOTTING et al. 2005). A fosforilação do amido precisa ocorrer para que seja desencadado o catabolismo do polissacarídeo pelas enzimas desramificantes (FETTKE et. al., 2009).

Grande parte dos grupos fosfato presentes no grânulo de amido são ligados à

amilopectina e estão presentes tanto nas regiões amorfas quanto nas regiões cristalinas (BLENNOW et al. 2000; BLENNOW et al. 2002).

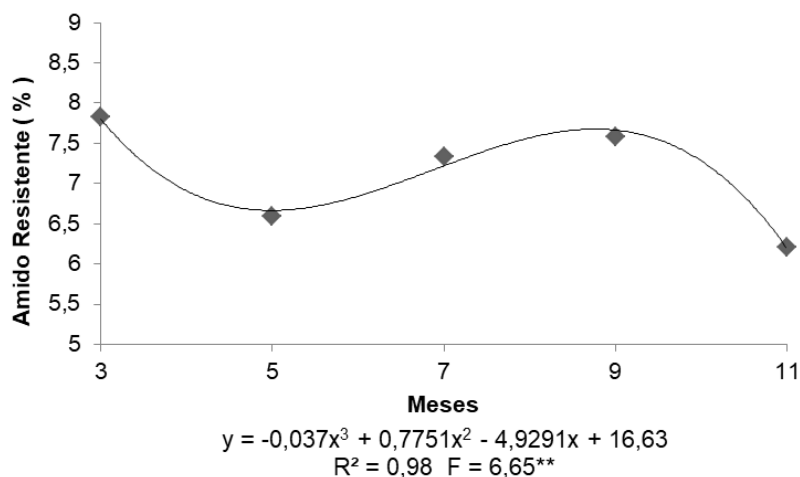
O aumento do teor de fósforo nos grânulos com o desenvolvimento da planta pode interferir na estrutura dos grânulos. Alguns trabalhos citam que os ésteres de fosfato presentes nos grânulos de amido promovem a reestruturação dos grânulos estimulando a degradação destes durante o crescimento da planta (BLENNOW et al., 2002; RITTE et al., 2002; EDNER et al., 2007), o que pode estar relacionado ao decréscimo no teor de amilose ao final do primeiro ciclo vegetativo (11 MAP).

1.3.5 Amido resistente

O amido resistente tem sido definido como a fração do amido total que resiste à digestão no intestino delgado de indivíduos saudáveis (ENGLYST et al., 1992). Esta resistência se deve à sua inacessibilidade pelas enzimas amilolíticas. Assim, dependendo do tipo de inacessibilidade esta fração pode ser classificada em amido resistente tipo 1 (RS1) que são encontrados em grãos, e os grânulos de amido estão presos dentro de células ou protegidos por matriz protéica; o amido resistente do tipo 2 (RS2), que devido à sua estrutura resistem à digestão enzimática; o amido resistente do tipo 3 (RS3), que é o amido retrogradado; o amido resistente do tipo 4 (RS4), que é o amido que passou por modificação química e, finalmente, o amido resistente do tipo 5 (RS5), que é o amido complexado com lipídeos (ZHAO et al., 2011, BIRT et al., 2013, SHUKRI; SHI, 2015).

Os resultados obtidos (Figura 9) mostram que com o decorrer dos processos fisiológicos de síntese e acúmulo de amido nas raízes de mandioca, ou seja, da estruturação dos grânulos, houve diferença significativa entre os amidos de mandioca em diferentes épocas. Aos 5 e 11 MAP foram observados menor resistência à digestão, com resultado pouco superior ao citado por Tan et al. (2017) em seu estudo sobre características do amido de mandioca, os quais observaram variação nos teores de AR a partir dos 5 MAP, relatando 3,87% de AR aos 11 MAP.

Figura 9 - Efeito do tempo sobre o teor de amido resistente nos diferentes tempos de colheita da planta. **p<0,01;*p<0,05 pelo teste F



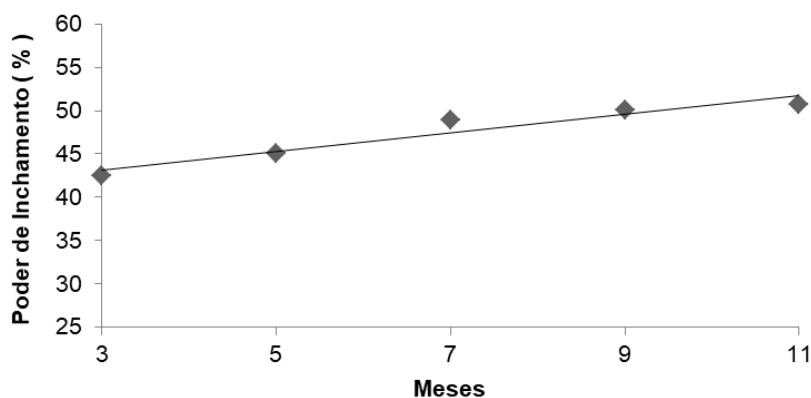
Um fator que deve ser considerado é a interferência do tamanho dos grânulos de amido sobre a digestibilidade. Tem sido postulado que os grânulos de amido pequenos não têm sua estrutura completamente formada e, por isso, apresentam características diferentes dos grânulos maiores, os quais estão totalmente formados. Alguns autores citam que para grânulos de amido com distribuição unimodal o grau de hidrólise decresce com o aumento do tamanho dos grânulos (DHITAL et al., 2011; KAUR et al., 2007; NODA et al., 2005).

1.3.6 Poder de inchamento e solubilidade

A interação entre as cadeias dentro do grânulo de amido nas regiões amorfas e cristalinas determinam a capacidade de ligação com a água e a solubilidade do amido. As propriedades de gelatinização e o poder de inchamento dos grânulos de amido são influenciados pela massa molecular e comprimento de cadeias ramificadas da amilopectina, proporção de amilose e amilopectina, conteúdo de fósforo, e arquitetura dos grânulos (proporção de regiões cristalinas e amorfas) (SINGH et al., 2003).

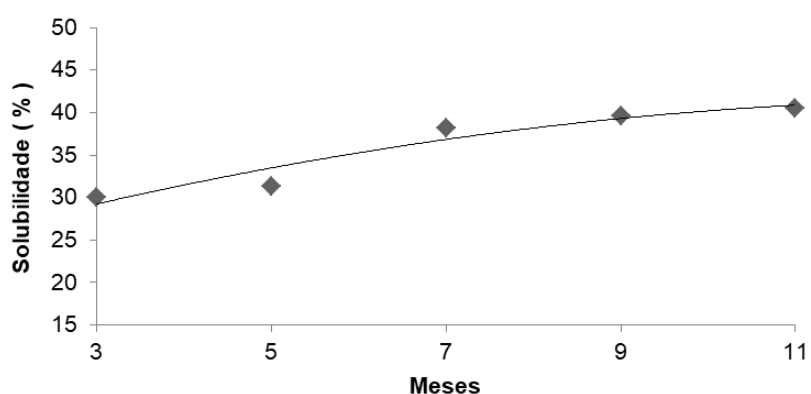
No estágio inicial de tuberização das raízes de mandioca os grânulos de amido ainda em formação apresentaram menor poder de inchamento e solubilidade (Figura 10).

Figura 10 - Poder de Inchamento e Solubilidade dos grânulos de amido de mandioca nos diferentes tempos de colheita da planta. ** $p < 0,01$; * $p < 0,05$ pelo teste F



$$y = 1,0714x + 39,94$$

$$R^2 = 0,92 \quad F = 13,01^{**}$$



$$y = -0,1111x^2 + 3,0095x + 21,213$$

$$R^2 = 0,92 \quad F = 9,09^*$$

Estes resultados estão coerentes com os obtidos para o teor de fósforo. Sitohy et al. (2000) relatam que as forças das ligações nos grânulos de amido afetam o poder de inchamento dos grânulos, a partir da introdução dos íons fósforo na estrutura do amido altera forças de ligação, afetando assim o poder de inchamento.

Da mesma forma, o incremento na fosforilação dos grânulos do amido de mandioca com o avanço no processo de tuberização das raízes pode ter influenciado o aumento da solubilidade. Este fenômeno é devido à capacidade do fosfato de se ligar a moléculas de água, isto é, eles têm cargas negativas que se repelem, facilitando a penetração e a quimissorção da água (MARCON et al., 2007).

Segundo Zhu, (2015) existe grande variação de poder de inchamento e solubilidade de grânulos de amido de mandioca em uma ampla faixa de temperatura

(30-95 °C). Diversos estudos apontam fatores que podem influenciar as propriedades de inchamento e solubilidade do amido, sendo que Moorthy e Ramanujam (1986) constataram que a influência da maturidade fisiológica das culturas nas propriedades de inchamento foi dependente da variedade.

Em estudo de Santisopasri et al. (2001) foi observado que tensões hídricas na cultura tanto no estágio inicial quanto posteriormente diminuíram o poder de inchamento do grânulo de amido.

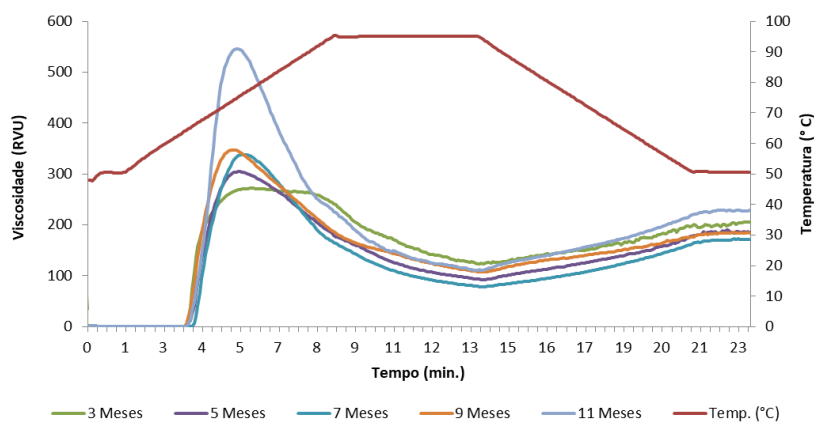
1.3.7 Propriedades de pasta

O processo de gelatinização do grânulo de amido consiste nos grânulos de amido que são insolúveis em água em baixas temperaturas, que ao passarem por aquecimento incham se transformando em pasta. Este processo se inicia no *hilum* e se expande para a região mais externa, ocorrendo inicialmente nas regiões amorfas, onde as forças de ligações de hidrogênio são mais fracas que nas regiões cristalinas.

Quando a estrutura cristalina é rompida, as moléculas de água expõem seus grupos hidroxilas formando ligações de hidrogênio entre a amilose e amilopectina e, com o aumento do inchamento, ocorre ruptura dos grânulos, a amilose é lixiviada, e a viscosidade aumentada (WHISTLER; BEMILLER, 1997; SINGH et al., 2003; COPELAND et al., 2009).

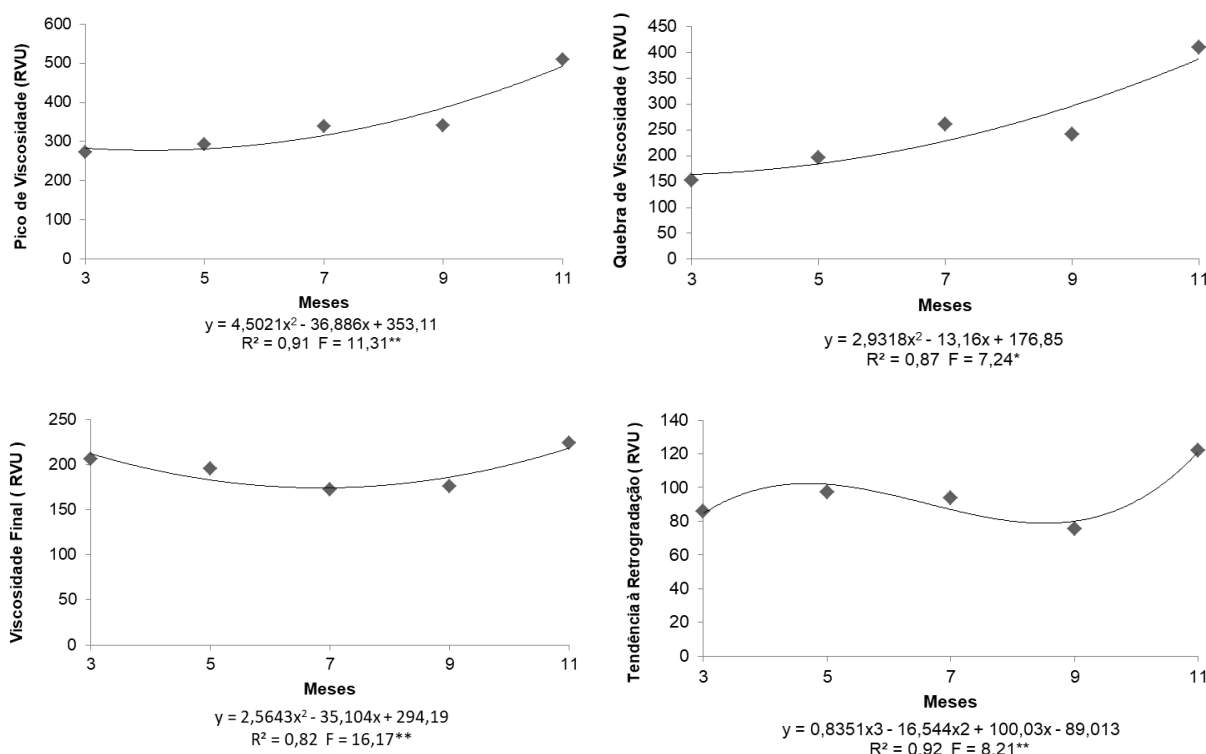
Conforme pode ser observado no perfil de viscosidade dos amidos (Figura 11) ocorreram diferenças para todos os parâmetros avaliados entre os estádios de desenvolvimento da planta de mandioca. Amidos obtidos de raízes tuberosas em início do processo de tuberização (3 MAP), quando as enzimas de biossíntese estão atuando na formação da amilose e amilopectina e existe grande quantidade de grânulos pequenos (< 10 µm) (Figura 3), todas as propriedades de pasta analisadas apresentaram valores inferiores.

Figura 11 - Perfil de viscosidade em RVA dos amidos de mandioca nos diferentes tempos de colheita da planta



Com a mudança de fase de desenvolvimento da planta ocorre aumento dos valores de pico de viscosidade (PV), quebra de viscosidade (QV), viscosidade final (VF) e tendência a retrogradação (TR). A Figura 12 mostra variação das propriedades de pasta dos amidos nos cinco estádios de desenvolvimento da planta de mandioca.

Figura 12 - Efeito da idade da planta sobre propriedades de pasta dos grânulos de amido nos diferentes tempos de colheita da planta. **p<0,01;*p<0,05 pelo teste F



De acordo com a Figura 12 as propriedades de pasta dos amidos de mandioca foram significativamente afetadas pelo tempo de desenvolvimento da raiz. As propriedades de pasta do amido de mandioca podem variar com a variedade, condições de cultivo e estágio de desenvolvimento da planta.

Contudo, ao se comparar dados é importante observar que diferentes programações de aquecimento e concentrações de sólidos podem interferir nos resultados. Relatos da literatura citam variações de 221 a 629 RVU para o pico de viscosidade, 141,2 a 479 RVU para a quebra de viscosidade, 79,9 a 145 RVU para a tendência a retrogradação e 63,8 a 70,4 °C para a temperatura de pasta (ASAOKA; BLANSHARD; RICKARD,1992; ONITILLO et al., 2007; CHAROENKUL et al.,2011). Todos os valores encontrados no presente trabalho estão de acordo com os citados na literatura.

Segundo Tan et al. (2017) as propriedades de pasta também podem ser influenciadas pela diferença no tamanho dos grânulos, teor de amilose e massa molecular dos grânulos de amido, existindo uma relação inversa entre o teor de amilose e o pico de viscosidade. Esta observação também foi encontrada neste

estudo, pois simultaneamente à diminuição do teor de amilose com o decorrer do desenvolvimento da planta, os amidos obtidos nos diferentes estádios mostraram aumento do pico de viscosidade.

Outro ponto a ser destacado é a relação diretamente proporcional do pico de viscosidade com o tamanho dos grânulos (Figuras 3 e 12) observada neste estudo e também relatada por Liu et al. (2003), que relataram amidos com tamanhos relativamente menores no início do crescimento, e discutem que isso contribui para a maior temperatura de pasta e menor pico de viscosidade devido ao menor fator de dilatação.

Alguns estudos com mandioca têm evidenciado efeitos das condições de cultivo sobre as propriedades de pasta dos amidos, citando a interferência do estresse hídrico nos estádios iniciais ou finais de desenvolvimento, acarretando em diminuição do pico de viscosidade e aumento da temperatura de empastamento; efeito do tempo de colheita, levando a obtenção de amidos extraídos de plantas em primeiro ciclo vegetativo com pico e quebra de viscosidade menores que os de plantas em final de segundo ciclo vegetativo (16 MAP), bem como, relato da baixa interferência da poda da parte aérea sobre as propriedades de pasta (ASAOKA; BLANSHARD; RICKARD, 1992; ASAOKA; SANTISOPASRI et al., 2001).

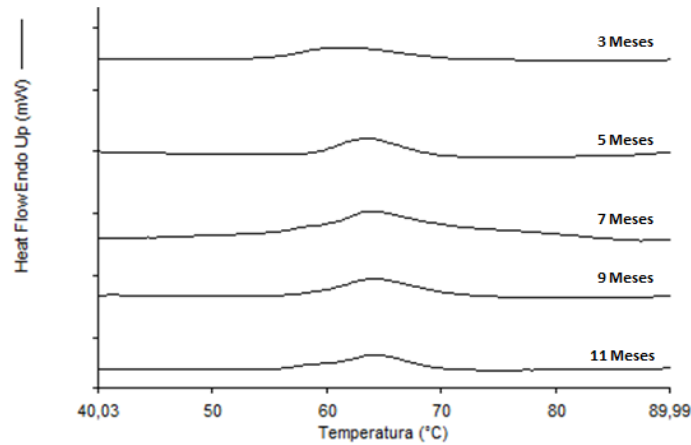
Os resultados observados neste estudo corroboram para a importância desses fatores na determinação do tempo de colheita das raízes para a obtenção de propriedades funcionais específicas.

1.3.8 Propriedades térmicas

Cada amido tem suas temperaturas características de gelatinização, T_o , T_p e T_f (temperaturas inicial, de pico e final, respectivamente) e sua entalpia de gelatinização (ΔH), as quais são obtidas no calorímetro diferencial de varredura (DSC) (TESTER, 1997).

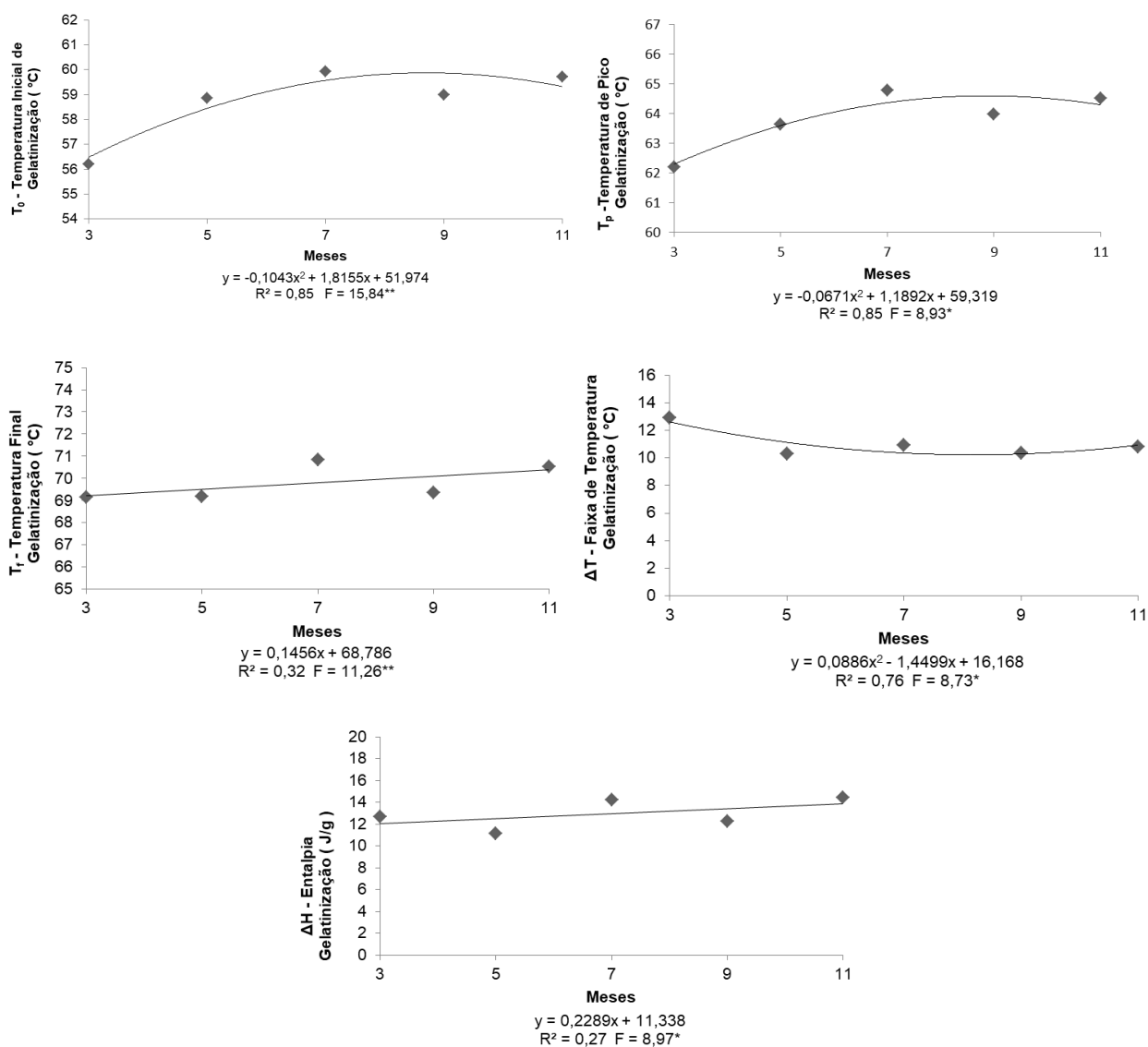
Os resultados obtidos nas propriedades térmicas de gelatinização e retrogradação dos amidos de mandioca nas diferentes fases de desenvolvimento da planta estão apresentados nas Figuras 13, 14 e 15.

Figura 13 - Curvas de DSC obtidas na gelatinização dos amidos de mandioca nos diferentes tempos de colheita da planta



Grande variação nas propriedades térmicas de gelatinização tem sido citada na literatura para o amido de mandioca. Charoenkul et al. (2011) em seu estudo com 12 genótipos de mandioca cultivados na Tailândia relata variações para T_o , T_p , T_c , e ΔH de: 61,1 – 71,3 °C, 66,8 – 74,9 °C, 78,4 – 85,0 °C, e 15,1 – 16,4 J / g, respectivamente. Estes dados estão próximos aos encontrados neste trabalho nos cinco tempos de colheita das raízes.

Figura 14 - Efeito da idade da planta sobre propriedades de gelatinização dos grânulos de amido nos diferentes tempos de colheita da planta. ** $p < 0,01$; * $p < 0,05$ pelo teste F



Os dados obtidos revelam que no início do processo de tuberculização das raízes as temperaturas de gelatinização são menores que no final do ciclo vegetativo (11 MAP). Estas diferenças estão relacionadas a fatores como tamanho de grânulos, cristalinidade, teor de amilose/amilopectina, teor de fósforo e características das cadeias de amilopectina.

Fatores relacionados a condições ambientais, práticas agrônômicas e parâmetros de processamento têm sido focados para avaliar sua influência na gelatinização do amido. No estudo de Abera e Rakshit (2003) o amido extraído de raízes frescas teve menores temperaturas de gelatinização do que os amidos de

raízes com menor teor de umidade. Asaoka, Blanshard e Rickard, (1992) observaram que o mês de colheita teve grande influência nos parâmetros do DSC.

Em trabalho realizado por Santisopasri et al. (2001) o estresse hídrico inicial e posterior na cultura aumentou a T_p . Enquanto no trabalho realizado por Chatakanonda et al. (2003), o aumento da irrigação levou a uma gelatinização mais fácil devido a um empacotamento mais flexível das cadeias de amilose e amilopectina nos grânulos.

Após o resfriamento e armazenamento de um gel ou suspensão de amido gelatinizado, os polímeros de amido se associam mais fortemente em função do tempo, e essa reassociação e recristalização da amilopectina é referida como retrogradação.

Os amidos retrogradados possuem entalpia geralmente entre 60 a 80% menores comparadas as entalpias de gelatinização, as temperaturas de transição na retrogradação são 10 a 26 °C menores que as atingidas no processo de gelatinização. Esta redução deve-se ao alinhamento inadequado das cadeias de amilopectina, acarretando na formação de estruturas cristalinas que são menos organizadas e também menos estáveis após o processo de retrogradação (SRICHUWONG et al., 2005).

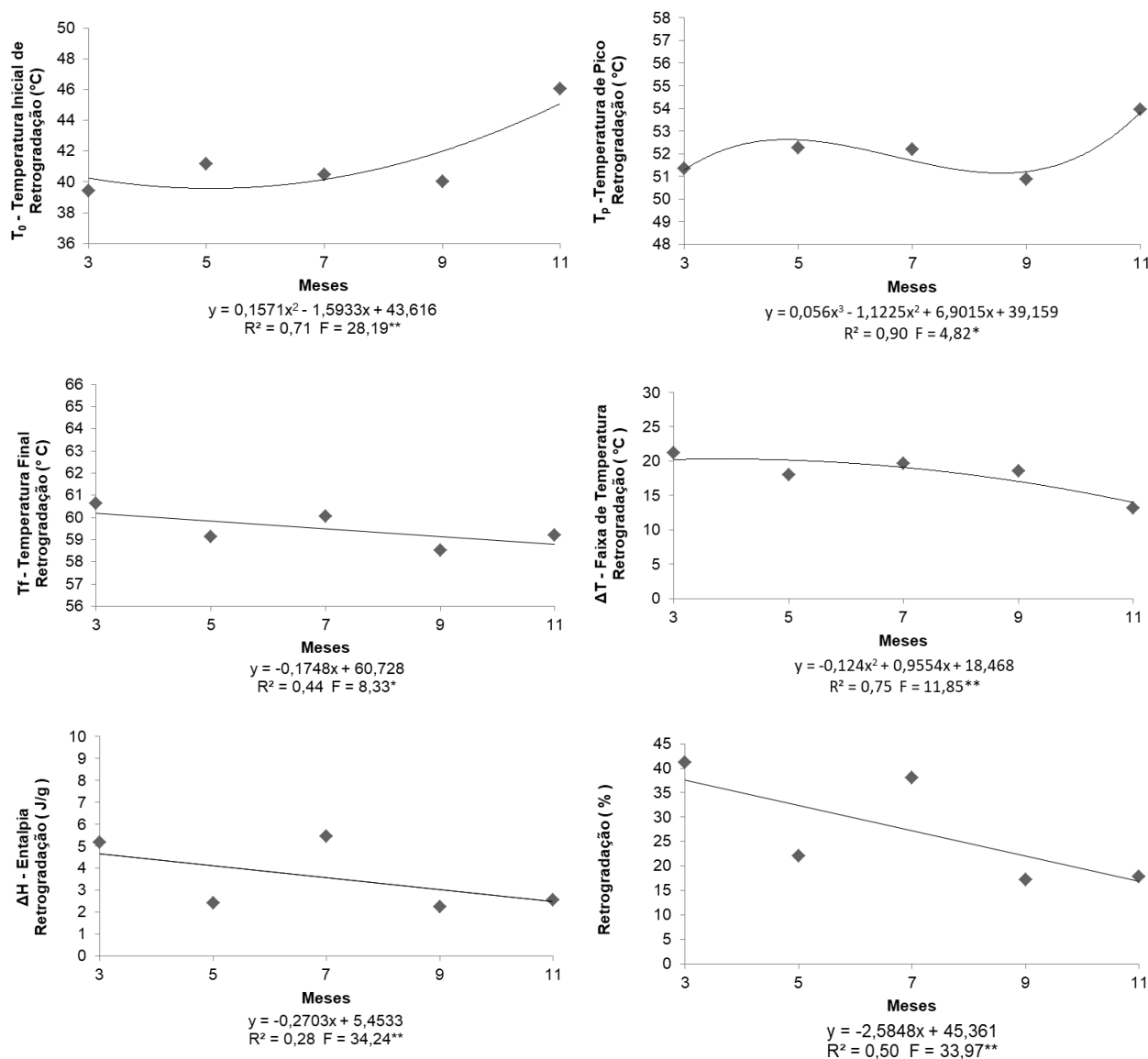
Somente a amilopectina pode recristalizar, como a amilose não ocorre na forma cristalina nos grânulos de amido e, portanto, um termo como retrogradação, literalmente significando "voltar atrás", é usado apenas para se referir à reassociação e cristalização da amilopectina. Em função do tempo, a associação dos polímeros pode se tornar mais intensa, levando à expulsão da água aprisionada na estrutura do gel, processo chamado sinérese (JOYE, 2018).

Na avaliação das propriedades térmicas de retrogradação (Figura 15), os valores das temperaturas T_o , T_p , T_f e ΔH foram menores que os obtidos nas propriedades térmicas de gelatinização (Figura 14). Com a retrogradação ocorre uma redução nas temperaturas de gelatinização e menos energia é necessária para a fusão.

Esta redução ocorre devido à formação menos ordenada da amilopectina, durante o armazenamento a baixas temperaturas, por exemplo, a 4 °C, as moléculas de amido gelatinizadas reassociam, em formas menos ordenadas e, portanto, menos estáveis do que nos grânulos nativos. Quanto menor a temperatura de armazenamento, menos ordenadas às estruturas cristalinas formadas, resultando

em menores temperaturas de fusão e transições endotérmicas mais amplas (KARIM; NORZIAH; SEOW, 2000). Deste modo é necessário menos energia para fundir os cristais reestruturados.

Figura 15 - Efeito da idade da planta sobre propriedades de retrogradação dos grânulos de amido nos diferentes tempos de colheita da planta. ** $p < 0,01$; * $p < 0,05$ pelo teste F



Abera e Rakshit (2003) avaliando as propriedades de amido de mandioca observaram que os amidos retrogradados tinham os intervalos para, T_0 , T_p , T_f e ΔH de 48,5 – 52,1 °C, 54,7 – 59,7 °C, 61,6 – 67,6 °C e 1,2 - 2,1 J/g, respectivamente e o grau de retrogradação variou de 7,8 a 13,9 %. Valores próximos aos encontrados no presente trabalho, exceto para ΔH e grau de retrogradação que foram maiores neste trabalho.

1.4 Conclusão

O amido de mandioca apresentou diferentes propriedades físico-químicas durante os períodos de crescimento da planta. A forma dos grânulos de amido não se alterou durante o crescimento da planta, com uma distribuição unimodal do tamanho dos grânulos e aumento no diâmetro médio ocorrendo no final da fase de pico de enchimento das raízes no primeiro ciclo vegetativo. O teor de amilose e a cristalinidade diminuíram durante o desenvolvimento da planta. O teor de fósforo no amido de mandioca aumentou com o crescimento das plantas, levando ao aumento do poder de inchamento. As propriedades de pasta mostraram que os amidos de mandioca extraídos das plantas com 7 ou 11 MAP apresentam menor estabilidade ao calor e agitação e maior sinérese, quando comparados aos obtidos a partir das plantas aos 9 meses após o plantio. Assim, os resultados mostraram que as práticas de manejo para produção de mandioca otimizam a produção industrial de amidos não modificados e que o tempo de colheita de mandioca altera as características físico-químicas dos amidos, sendo possível obter amidos de mandioca com características específicas e valorizadas para aplicação industrial através da colheita escalonada de plantas entre aproximadamente 9 e 11 meses após o plantio.

Referências

- ABERA, S., RAKSHIT, S. K. Comparison of physicochemical and functional properties of cassava starch extracted from fresh root and dry chips. **Starch** 55, 287–296, 2003.
- ASAOKA, M., BLANSHARD, J. M. V., RICKARD, J. E. Effects of cultivar and growth season on the gelatinisation properties of cassava (*Manihot esculenta*) starch. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 59, 53–58, 1992.
- ASAOKA, M., BLANSHARD, J. M. V., RICKARD, J. E. The effect of pre harvest pruning on the quality of cassava starch. **Annals of Applied Biology**, 122, 337–344, 1993.
- BIRT, D.F., BOYLSTON, T., HENDRICH, S., JANE, J.L., HOLLIS, J., LI, L., MCCLELLAND, J., MOORE, S., PHILLIPS, G.J., ROWLING, M., SCHALINSKE, K., SCOTT, M.P., WHITLEY, E.M. Resistant starch: promise for improving human health. **Adv. Nutr.** 4, 587-601, 2013.
- BLENNOW, A.; BAY-SMIDT, A.M.; OLSEN, C.E.; MØLLER 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.
- BLENNOW, A. et al. Starch phosphorylation – a new front line in starch research. **Trends Plant Science.**, v. 7, p. 445–450, 2002.
- BULÉON, A. et al. Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.23, p.85-112, 1998.
- CHAROENKUL, N.; UTTAPAP, D.; PATHIPANAWAT, W.; TAKEDA, Y. Physicochemical characteristics of starches and flours from cassava varieties having different cooked root textures. **LWT- Food Science and Technology**, v.44, p.1774-1781, 2011.
- CHATAKANONDA, P., CHINACHOTI, P., SRIROTH, K., PIYACHOMKWAN, K., CHOTINEERANAT, S., TANG, H. R. The influence of time and conditions of harvest on the functional behaviour of cassava starch—A proton NMR relaxation study. **Carbohydrate Polymers**, 53, 233–240, 2003.
- CHEETHAM, N. W. H.; TAO, L. Variation in crystalline type with amylose content in maize starch granules: an X-ray powder diffraction study. **Carbohydrate Polymers**, v. 36, p. 277–284, 1998.
- CLASEN, Samuel H. et al. Synthesis and characterization of cassava starch with maleic acid derivatives by etherification reaction. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 180, p.348-353, jan. 2018.
- CONCEIÇÃO, A. J. **A Mandioca**. São Paulo: Nobel, 1981. 382 p.

- COPELAND, L.; BLAZEK, J.; SALMAN, H.; TANG, M.C. Form and functionality of starch. **Food Hydrocolloids**, v.23, p.1527-1534, 2009.
- DEFLOOR, I., DEHING, I., & DELCOUR, J. A..Physico-chemical properties of Cassava starch. **Starch–Stärke**, 50, 58–64, 1998.
- DHITAL, S., SHRESTHA, A. K., HASJIM, J., GIDLEY, M. J. Physicochemical and structural properties of maize and potato starches as a function of granule size. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 59, 10151–10161, 2011.
- EDNER, C. et al. Glucan, water dikinase activity stimulates breakdown of starch granules by plastidial-amylases. **Plant Physiology**, v. 145, p. 17-28, 2007.
- ENGLYST, H. N., KINGMAN, S. M., CUMMINGS, J. H. Classification and measurement of nutritionally important starch fractions. *European Journal of Clinical Nutrition*, 46(Suppl 2), S33–S50, 1992.
- FRANCO, C.M.L; DAIUTO, É.R.; DEMIETE, 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. 221p. (Série Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americana, 1).
- GOMAND, S.V.; LAMBERTS, L.; DERDE, L.J.; GOESAERT, H.; VANDEPUTTE, G.E.; GODERIS, B.; VISSER, R.G.F.; DELCOUR, J.A. Structural properties and gelatinisation characteristics of potato and cassava starches and mutants there of. **Food Hydrocolloids**, v.24, p.307–317, 2010.
- GOÑI, I., GARCÍA-DIZ, L., MAÑAS, E., & SAURA-CALIXTO, F. Analysis of resistant starch: a method for foods and food products. **Food Chemistry**, 56(4), 445-449, 1996.
- GU, B., YAO, Q. Q., LI, K. M., CHEN, S. B.. Change in physicochemical traits of cassava roots and starches associated with genotypes and environmental factors. **Starch–Stärke**, 65, 253–263, 2013.
- HIZUKURI, S. Polymodal distribution of the chain lengths of amylopectins, and its significance. **Carbohydrate Research**, v. 147 , p. 342–347, 1986.
- HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, n. 3, p. 253-267, 2001.
- IMBERTY, A., BULÉON, A., TRAN, V., PEREZ, S. Recent advances in knowledge of starch structure. **Starch**, v. 43, p. 375–384, 1991.
- JANE, J. Current understanding on starch granule structure. **Journal of Applied Glyco science**, Tokyo, v. 53, n. 3, p. 205-213, 2006.
- JOYE, I. J. Starch. **Reference Module In Food Science**, [s.l.], p.1-9, 2018.

- KARIM, A., Norziah, M. H., Seow, C. C. Methods for the study of starch retrogradation. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 71, n. 1, p.9-36, out. 2000.
- KAUR, L., SINGH, J., MCCARTHY, O. J., SINGH, H. Physico-chemical rheological and structural properties of fractionated potato starches. **Journal of Food Engineering**, 82, 383–394, 2007.
- KETTHAISONG D, SURIHARN B, TANGWONGCHAI R, LERTART K. Combining ability analysis in complete diallel cross of waxy corn (*Zea mays* var. *ceratina*) for starch pasting viscosity characteristics. **Sci Hortic**.175:229–235, 2014.
- KÖTTING, O., PUSCH, K., TIESSEN, A., GEIGENBERGER, P., STEUP, M., RITTE, G. Identification of a novel enzyme required for starch metabolism in *Arabidopsis* leaves. The phosphoglucan, water dikinase. **Plant Physiol**. 137: 242–252, 2005.
- LEONEL, M.; FERNANDES, A.M.; FRANCO, C.M.L. Culturas amiláceas: batata-doce, inhame, mandioca e mandioquinha-salsa. Botucatu: CERAT/UNESP, 2015. Cap.3, p.183-326.
- LIM, S. T.; KASEMSUWAN, T.; JANE, J. L. Characterization of phosphorous in starch by P-31 nuclear magnetic-resonance spectroscopy. **Cereal Chemistry**, v. 71, n. 5, p. 468-472, 1994.
- LIU, Q., WEBER, E., CURRIE, V., YADA, R. Physicochemical properties of starches during potato growth. **Carbohydr. Polym**. 51. 213–221, 2003.
- MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. 2. ed. Piracicaba: Associação Brasileira da Potassa e do Fosfato, 1997. 319p.
- MARCON, M. J. A.; AVANCINI, S. R. P.; AMANTE, E. R. **Propriedades Químicas e Tecnológicas do Amido de Mandioca e do Polvilho Azedo**. 1. ed. Florianópolis: Editora da UFSC - Edefsc, 2007, v. 1, 101 p.
- MOORTHY, S. N., RAMANUJAM, T.. Variation in properties of starch in Cassava varieties in relation to age of the crop. **Starch**, 38, 58–61, 1986.
- NARA, S.; T. KOMIYA. Studied on the relationship between water-saturated state and crystallinity by the diffraction method for moistened potato starch. **Starch**, 35: 407-410, 1983.
- NODA, T., TAKIGAWA, S., MATSUURA-ENDO, C., KIM, S. J., HASHIMOTO, N., YAMAUCHI, H., et al. Physicochemical properties and amylopectin structures of large, small, and extremely small potato starch granules. **Carbohydrate Polymers**, 60, 245–251, 2005.
- ONITILLO, M.O.; SANNI, L.O.; OYEWOLE, O.B.; MAZIYA-DIXON, B.

Physicochemical and functional properties of sour starches from different cassava varieties. **International Journal of Food Properties**, v.10, 607–620, 2007.

RITTE, G. et al. The starch-related R1 protein is an alpha-glucan, water dikinase. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, U.S.A., v. 99, p. 7166–7171, 2002.

ROLLAND-SABATE, A.; SANCHEZ, T.; BULÉON, A.; COLONNA, P.; JAILLAIS, B., CEBALLOS, H. et al. Structural characterization of novel cassava starches With low and high-amylose contents in comparison with other commercial sources. **Food Hydrocolloids**, v.27, p.161-174, 2012.

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

SÁNCHEZ, T.; SALCEDO, E.; CEBALLOS, H.; DUFOUR, D.; MAFLA, G.; MORANTE, N.; et al. Screening of starch quality traits in cassava (*Manihot Esculenta* Crantz). **Starch-Stärke**, v.61, p.12-19, 2009.

SANTISOPASRI, V., KUROTJANAWONG, K., CHOTINEERANAT, S., PIYACHOMKWAN, K., SRIROTH, K., OATES, C. G. Impact of water stress on yield and quality of cassava starch. **Industrial Crops and Products**, 13, 115–129, 2001.

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

SHUKRI, R., SHI, Y-C. Structure and pasting properties of alkaline-treated phosphorylated cross-linked waxy maize starches. **Food Chemistry**, 214 (1), 90-95, 2015.

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

SITOHY, M.Z., LABIB, S.M., EI-SAADANY, S.S., RAMADAN, M.F. Optimizing the conditions for starch dry phosphorylation with sodium mono- and dihydrogen orthophosphate under heat and vacuum. **Starch**. 52:95–1002000.

SRICHUWONG, Sathaporn et al. Starches from different botanical sources II: Contribution of starch structure to swelling and pasting properties. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 62, n. 1, p.25-34, out. 2005.

SRIROTH, K., SANTISOPASRI, V., PETCHALANUWAT, C., KUROTJANAWONG, K., PIYACHOMKWAN, K., OATES, C. G. Cassava starch granule structure-function properties: influence of time and conditions at harvest

on four cultivars of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, 38, 161–170, 1999.

STAUT, L. A.; KURIHARA, C. H. Calagem, nutrição e adubação. In: ALGODÃO: informações técnicas. Dourados: EMBRAPA-CPAO; Campina Grande: EMBRAPA-CNPA, 1998. p. 51-70 (EMBRAPA-CPAO. Circular técnica, 7).

TAN, X., GU, B., LI, X., XIE, C., CHEN, L., ZHANG, B. Effect of growth period on the multi-scale structure and physicochemical properties of cassava starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.101, p.9-15, 2017.

TEERAWANICHPAN, P., LERTPANYASAMPATHA, M., NETRPHAN, S., VARAVINIT, S., BOONSENG, O., NARANGAJAVANA, J. Influence of cassava storage root development And environmental conditions on starch granule size distribution. **Starch–Stärke**, 60,696–705, 2008.

TESTER, R.F. MORRISON, W.R..Swelling and gelatinization of cereal starches. **Cereal Chem.**, 67, pp. 558-563, 1990.

TESTER, R.F. Properties of damaged starch granules: composition and Swelling properties of maize, rice, pea and potato starch fractions in water at Various temperatures. **Food Hydrocolloids**. 11: 293–301, 1997.

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

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

YOSHIDA H, NOZAKI K, HANASHIRO I, YAGI F, ITO H, HONMA M. Structure and physicochemical properties of starches from kidney bean seeds at immature, premature and mature stages of development. **Carbohydr Res**. 338:463–469, 2003.

ZHAO, Y.S., HASJIM, J., LI, L., JANE, J.-L., HENDRICH, S., BIRT, D.F. Inhibition of azoxymethane-induced preneoplastic lesions in the rat colon by a cooked stearic acid complexed high-amylose cornstarch. **J. Agric. Food Chem**. 59, 9700-9708, 2011.

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

CAPÍTULO 2 - Influência do tempo de cultivo e da disponibilidade de fósforo sobre as propriedades estruturais e físico-químicas de amido de mandioca

Resumo

O amido de mandioca tem sido utilizado em vários setores industriais, porém, devido à necessidade de características específicas para os diversos usos industriais, o uso do amido nativo é limitado. Uma forma de se expandir o uso do amido nativo é através do manejo das práticas agrícolas, considerando que tanto os fatores ambientais, como déficit hídrico, frio, período de luz exercem importantes papéis na fotossíntese e no processo de biossíntese do amido nas plantas, como o manejo de fertilizantes minerais podem influenciar nas características estruturais e propriedades físico-químicas do amido. Neste estudo objetivou-se avaliar o efeito da adubação fosfatada e do tempo de crescimento da planta de mandioca sobre as características do amido tais como: morfologia e tamanho dos grânulos, padrão de difração de Raio-X, cristalinidade relativa, teor de fósforo, teor de amilose, teor de amido resistente, poder de inchamento, solubilidade, propriedades de pasta e propriedades térmicas. Para o alcance desse objetivo foi instalado um ensaio experimental com mandioca cultivar IAC 14 em uma área com baixo teor de fósforo. O delineamento experimental foi em blocos em esquema de parcela subdividida. Foram avaliados três níveis de fósforo: PB = baixa disponibilidade de fósforo, PM = Média disponibilidade ($80 \text{ kg de } P_2O_5 \text{ ha}^{-1}$) e PE = Elevada disponibilidade ($160 \text{ kg } P_2O_5 \text{ ha}^{-1}$), estabelecidos em acordo com a análise do solo e as recomendações para a cultura. Foram realizadas colheitas aos 3, 7, 11, 15 e 19 meses após o plantio (MAP). Os resultados obtidos evidenciaram efeitos significativos dos dois fatores avaliados. Com o aumento das taxas de adubação fosfatada e tempo de colheita o teor de fósforo, poder de inchamento, solubilidade e o tamanho dos grânulos aumentaram, resultando assim em aumento no pico de viscosidade, quebra de viscosidade e também na temperatura inicial de gelatinização e retrogradação. A cristalinidade relativa do amido diminuiu assim como o teor de amilose e amido resistente. Estes resultados indicam que o manejo da adubação fosfata na cultura da mandioca além de ser importante para o desenvolvimento da planta promove alterações importantes em propriedades determinantes de aplicabilidade desse polímero, sendo, portanto, o manejo das práticas culturais e do tempo de colheita fatores essenciais para avanços nos usos potenciais do amido nativo de mandioca.

Palavras-chave: Mandioca. Crescimento. Fósforo. Amido.

Influence of cultivation time and phosphorus availability in the production of cassava starch with different characteristics

Abstract

Cassava starch has been used in many industrial sectors, but because of the need for specific characteristics for the various industrial uses, the use of native starch is limited. A way to expand the use of native starch and through the management of agricultural practices, considering that both environmental factors such as water deficit, cold, light period play important roles in photosynthesis and in the process of plant starch biosynthesis, the management of mineral fertilizers may influence the structural characteristics and physical-chemical properties of the starch. The objective of this study was to evaluate the effect of phosphate fertilization and growth time of the cassava plant on the morphology and size of the granules, X-ray diffraction pattern, relative crystallinity, phosphorus content, amylose content, resistant starch content, swelling power, solubility, pasting properties, and thermal properties. To reach this objective, an experimental trial with cassava IAC 14 was installed in an area with low phosphorus concentration. The experimental delineation was in blocks in split plot scheme. Three levels of phosphorus were evaluated: PB = low phosphorus availability, PM = mean phosphorus availability (80 kg P₂O₅ ha⁻¹) and PE = high phosphorus availability (160 kg P₂O₅ ha⁻¹), established according to soil analysis and recommendations for culture. Harvests were carried out at 3, 7, 11, 15 and 19 months after planting (MAP). The results obtained evidenced significant effects of the two factors evaluated. As phosphorus fertilization rates and harvest time increased, phosphorus content, swelling power, solubility and particle size increased, resulting in increased peak viscosity, viscosity breakage and the initial gelatinization and retrogradation temperature. The relative crystallinity of the starch decreased as well as the amylose content and starch resistant content. These results indicate that the management of phosphate fertilization in the cassava crop, besides being important for the development of the plant, promotes important changes in properties that determine the applicability of this polymer. Therefore, the management of cultural practices and harvesting time are essential factors for progress potential uses of native cassava starch.

Keywords: Cassava. Harvest time. Phosphorus. Starch.

2.1 Introdução

A mandioca (*Manihot esculenta*) é cultivada principalmente nas regiões tropicais e subtropicais do mundo, em diferenciadas condições ambientais e de solo, por possuir características que a tornam uma cultura rústica de subsistência, por ser tolerante a pragas e doenças, produtiva em solos pouco férteis e muito tolerante à seca e ao estresse térmico (RICHARDSON, 2011).

O resultado do cultivo de mandioca com adubação é dependente do estado em que o solo está, e quando cultivada em solos com fertilidade média a alta, normalmente, a resposta é baixa a adubação, enquanto em solos com baixa fertilidade, a cultura apresenta aumento de produtividade (RÓS et al., 2013).

A mandioca, da mesma forma que outras plantas, responde à interferência das oscilações ambientais e práticas culturais, influenciando diretamente a biossíntese do amido, que varia tanto quantitativa como qualitativamente durante o desenvolvimento da planta, mudando suas características. Assim, é possível em uma mesma cultivar obter amidos com propriedades diversificadas, apenas com a manipulação do tempo de cultivo (TAN et al., 2017).

O fósforo (P) é um nutriente fundamental para as plantas exercendo função na respiração, produção e processos de transformação de energia pela planta, bem como, na divisão celular. O fósforo é rapidamente mobilizado em plantas e, quando a planta está com deficiência, o fósforo se move a partir dos tecidos mais antigos para as regiões meristemáticas ativas (STAUT; KURIHARA; 1998).

No entanto, deficiências na disponibilidade do fósforo no princípio do ciclo vegetativo da planta ocasionam um menor desenvolvimento, do qual a planta não se recupera posteriormente, mesmo que seja aumentado sua oferta para níveis adequados (GRANT, et al., 2001).

A resposta da cultura da mandioca à adubação fosfatada é dependente do teor de fósforo no solo (TAKAHASHI; GONÇALO, 2005). Ainda que o fósforo não seja absorvido do solo em grandes quantidades pela mandioca, sua aplicação a cultura é vantajoso, devido a maior parte dos solos no Brasil serem classificados como marginais e pobres nesse nutriente e, especialmente, os utilizados para cultivo da mandioca (MATTOS; BEZERRA, 2003).

Além da grande importância desse nutriente para o desenvolvimento da planta de uma forma geral, a presença de fósforo em amidos desempenha um importante papel nas suas propriedades funcionais (LIM; KASEMSUWAN; JANE, 1994).

A única modificação covalente natural do amido é a fosforilação, a enzima de fosforilação do amido é uma glucano-água-diquinase, e sabe-se que a fosforilação do amido desempenha um papel central no metabolismo do amido (BLENNOW et al., 2002).

A biossíntese do amido requer a ação combinada de uma série de atividades enzimáticas que incluem ADP-glicose pirofosforilase (que catalisa a primeira etapa da biossíntese do amido), sintases do amido (que são responsáveis pelo alongamento da cadeia), enzimas ramificadoras de amido (que catalisam reações de transferência de cadeia) e atividades hidrolíticas (incluindo uma enzima desramificante) (BLENNOW et al., 2002).

Dados coletados nos últimos anos sugerem que a fosforilação do amido ocorre durante todos esses processos, assim a fosforilação do amido constitui parte integrante da via biossintética do amido (BLENNOW et al., 2002).

A presença de monoéster fosfato nos amidos de raízes e tubérculos faz com que o grânulo tenha as características hidrofílicas aumentadas por introduzir nas cadeias de amido os grupos fosfatos carregados negativamente, o que acarreta no aumento da capacidade de ligação com a água e também aumento do poder de inchamento, o que é excelente para muitas aplicações industriais, como em indústrias de alimentos, mineração, têxtil e siderúrgica (WURZBURG, 1986).

Considerando a grande variabilidade de aplicações do amido, a possibilidade de aumentar a produção de mandioca para este fim, e a hipótese de que as condições de adubação e o tempo de cultivo podem interferir não apenas no aumento da produção, mas também no processo de fosforilação do amido e, conseqüentemente, nas propriedades estruturais e físico-químicas desse polímero, o objetivo deste estudo foi avaliar os efeitos do tempo de cultivo e da disponibilidade de fósforo sobre as características do amido de mandioca.

2.2 Material e Métodos

2.2.1 Caracterização da cultivar de mandioca

A cultivar utilizada foi a IAC 14, tradicionalmente cultivada para a produção de amido na região Centro-Sul do País. Tem como importantes características a

resistência à bacteriose, raízes com alto teor de matéria seca, ramos de coloração marrom-escuro quando maduras, porte alto, com plantas muito vigorosas e ramificação pouco esgalhada (LEONEL et al., 2015). A cultivar IAC 14 é uma das cultivares mais utilizadas para extração de amido industrialmente no Brasil, possui alta produtividade, é adaptada a solos de baixa fertilidade e arquitetura da parte aérea favorável às práticas culturais, produzindo em média 25 toneladas ha⁻¹ no primeiro ciclo vegetativo e 35 toneladas ha⁻¹ no segundo ciclo vegetativo (APTA, 2016; IAC, 2018).

2.2.2 Localização e características da área experimental

O experimento foi conduzido na área experimental do Centro de raízes e amidos tropicais (CERAT)/UNESP, no município de Botucatu-SP, localizada nas coordenadas de GPS 22° 51' S, 48° 26' W a 740 metros de altitude. O tipo de Solo na região é o Latossolo Vermelho Distrófico com as seguintes características (0-0,20m): pH (1:2,5 solo/CaCl₂ suspensão 0.01 mol L⁻¹) 4,2, Matéria orgânica (g dm⁻³) 19,0, P resina (mg dm⁻³) 4,0, K (mmolc dm⁻³) 0,6, Ca (mmolc dm⁻³) 5,0, Mg (mmolc dm⁻³) 3,0, H+Al (mmolc dm⁻³) 65, capacidade de troca catiônica (CTC) (mmolc dm⁻³) 73,6, Saturação por bases (%) 12,0, S (mg dm⁻³) 24,0, B (mg dm⁻³) 0,18, Cu (mg dm⁻³) 5,2, Fe (mg dm⁻³) 21,0, Mn (mg dm⁻³) 16,2, Zn (mg dm⁻³) 0,3.

Para o plantio da mandioca, o preparo do solo foi realizado mecanicamente de acordo com as recomendações de Souza e Souza (2006). Após gradagem foi aplicado calcário dolomítico com PRNT (Poder Relativo de Neutralização Total) de 90% para elevar a saturação por bases a 30%. A incorporação foi feita por aração. Após a abertura dos sulcos foi feita a aplicação de 60 kg ha⁻¹ de K₂O (óxido de potássio), 4 kg ha⁻¹ de ZnSO₄ (sulfato de zinco). Os fertilizantes foram incorporados no fundo dos sulcos de plantio (10 cm de profundidade).

As manivas (20 cm de comprimento e retiradas do terço médio de plantas saudáveis) foram distribuídas no sentido do comprimento do sulco no espaçamento de 60 cm entre manivas. A adubação nitrogenada de cobertura foi realizada aos 45 dias após o plantio utilizando-se a dose de 40 kg ha⁻¹ de N (LORENZI et al., 1997), na forma de sulfato de amônio (NH₄)₂SO₄.

O experimento foi instalado em blocos casualizados, em esquema de parcela subdividida, com quatro repetições. As parcelas foram constituídas por três tratamentos: PB = Baixo teor de Fósforo, sem aplicação de fertilizante P₂O₅; PM =

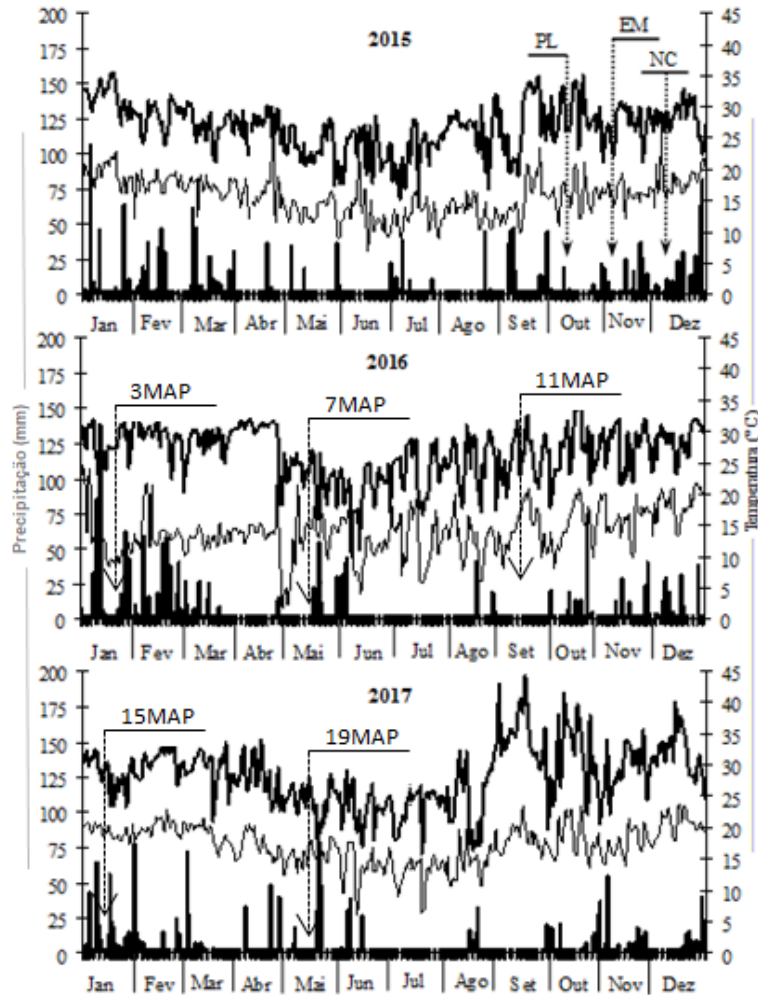
Médio teor de fósforo - cultivo com a aplicação de 80 kg ha^{-1} de P_2O_5 no sulco de plantio (Lorenzi et al., 1997); PE = Elevado teor de fósforo - cultivo com a aplicação de 160 kg ha^{-1} de P_2O_5 no sulco de plantio (dobro da dose recomendada). As subparcelas foram constituídas por cinco épocas de colheita de plantas, que foram realizadas aos 3, 7, 11, 15 e 19 MAP. Cada parcela experimental foi constituída por oito linhas de 8 m de comprimento, espaçadas de 1,20 m entre si. Cada subparcela foi representada por quatro plantas de mandioca, coletadas na área útil de cada parcela, e pelas plantas adjacentes, as quais foram consideradas bordadura, ou seja, não são coletadas nas épocas seguintes.

O controle fitossanitário e o controle de plantas daninhas na área experimental foram realizados de acordo com as recomendações técnicas para a cultura na região.

As colheitas foram realizadas na parte da manhã e seguindo alguns critérios, como: seleção de plantas que tenham de todos os lados plantas competitivas e seleção de plantas com bom aspecto visual, ou seja, aparentemente bem nutridas e com ausência de sintomas de ataque de pragas e doenças, até quando possível. Depois de serem removidas do campo, as plantas foram levadas ao laboratório de matérias-primas do CERAT para extração do amido.

A Figura 1 apresenta precipitação pluvial, temperaturas máximas e mínimas registradas na área experimental durante o período de condução do experimento.

Figura 1 - Precipitação pluvial (■), e temperaturas máximas (—) e mínimas (___) registradas na área experimental durante o período de condução do experimento. PL: plantio da mandioca; EM: emergência da mandioca; NC: adubação nitrogenada de cobertura



2.2.3 Extração do amido

As raízes de mandioca passaram pelas etapas de lavagem, descascamento, trituração com a adição de água, peneiramento (60 e 325 mesh) para remoção do resíduo fibroso, decantação, lavagem do amido decantado, centrifugação e secagem (45 °C por 48 horas).

2.2.5 Análises dos amidos

2.2.5.1 Morfologia e distribuição de tamanhos de grânulos de amido

A análise da forma dos grânulos de amido foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (MEV) (Zeiss, modelo EVO LS15) (FE – UNESP/Bauru). As

imagens foram selecionadas com ampliação de 4000x em alto vácuo (10^{-3} Pa) e registradas através da câmera fotográfica *Finepix* e *software* smart SEM da Zeiss.

O tamanho e distribuição dos grânulos de amido foram analisados em analisador de tamanho de partículas (*Mastersizer 2000*, Malvern Instruments Ltda versão 5.6) (FEA - UNICAMP/Campinas). 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.

2.2.5.2 Padrão de Raio - X e Cristalinidade Relativa

Os padrões de difração de Raio-X dos amidos foram determinados em difratômetro (Rigaku MiniFlex 300, Rotaflex, Tokyo, Japan), com radiação de Cu (cobre), linha K_{α} , comprimento de onda utilizado foi de 1,542 Å. A velocidade de varredura utilizada foi de 1º por minuto e as condições de uso foram voltagem de 30 kV, corrente de 100 mA e potência 0,8 kW.

A cristalinidade relativa foi estimada quantitativamente com base na relação entre o pico e as áreas totais seguindo o método de Nara e Komiya (1983) usando o software Origin (versão 7.5, Microcal Inc., Northampton, MA, EUA).

2.2.5.3 Amilose, fósforo e amido resistente

O teor de amilose dos amidos foi determinado conforme metodologia descrita por Williams et al. (1970). O teor de fósforo dos amidos foi analisado em acordo com a metodologia descrita por Malavolta et al. (1997) e o teor de amido resistente seguiu a metodologia de Goñi et al. (1996).

2.2.5.4 Poder de inchamento e solubilidade

O poder de inchamento e a solubilidade dos amidos foram determinados a 95 °C de acordo com o método de Schoch (1964), conforme descrito por Mesquita et al. (2016).

2.2.5.5 Propriedades de pasta

As propriedades de pasta dos amidos de mandioca foram determinadas utilizando um Analisador Rápido de Viscosidade (Modelo RVA 4, Newport Scientific Pty. Ltd., Warriewood, Austrália). O programa utilizado foi o *Standard 2* e a viscosidade foi expressa como RVU.

2.2.5.8 Propriedades térmicas (DSC)

As propriedades térmicas dos amidos de mandioca foram analisadas utilizando a calorimetria exploratória diferencial (DSC, Pyris1, Perkin Elmer, EUA). A temperatura de gelatinização (T_0 , T_p e T_f) e a variação de entalpia dos amidos nativos e retrogradados foram determinadas usando o software do equipamento (Pyris1, Perkin Elmer, EUA).

2.2.6 Análise dos dados

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância. As médias dos tratamentos com níveis de P foram comparadas pelo teste LSD a 5% de probabilidade. Os efeitos das épocas de coletas de plantas para as variáveis analisadas foram submetidos à análise de regressão. As equações foram obtidas para descrever a variação, no tempo, das variáveis avaliadas.

2.3 Resultados e Discussão

2.3.1 Morfologia e distribuição de tamanhos de grânulos de amido

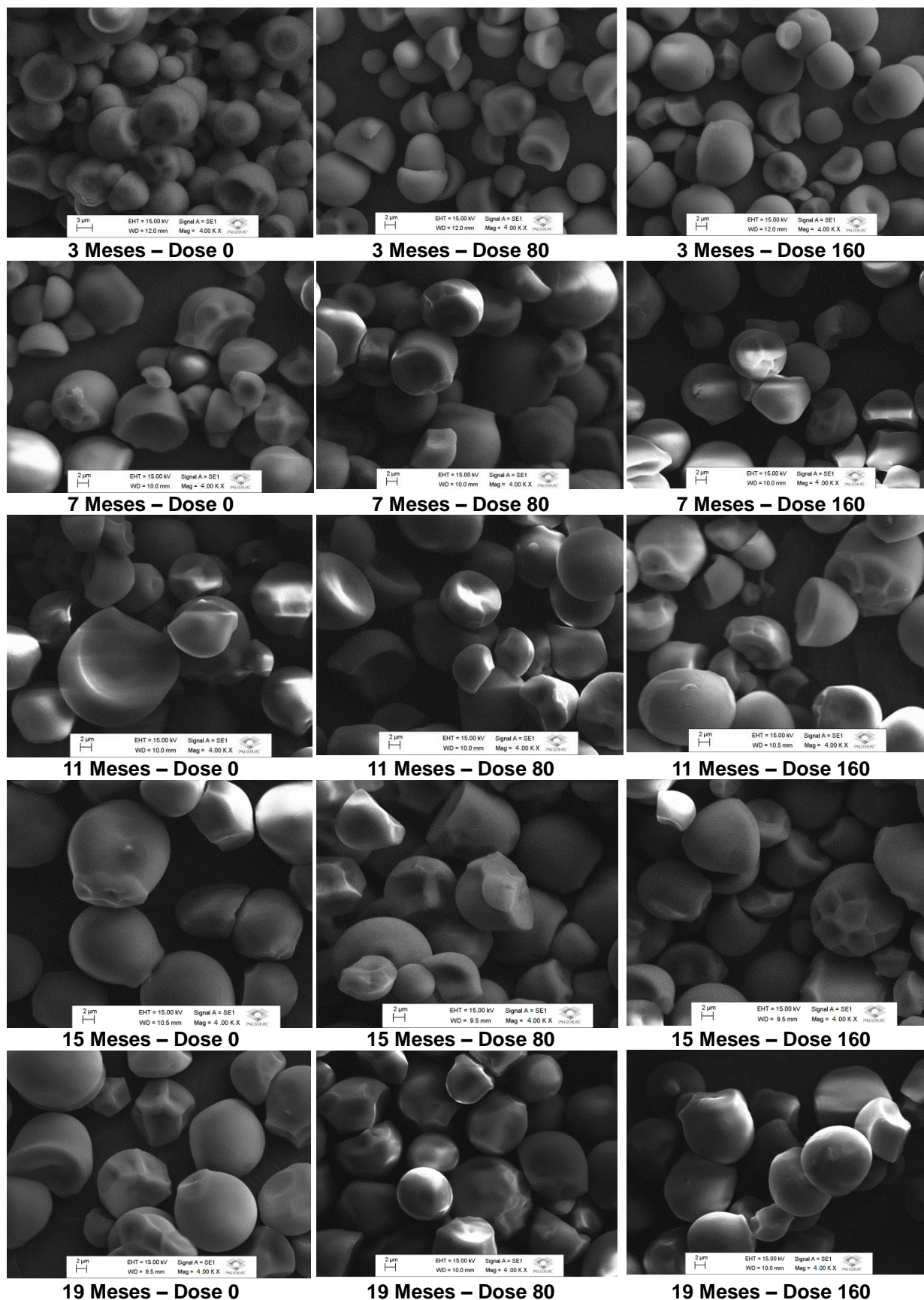
A análise microscópica tem sido amplamente utilizada para detectar alterações nos amidos (SÍVOLI; PÉREZ; RODRÍGUEZ, 2012). A Figura 2 mostra as micrografias eletrônicas de varredura de grânulos de amido de mandioca nos diferentes tempos de cultivo e diferentes condições de adubação fosfatada.

A morfologia dos grânulos nativos estudados apresentou formas predominantemente circulares e circulares com extremidades truncadas, com tamanhos variando principalmente em função do tempo. Com o aumento do tempo de cultivo da planta o grânulo de amido aumentou de tamanho, o que pode ser afirmado pelos resultados obtidos na análise de tamanho dos grânulos (Tabela 2, Figuras 3 e 4).

Esta morfologia é típica de grânulos de amido de mandioca. Zhu (2015) descreve que as formas dos amidos de mandioca são geralmente apresentadas como oval, truncada e arredondada, e de superfície lisa. A MEV mostrou uma superfície granular regular, lisa sem rachaduras para o amido de mandioca.

Independente das condições de adubação fosfatada utilizadas na cultura da mandioca IAC 14, não foi possível detectar alterações no formato dos grânulos para os diferentes níveis de aplicação de fosfato na cultura.

Figura 2 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos grânulos de amido de mandioca nos diferentes tempos de colheita da planta (aumento 4000x)

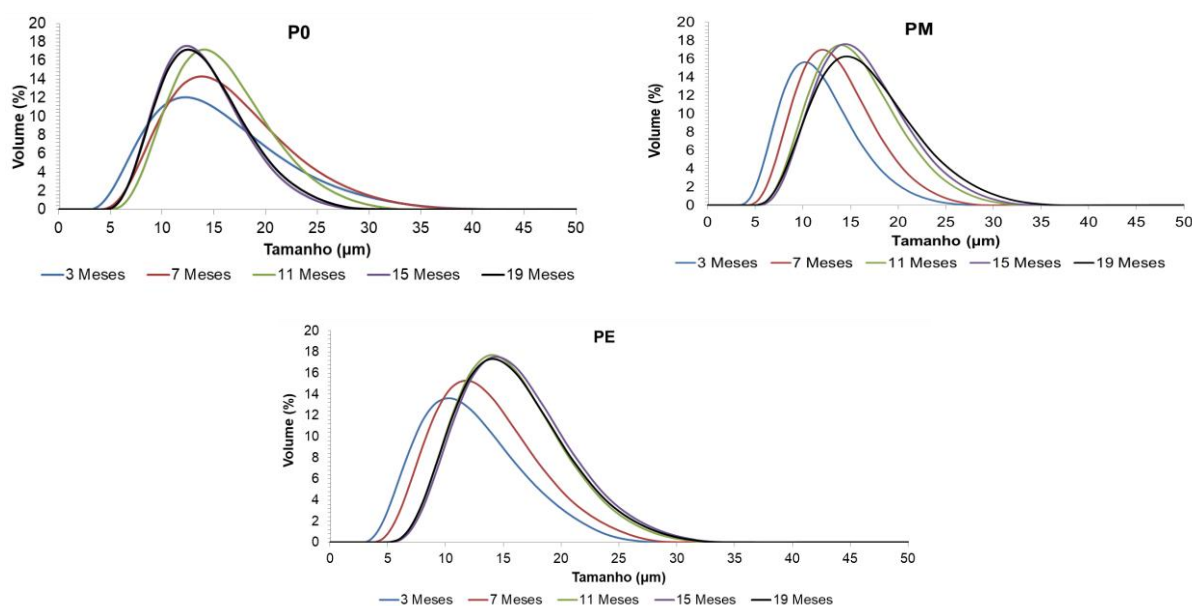


Li et al. (2013), em seu estudo sobre os efeitos da adubação fosfatada sobre as características do amido de trigo, relataram falhas na superfície dos grânulos de amido extraídos do trigo cultivado com alta taxa de fertilizantes fosfatados, além de modificação na distribuição de tamanhos de grânulos, sugerindo que a presença dos orifícios resultou do nível desequilibrado de amido sintase e hidrolase e induziu a autólise prematura dos grânulos. Porém, nas condições testadas os amidos de mandioca não mostraram nenhuma alteração como poros e deformações em sua superfície.

A distribuição de tamanho dos grânulos de amido de mandioca mostrou tendência similar mesmo nas diferentes condições de adubação (Figura 3) evidenciando padrão unimodal. Este padrão de distribuição pode ser variável e segundo Siroth et al. (1999) o tipo de distribuição de tamanho dos grânulos de alguns tubérculos, como mandioca, depende da fase que a cultura está passando no momento de sua colheita e sua variedade.

O tamanho dos grânulos de amido desempenha um papel importante na modificação da microestrutura devido a uma maior capacidade de retenção de energia cinética (CARMONA - GARCÍA et al., 2016). Os resultados evidenciam diferenças entre as condições de adubação e entre os tempos de colheita. O uso de adubo fosfatado levou a uma amplitude maior de distribuição de tamanho em todos os tempos de colheita (Tabela 2, Figuras 3 e 4).

Figura 3 - Distribuição do tamanho dos grânulos de amidos de mandioca nos diferentes tempos de colheita da planta



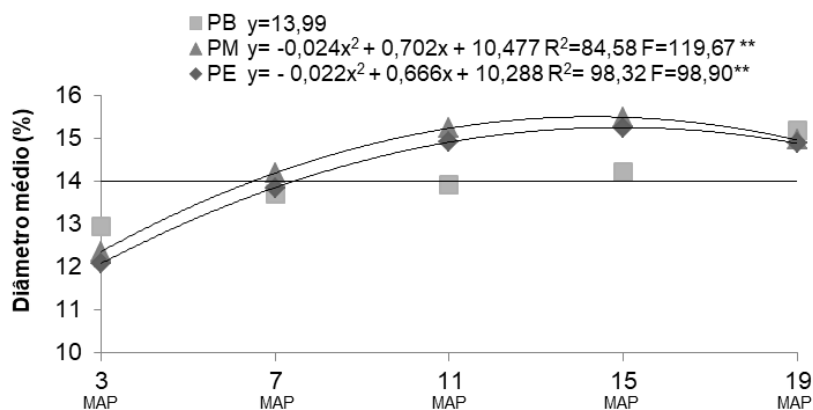
Ni et al. (2011) estudando o efeito da adubação fosfatada em amido de trigo, concluiu que a adubação fosfatada levou a um aumento significativo na proporção volumétrica e na proporção de área superficial dos grânulos de amido, a adubação fosfatada teve pouca influência nas proporções em número de grânulos do amido de trigo, mas as proporções por volume de grânulos aumentaram com a adubação fosfatada.

Esse resultado sugere que, sob condições de adubação com P, o substrato limitado para o acúmulo de amido foi particionado principalmente para crescimento dos grânulos de amido, não para produzir mais grânulos de amido.

Em geral, os amidos de mandioca em diferentes tempos de cultivo e diferentes doses de adubação fosfatada apresentam diâmetro variando de 12,31 a 15,48 µm, (Tabela 2), apresentando diferença significativa entre os níveis de adubação até os 11 MAP.

De acordo com a literatura os tamanhos dos grânulos de amido de mandioca podem variar de cerca de 2 a 32 µm sendo o tamanho de 7 a 20 µm o mais frequente, podendo apresentar tanto distribuições unimodais como bimodais (DEFLOOR et al., 1998, ROLLAND-SABATE et al., 2013, ZHU, 2015).

Figura 4 - Efeito do tempo sobre o tamanho dos grânulos de amido de mandioca nos diferentes tempos de colheita da planta. ** e * são: significativo a 1 e 5% de probabilidade pelo teste F



O efeito do tempo para os tratamentos com adubação foi significativo, com aumento no tamanho dos grânulos de acordo com o aumento da idade da planta (Figura 4).

Além da interferência do fósforo e da idade da planta de mandioca alguns fatores podem ter contribuído para as diferenças nos tamanhos de grânulos, como a fase de enchimento da raiz.

São diversos os fatores que podem afetar a morfologia dos grânulos de amidos, o tamanho dos grânulos aumenta das camadas mais externas para as mais internas da raiz de armazenamento (ZHU, 2015) e as condições climáticas. De acordo com DEFLOOR et al. (1998) e TEERAWANICHPAN et al. (2008), as culturas amiláceas plantadas nas estações chuvosas têm amidos com grânulos maiores do que o das estações secas, evidenciando que o estresse hídrico na cultura também é um fator que leva à diminuição do tamanho dos grânulos (SANTISOPASRI et al., 2001, ZHU, 2015), situação que ocorreu aos 11MAP.

Tabela 2 - Efeitos das doses de adubação fosfatada sobre o tamanho médio de grânulos, grau de cristalinidade, teores de fósforo, amilose e amido resistente em cada época de colheita das plantas

Colheita	Nível de fósforo	DG (μm)	CR (%)	P (%)	AML (%)	AR (%)
3 MAP	PB	12,8 \pm 0,44 a	24,0 \pm 0,24 b	0,0044 \pm 0,00 03 b	25,9 \pm 0,03 a	7,6 \pm 0,20 a
	PM	12,3 \pm 0,06 b	25,7 \pm 0,88 a	0,006 \pm 0,000 04 a	26,2 \pm 0,18 a	7,3 \pm 0,13 a
	PE	12,4 \pm 0,01 b	25,0 \pm 0,83 ab	0,007 \pm 0,000 2 a	26,6 \pm 0,45 a	7,3 \pm 0,14 a
7 MAP	PB	14,6 \pm 0,27 b	24,9 \pm 0,59 a	0,007 \pm 0,000 1 b	24,2 \pm 0,33 b	7,3 \pm 0,32 ab
	PM	14,7 \pm 0,07 a	22,7 \pm 0,69 b	0,008 \pm 0,000 1 ab	25,1 \pm 0,25 a	6,7 \pm 0,81 b
	PE	14,3 \pm 0,07 c	23,6 \pm 0,69 b	0,009 \pm 0,000 2 a	24,9 \pm 0,55ab	7,3 \pm 0,57 a
11 MAP	PB	12,8 \pm 0,44 b	24,0 \pm 0,24 a	0,004 \pm 0,000 3 b	25,9 \pm 0,02 a	7,8 \pm 0,20 a
	PM	14,9 \pm 0,07 a	22,3 \pm 0,70 b	0,009 \pm 0,003 a	19,0 \pm 0,24 b	6,2 \pm 0,08 b
	PE	14,9 \pm 0,04 a	23,5 \pm 0,52 a	0,010 \pm 0,003 a	19,1 \pm 0,30 b	6,4 \pm 0,06 b
15 MAP	PB	15,1 \pm 0,04 a	24,5 \pm 1,09 a	0,008 \pm 0,000 4 c	20,5 \pm 0,44 b	6,3 \pm 0,21 a
	PM	15,4 \pm 0,01 a	25,2 \pm 0,24 a	0,011 \pm 0,001 1 b	20,7 \pm 0,34 ab	6,6 \pm 0,40 a
	PE	15,3 \pm 0,03 a	24,8 \pm 0,07 a	0,016 \pm 0,000 3 a	20,9 \pm 0,27 a	6,6 \pm 0,62 a
19 MAP	PB	15,1 \pm 0,08 a	24,6 \pm 0,62 a	0,009 \pm 0,000 1 c	24,6 \pm 0,43 a	6,2 \pm 0,43 b
	PM	15,4 \pm 0,01 a	24,4 \pm 0,43 a	0,015 \pm 0,000 5 b	25,0 \pm 0,26 a	5,1 \pm 0,48 c
	PE	14,9 \pm 0,01 a	23,4 \pm 0,76 b	0,020 \pm 0,001 1 a	25,0 \pm 0,35 a	7,3 \pm 0,70 a

Médias seguidas de mesma letra na coluna e no mesmo MAP não diferem entre si ao nível de 5%. MAP=meses após o plantio; DG= diâmetro de grânulo; CR=cristalinidade relativa; P=teor de fósforo; AML= amilose; AR= amido resistente.

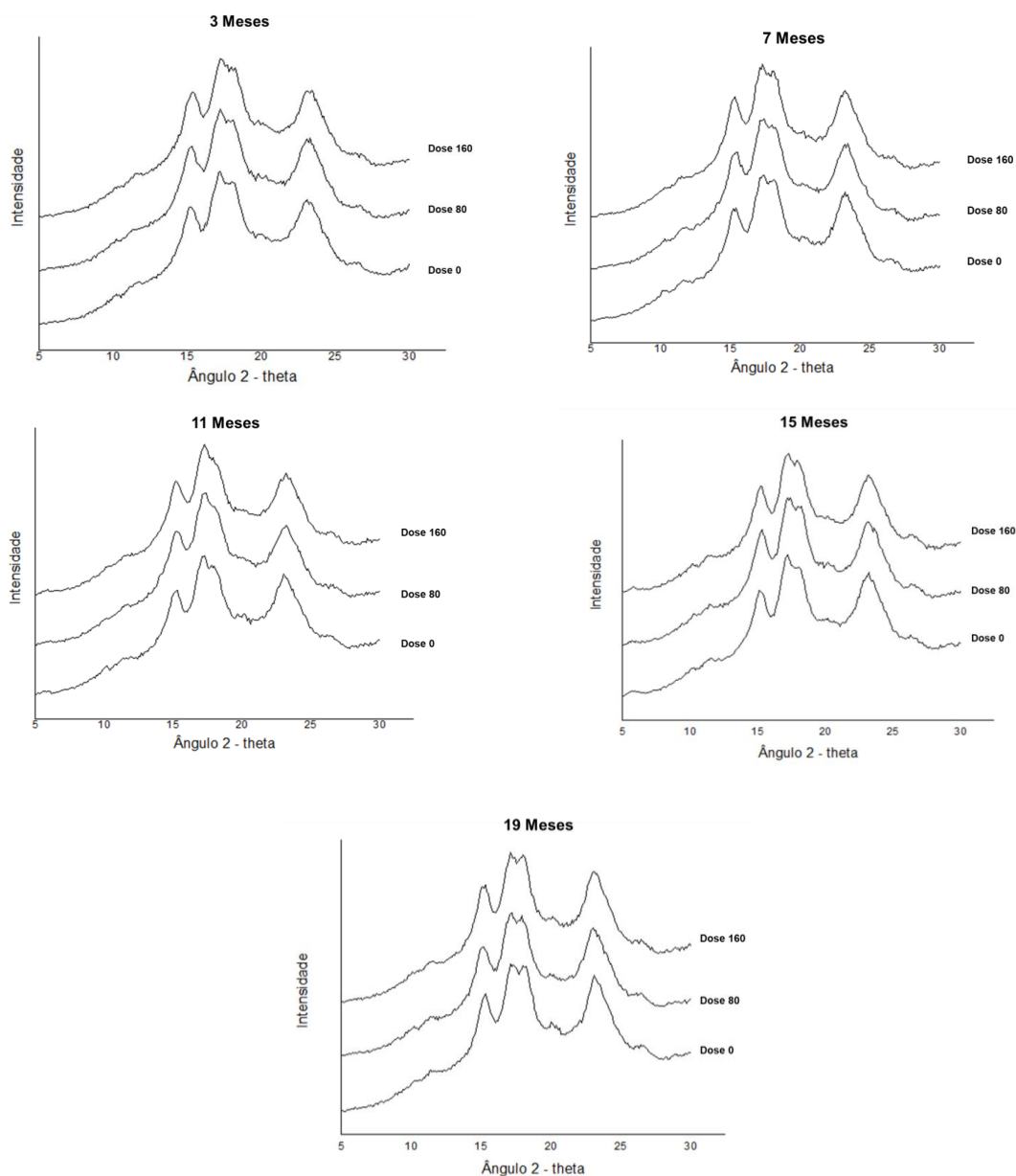
2.3.2 Padrão de Raio-X e Cristalinidade relativa

A cristalinidade dos amidos é influenciada por vários fatores, como quantidade de duplas hélices dispostas na região cristalina, teor de amilose, tamanho dos cristais, e extensão do rompimento dos cristais da amilopectina pela amilose (JANE, 2006).

O padrão de difração segundo Zhu (2015) é pouco afetado por fatores ambientais e pelo estágio de desenvolvimento da cultura, fato que concorda com o presente estudo. A literatura também relata que o padrão de difração de Raio-X e a porcentagem de cristalinidade (%) não são afetados pelas estações de colheita (ASAOKA et al., 1991).

A análise da difração de Raio-X (Figura 5) mostrou que independente das condições de crescimento, os amidos de mandioca apresentaram padrão cristalino do tipo A (Figura 6) apresentando picos nos espaços interplanares 15, 17, 18 e 23° em 2 θ , característicos desse padrão. Este resultado sugere que a organização dos polímeros de amido não se altera sob diferentes níveis de fósforo e idade da planta de mandioca.

Figura 5 - Difractogramas de Raio-X dos amidos de mandioca nos diferentes tempos de colheita da planta



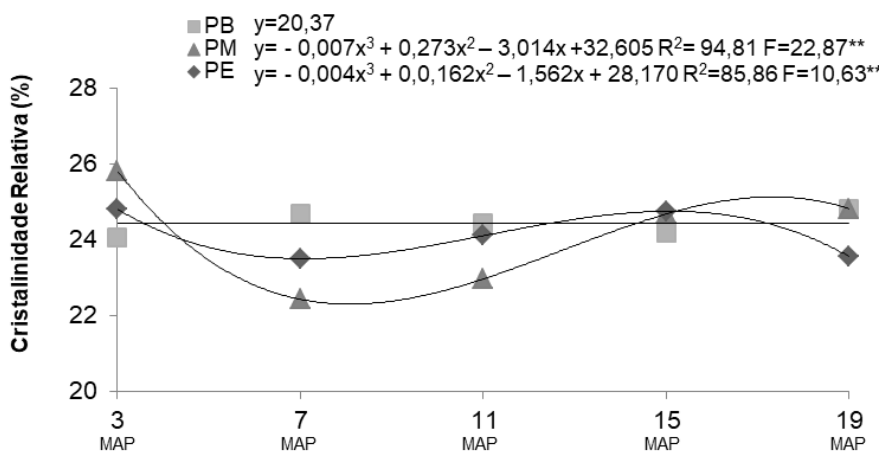
Em estudo feito por Defloor et al., (1998) todos os genótipos de mandioca

estudados apresentaram polimorfo do tipo-A, independentemente dos fatores ambientais e da idade da cultura.

Li et al. (2013), também observaram que os amidos de dois cultivares de trigo e três níveis de fósforo apresentaram padrões típicos do tipo-A e que, apesar disso pequenas diferenças foram observadas na intensidade dos picos obtidos, o que não foi observado no picos obtidos no presente estudo.

A análise dos dados mostrou haver efeito da adubação na cristalinidade relativa do amido (Tabela 2). Já o tempo não influenciou significativamente no tratamento controle (Figura 6), a cristalinidade foi maior no início da tuberização com uma diminuição da cristalinidade dos amidos com o passar do tempo nos tratamentos com adubação (Tabela 2).

Figura 6 - Efeito da idade da planta sobre a cristalinidade dos amidos de mandioca nos diferentes tempos de colheita da planta. ** e * são: significativo a 1 e 5% de probabilidade pelo teste F



Estas mudanças podem ocorrer devido à substituição de fosfato na estrutura da amilopectina. Os grupos hidroxila C-3 e C-6 livres das unidades de glicose que localizam-se na superfície hidrofílica da dupla hélice e estão alinhados ou se projetam da superfície da hélice afetando a estabilidade ou o empacotamento lateral e, portanto, interferindo na cristalinidade do amido. O efeito do fosfato de amido na cristalinidade resulta mais da fosforilação de C-3 do que de C-6 (BLENNOW et al., 2000).

Li et al. (2013), estudando o efeito de diferentes níveis de fósforo (P_2O_5) aplicados no cultivo de trigo de inverno observaram que a cristalinidade relativa dos

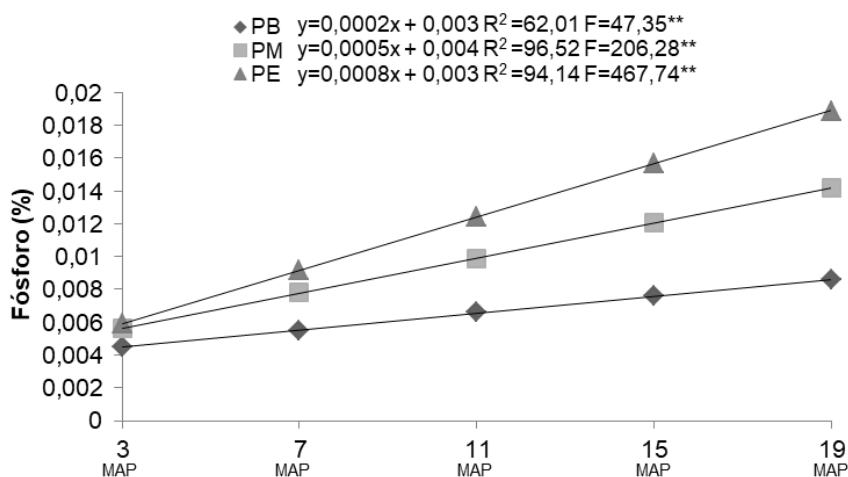
grânulos de amido não aumentaram com a adubação.

2.3.3 Teor de Fósforo

O teor de fósforo no amido de mandioca variou de 0,004 a 0,020%. Os tratamentos com adubação fosfatada apresentaram teores de fósforo maiores que os do tratamento controle com diferença significativa em todos os tempos analisados, sugerindo que houve incremento de fósforo ao grânulo de amido com a adubação fosfatada.

Em acordo com Jane et al. (1996) todas as raízes, tubérculos, legumes e amidos waxy contêm quantidades variadas de fosfatos monoéster, conferindo propriedades como géis claros, o que é desejável para diversas aplicações em alimentos. Os autores relatam teores de 0,002 a 0,013% para amidos waxy, de 0,004 a 0,089% para amidos de raízes e tubérculos (> teor em batata) e, 0,002 a 0,010% para amido de legumes. Com base nesses teores, foi possível observar que a adubação fosfatada levou a um incremento substancial de fósforo no amido de mandioca, superando os teores encontrados em diversas fontes botânicas.

Figura 7 - Efeito do tempo sobre o teor de fósforo no amido de mandioca nos diferentes tempos de colheita da planta. ** e * são: significativo a 1 e 5% de probabilidade pelo teste F



Resultado semelhante foi relatado por Jacobsen et al. (1998) em amido de batata, observaram que a partir da adubação fosfatada houve um aumento significativo no nível de fosforilação do amido.

Este resultado pode estar associado à disponibilidade de fósforo no solo.

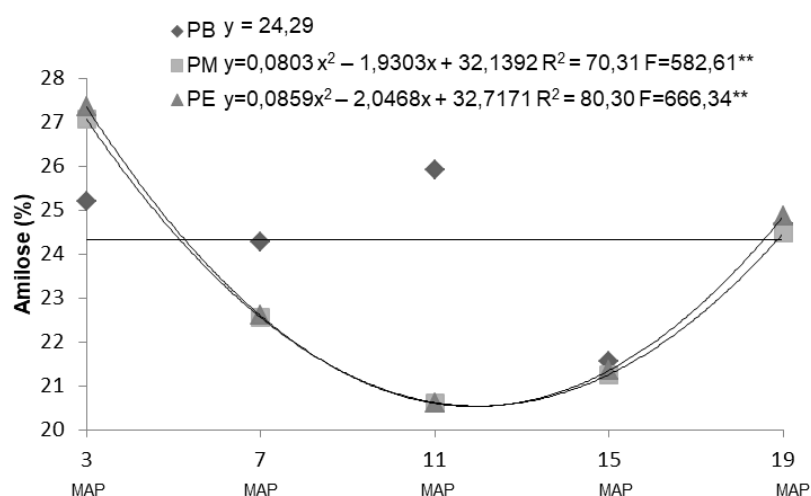
Vasconcelos, Raghothama e Sahi (2007), em seu estudo com cinética de fósforo citaram que os mecanismos de alta e baixa afinidade são envolvidos com a concentração do nutriente no solo. Em baixa disponibilidade de fósforo, os transportadores de alta afinidade são ativados, garantindo a entrada de fósforo nas células, por outro lado, quando o fósforo é altamente disponível no solo, há baixa afinidade dos transportadores.

Aplicando taxas mais altas de fertilizante fosfatado pode resultar em considerável imobilização, deixando parte o fosfato inacessível às plantas (JACOBSEN et al., 1998). Porém os resultados obtidos não evidenciaram queda do fósforo ligado com o uso do dobro da dose de fertilizante recomendada.

2.3.4 Teor de Amilose aparente

O teor de amilose dos amidos de mandioca variou de 19,06 a 26,62% com diferença significativa das taxas de adubação nos tempos 7, 11 e 15 MAP (Tabela 2), e efeito significativo do tempo, resultando na diminuição do teor de amilose. Essas variações podem estar relacionadas ao efeito do tempo de crescimento, bem como, da disponibilidade de fósforo no solo sobre a atividade das enzimas da biossíntese do amido.

Figura 8 - Efeito da idade da planta sobre o teor de amilose aparente dos amidos de mandioca nos diferentes tempos de colheita da planta. ** e * são: significativo a 1 e 5% de probabilidade pelo teste F



Alguns estudos relataram que o teor de amilose é proporcional ao tamanho dos grânulos e que estes estão diretamente relacionados à atividade da sintase do

amido (GBSS-I) (PAN; JANE, 2000; WANG, et al., 2016). Como com o decorrer dos ciclos de crescimento da planta de mandioca houve aumento do tamanho dos grânulos o que pode ter interferido na proporção de amilose. Outro fator que pode ter influenciado no teor de amilose é a maior disponibilidade de fósforo no solo, que pode ter contribuído para a atividade enzimática da síntese de amilose (JACOBSEN et al., 1998; JAIN et al., 2007).

Ni et al. (2011) ao observarem grânulos de amido de trigo, constataram que na condição de adubação fosfatada houve um aumento significativo do teor de amilose e do teor de amilopectina na maturidade, e redução significativa da proporção de amilose/amilopectina.

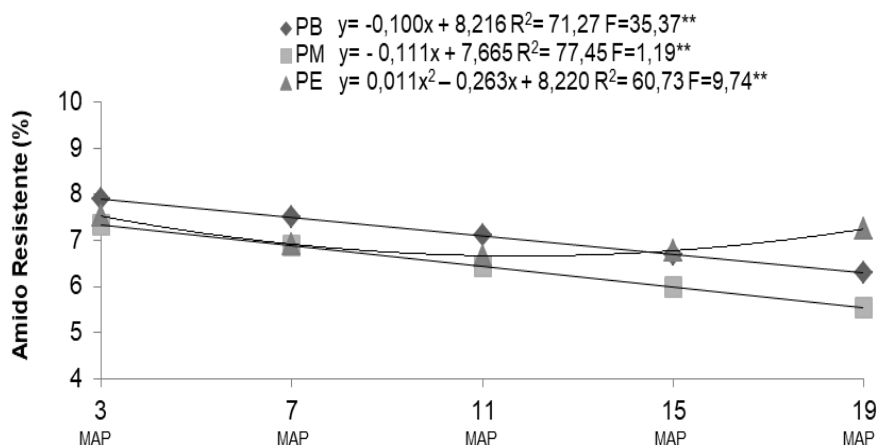
Xu et al. (2017) também relataram em seu estudo com amido de batata, que uma forte correlação negativa foi encontrada entre teor de amilose e teor de fosfato nos amidos, indicando que o teor de fosfato no amido afeta o teor de amilose.

2.3.5 Teor de Amido Resistente

Amido resistente é a fração do total de amido que não é digerido ou absorvido no intestino delgado e tem uma função fisiológica semelhante à das fibras, podendo retardar a resposta da glicose e insulina no sangue e reduzir a concentração de colesterol e triglicerídeos. Além disso, o amido resistente pode desempenhar um papel importante na prevenção do câncer de cólon (FUENTES-ZARAGOZA et al., 2010; GAO et al., 2016).

A análise dos dados mostrou interferência do fertilizante P_2O_5 no teor de amido resistente (Tabela 2), apresentando diferença significativa nos 7, 11 e 19 MAP. A estrutura dos grânulos de amido e as interações entre o grânulo e outros componentes podem afetar sua digestibilidade. Mesquita et al., (2018) estudando a influencia de adubação fosfata em amido de banana, também concluiu que a adubação com P_2O_5 afetou o teor de amido resistente dos amidos obtidos.

Figura 9 - Efeito da idade da planta sobre o teor de amido resistente nos diferentes tempos de colheita da planta. ** e * são: significativo a 1 e 5% de probabilidade pelo teste F



O tempo de cultivo levou a uma diminuição do percentual de amido resistente (Figura 9), isto pode ser devido às diferentes alterações fisiológicas que ocorrem na planta de mandioca, as quais levaram a diferenças na cristalinidade, e assim, interferindo na digestibilidade do amido. O amido com maior cristalinidade apresenta menores taxas de digestão e, além disso, o alto conteúdo de amilopectina de cadeia longa está associado a maior teor de amido resistente (SRICHUWONG, et al., 2005; BI et al., 2017).

2.3.6 Poder de Inchamento e Solubilidade

O poder de inchamento e as características de solubilidade dos amidos foram examinados para avaliar a relação entre as cadeias de amido e as moléculas de água nas regiões amorfa e cristalina dos grânulos de amido durante o aquecimento (MADRUGA et al., 2014).

O poder de inchamento é um indicador do índice de absorção de água dos grânulos durante o aquecimento. Grânulos de amido nativos são insolúveis em água fria, mas quando os grânulos são aquecidos na presença de excesso de água, os grânulos absorvem água e incham (CAI; WEI, 2013).

Este comportamento tem sido descrito como a perda da organização radial das cadeias de amilopectina e amilose (COLONNA; BULEON, 2010), em que ocorre uma ruptura irreversível da ordem molecular dentro dos grânulos de amido. Conforme descrito na literatura, o poder de inchamento de amidos de diferentes fontes botânicas aumenta com o aumento da temperatura (LI; YEH, 2001), e as

diferenças no inchamento de amidos nativos são atribuídas principalmente ao tamanho do grânulo, cristalinidade e complexo amilose-lipídico na presença de água suficiente (BERTOLINI, 2010).

Tabela 3 - Efeitos das doses de adubação fosfatada sobre poder de inchamento (g g^{-1}) e solubilidade (%) dos amidos em cada época de colheita das plantas

Colheita	Nível de fósforo	PI	S
3 MAP	PB	42,4±0,06 c	30,0±0,12 b
	PM	44,5±0,42 b	35,9±1,16 a
	PE	46,4±0,25 a	37,7±0,63 a
7MAP	PB	48,8±1,20 c	38,1±2,15 b
	PM	50,1±1,38 b	38,3±0,33 b
	PE	52,0±0,64 a	43,9±0,69 a
11MAP	PB	42,4±0,06 c	30,0±0,12 c
	PM	51,4±1,26 b	42,4±2,21 b
	PE	54,8±1,57 a	45,0±0,69 a
15MAP	PB	51,2±0,98 b	45,7±1,91 c
	PM	52,3±0,75 b	49,7±2,12 b
	PE	55,3±1,03 a	52,8±1,86 a
19MAP	PB	51,1±0,61 b	48,4±1,36 c
	PM	52,7±0,38 b	50,9±0,31 b
	PE	55,8±0,82 a	53,2±0,26 a

Médias seguidas de mesma letra na coluna e mesmo MAP não diferem entre si ao nível de 5%. PI = poder de inchamento, S = solubilidade.

O poder de inchamento dos amidos analisados a 95°C apresentou diferença significativa, aumentando com a adubação fosfatada, com valores entre 42,48 a 55,85 g g^{-1} (Tabela 2). A hidratação e intumescimento do amido durante o aquecimento refletem a magnitude da interação entre as cadeias de amido nos domínios amorfo e cristalino.

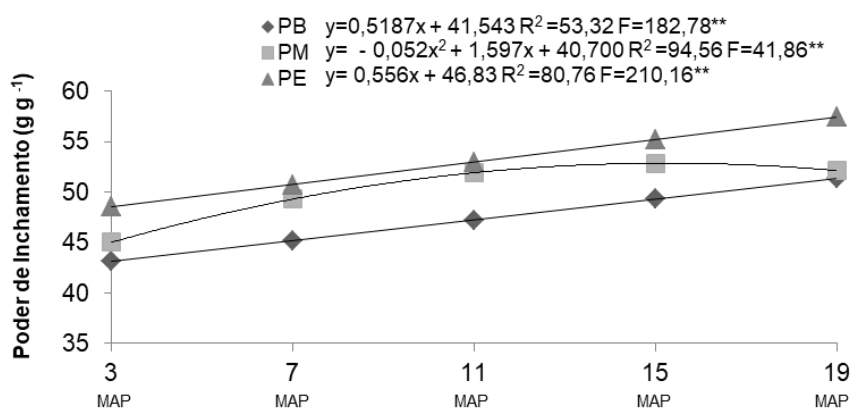
Os amidos com menor teor de amilose possuem maior poder de inchamento durante o aquecimento (KARIM et al., 2007), fato observado nesse estudo, onde o teor de amilose diminuiu e o poder de inchamento aumentou.

O aumento do teor de fósforo nos grânulos também pode ser relacionado ao aumento do poder de inchamento e solubilidade dos amidos. A organização interna fraca causada por grupos de ésteres de fosfato carregados negativamente dentro dos grânulos de amido tem sido relatada como responsável pelo aumento do poder

de inchamento (KARIM et al., 2007).

O efeito do tempo também foi significativo sobre o poder de inchamento do grânulo, aumentando com o decorrer do tempo de crescimento da planta de mandioca (Figura 10).

Figura 10 - Poder de Inchamento dos grânulos de amido de mandioca nos diferentes tempos de colheita da planta. ** e * são: significativo a 1 e 5% de probabilidade pelo teste F

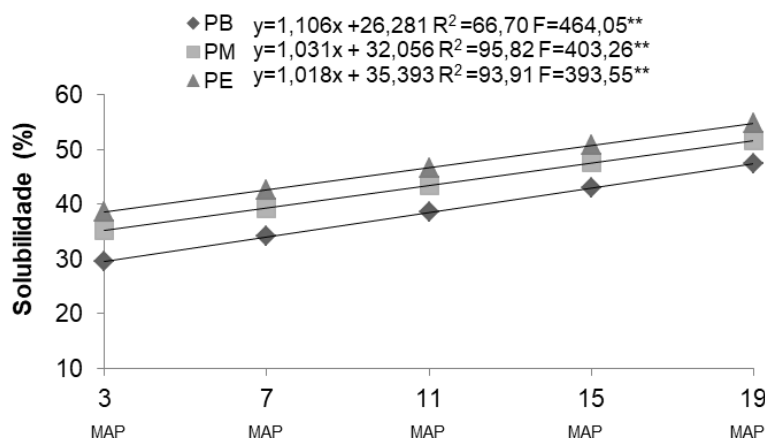


Segundo pesquisa realizada por Madruga et al. (2014), o poder de inchamento dos grânulos de amido surge simultaneamente com a perda de birrefringência e antes da solubilização. O poder de inchamento do amido pode ser induzido pela força de adesão entre as moléculas e pela estrutura molecular da amilopectina, o inchaço dos amidos ocorre principalmente devido à quantidade de amilose, capacidade de absorção e cristalinidade (TESTER; MORRISON, 1990).

A solubilidade dos amidos foi analisada a 95 °C e os resultados estão apresentados na Tabela 3. Como pode ser observado, houve diferença significativa na solubilidade dos amidos e os valores encontrados variaram entre 30,08 a 53,27%, com efeito linear positivo do nível de adubação fosfatada.

O efeito do tempo também contribuiu para o aumento da solubilidade dos grânulos de amido (Figura 11). Normalmente, a propriedade de solubilidade ilustra a quantidade de moléculas de amido solubilizadas a uma temperatura precisa, sendo resultado da lixiviação da amilose, que segrega e se dispersa durante o inchamento (RAFIQ et al., 2014).

Figura 11 - Solubilidade dos grânulos de amido de mandioca nos diferentes tempos de colheita da planta. ** e * são: significativo a 1 e 5% de probabilidade pelo teste F



O grau de solubilidade em água pode indicar o grau de destruição dos componentes em amidos, que compreende a molécula, cristalinidade e a relação entre amilose e amilopectina. A variação no inchamento e na solubilidade dos grânulos durante o aquecimento pode resultar das alterações na estrutura do amido, variância nas distribuições de comprimento da cadeia e tamanho dos grânulos de amido (SINGH et al., 2003).

2.3.7 Propriedades de pasta

Os grânulos de amido são insolúveis em água fria, mas quando aquecidos na presença de água, incham irreversivelmente e alguns componentes, principalmente amilose, são carreados para fora do grânulo e solubilizados. Com o aumento da temperatura e absorção de água os grânulos se rompem, perdendo a cristalinidade e a organização estrutural produzindo uma pasta viscosa (gelatinização) (COPELAND; BLAZEK; SLAMAN, 2009, ZHU, 2015).

A análise dos dados das propriedades de pasta dos amidos de mandioca em diferentes condições de adubação e tempo de colheita mostrou efeito da adubação no primeiro ciclo de crescimento da planta de mandioca para os parâmetros: pico de viscosidade, quebra de viscosidade e tendência a retrogradação. No segundo ciclo vegetativo da planta foi observado efeito da adubação, apenas para viscosidade final que foi superior nas condições de crescimento com adubação fosfatada (Tabela 4).

Estas alterações podem ser o resultado do aumento do número de grupos fosfato ligados ao amido, que enfraquecem progressivamente a estrutura granular,

ou seja, a diminuição da viscosidade pode estar relacionada à diminuição do número de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila entre as moléculas de amido (SITOHY et al., 2000).

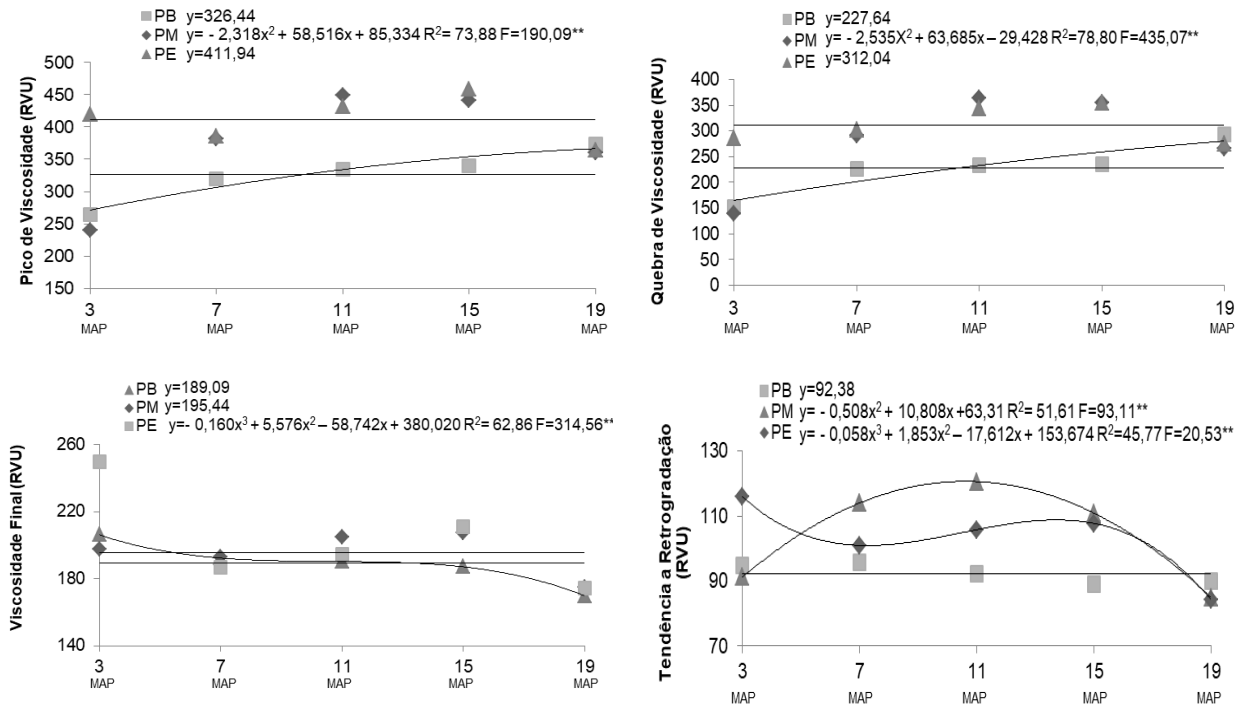
Tabela 4 - Efeitos das doses de adubação fosfatada sobre as propriedades de pasta dos amidos (RVU) em cada época de colheita das plantas

Colheita	Nível de fósforo	PV	QV	VF	TR
3 MAP	PB	254,4±6,79 b	139,3±4,62 b	208,6±2,81 b	93,5±4,58 b
	PM	251,4±26,07 b	143,5±24,76 b	202,1±6,82 c	94,2±1,90 b
	PE	435,9±16,29 a	299,9±17,57 a	255,2±5,12 a	119,2±7,26 a
7MAP	PB	361,0±30,43 a	279,2±11,88 a	181,8±3,89 a	99,9±3,44 a
	PM	334,8±24,78 ab	261,2±16,15 ab	174,8±1,75 b	101,2±1,03 a
	PE	321,8±36,06 b	247,1±8,82 b	165,7±2,55 c	88,5±5,32 b
11MAP	PB	272,9±37,65 b	152,8±27,35 b	206,0±5,89 b	85,8±15,93 c
	PM	520,1±6,98 a	430,3±12,49 a	231,6±3,96 a	141,8±10,55 a
	PE	528,1±8,53 a	425,6±11,60 a	226,9±2,72 a	124,3±6,36 b
15MAP	PB	381,2±10,21 a	287,9±11,35 a	176,5±4,82 b	93,1±1,66 a
	PM	392,4±4,35 a	298,3±3,19 a	189,4±3,61 a	95,3±3,32 a
	PE	393,5±9,73 a	299,4±9,52 a	189,4±7,29 a	95,4±2,14 a
19MAP	PB	362,8±9,31 a	278,9±9,32 a	172,6±8,22 b	88,7±8,16 a
	PM	372,9±7,85 a	282,6±2,87 a	179,5±2,34 a	89,1±0,42 a
	PE	380,2±5,60 a	287,9±11,16 a	179,6±1,54 a	87,2±0,51 a

Médias seguidas de mesma letra na coluna e no mesmo MAP não diferem entre si ao nível de 5%.

O efeito do tempo de cultivo sobre as propriedades de pasta dos amidos de mandioca nos três níveis de fósforo estão apresentados na Figura 12. Os resultados mostram não ter ocorrido efeito do tempo sobre as propriedades de pasta dos amidos em mandiocas cultivadas no solo com baixo nível de fósforo (PB). Já nas condições de maiores níveis de fósforo observou-se interferências sobre os parâmetros analisados, indicando correlação com as variações ocorridas nos teores de fósforo e amilose no amido (Figuras 7 e 8).

Figura 12 - Efeito da idade da planta sobre as propriedades de pasta dos grânulos de amido nos diferentes tempos de colheita da planta. ** e * são: significativo a 1 e 5% de probabilidade pelo teste F



Karim et al. (2007) estudando amidos de batata com diferentes teores de fósforo observou que o aumento do fósforo não acelerou o início da gelatinização de forma significativa, mas facilitou o inchaço da região de amilopectina no grânulo onde o fósforo é encontrado. Além disso, os autores relatam que a quebra de viscosidade teve correlação negativa com o teor de amilose, fato também observado nesse estudo.

2.3.8 Propriedades térmicas

A análise das propriedades térmicas dos amidos mostrou efeito significativo das condições de adubação nas temperaturas de gelatinização inicial, de pico e final, bem como na entalpia (Tabela 5, Figura 13). Uma diminuição na temperatura de gelatinização e entalpia foi observada com o uso da adubação fosfatada.

A suspensão de amido de mandioca apresentou transição endotérmica associada à gelatinização na faixa de temperatura de 56,22 a 71,41 °C, próxima as relatadas em literatura, Han et al. (2019) por exemplo, encontrou para amido de mandioca valores de 59,2 para T_0 e 71,2 °C para T_f .

Como esperado, os amidos de mandioca com menor tempo de cultivo

apresentaram menor temperatura de gelatinização (Tabela 5, Figura 13), um dos motivos é o teor de amilose, quanto maior o teor de amilose menor a temperatura de gelatinização (NODA et al., 1998).

As mudanças nos níveis de fósforo no amido podem ter promovido a ruptura das ligações de hidrogênio da dupla hélice da amilopectina, reduzindo a região cristalina dos amidos, com consequentes mudanças nas temperaturas de gelatinização e variação de entalpia.

Baixas temperaturas de transição correspondem a um baixo grau de cristalinidade, proporcionando menor estabilidade estrutural e grânulos com menor resistência ao processo de gelatinização. Além disso, a faixa de entalpia está negativamente correlacionada com o fósforo, exigindo menos energia para a transição do amido granular do estado cristalino para amorfo, de acordo com o aumento dos níveis de fósforo no amido (CHAROENKUL et al., 2011; SITOHY et al., 2000).

As diferentes temperaturas de gelatinização em diferentes tempos podem ser devidas à diferença no tamanho dos grânulos de amido e no teor de amilose (SINGH, et al. 2010).

As temperaturas inicial e final de gelatinização aumentaram com o tempo de colheita já a faixa de gelatinização (ΔT), variação de entalpia (ΔH) e a temperatura de pico dos amidos apresentaram uma diminuição com o tempo (Figura 13).

Tabela 5 - Efeitos das doses de adubação fosfatada sobre as propriedades térmicas dos amidos em cada época de colheita das plantas

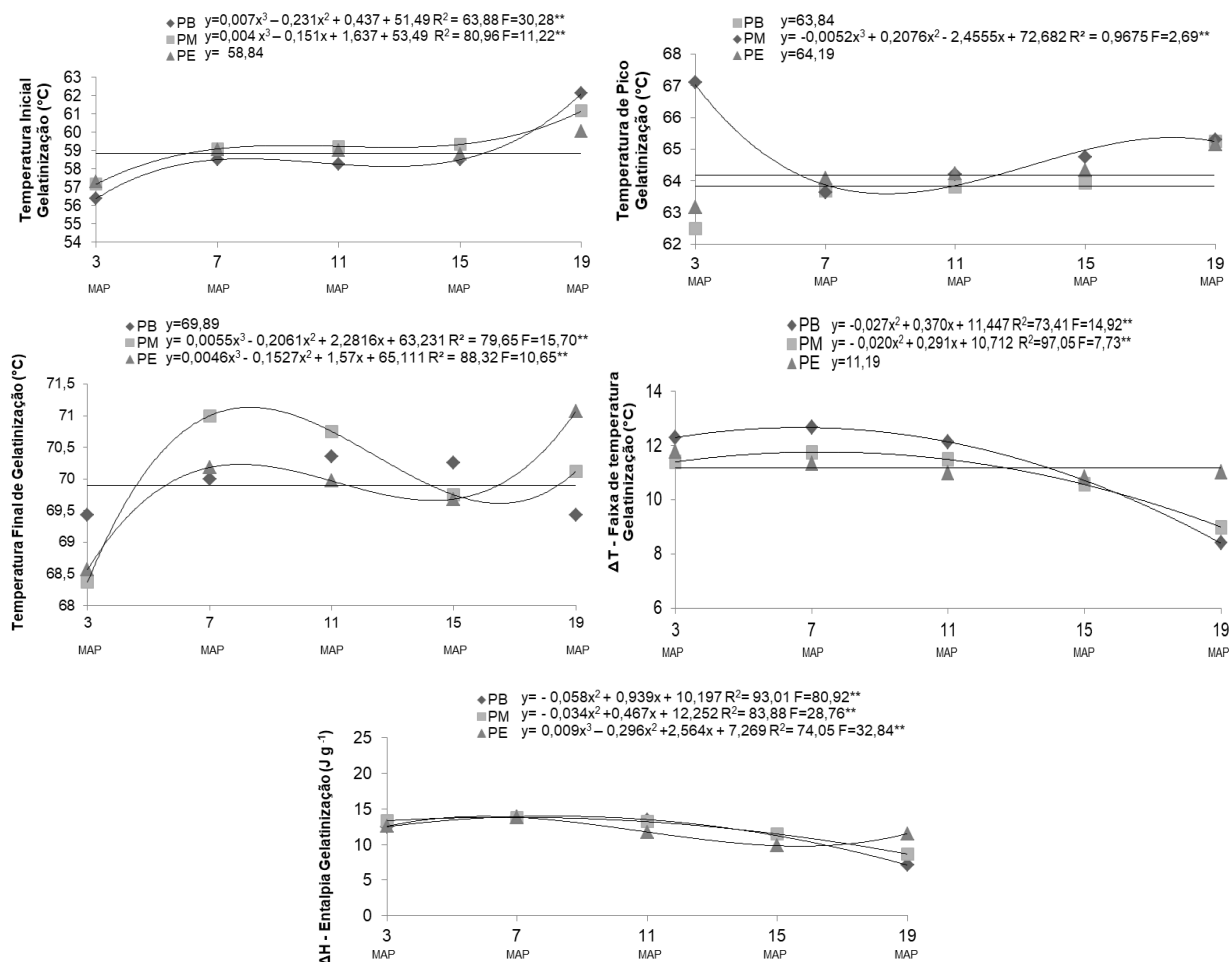
		Gelatinização				
Colheita	Nível de fósforo	T₀	T_p	T_f	ΔT	ΔH
3 MAP	PB	56,3±1,08 b	62,1±1,08 a	69,1±0,73 a	12,9±1,78 a	12,6±1,03 a
	PM	56,8±0,06 b	62,7±0,21 a	68,3±0,20 b	11,4±0,20 b	13,0±0,78 a
	PE	57,0±0,87 a	63,0±0,17 a	68,7±0,44 ab	11,7±1,27 ab	12,7±0,86 a
7MAP	PB	59,9±0,72 a	64,7±0,42 a	70,8±0,30 ab	10,9±0,64 a	14,2±0,23 a
	PM	59,8±0,47 a	64,8±0,53 a	71,4±0,71 a	11,5±0,26 a	14,1±0,38 a
	PE	60,1±0,40 a	64,6±0,29 a	70,6±0,63 b	10,4±0,15 a	13,0±0,60 b
11MAP	PB	56,2±1,07 c	62,1±1,08 b	69,1±0,73 a	12,9±1,78 a	12,6±1,18 b
	PM	58,3±0,31 b	63,5±0,32 a	70,0±0,76 a	11,9±0,46 b	13,9±0,37 a
	PE	57,0±0,54 a	63,4±0,70 a	69,5±1,06 a	12,4±0,57 ab	13,1±0,84 ab
15MAP	PB	59,8±0,10 a	65,0±0,14 a	70,8±0,33 a	11,0±0,40 a	12,1±0,50 a
	PM	59,9±0,31 a	65,1±0,19 a	70,4±0,25 ab	10,5±0,26 ab	10,0±0,83 b
	PE	59,8±0,00 a	64,9±0,00 a	69,6±0,00 b	9,8±0,00 b	8,6±0,00 b
19MAP	PB	61,6±0,22 a	65,1±0,74 a	69,5±0,95 b	7,9±0,37 b	6,7±0,33 c
	PM	61,0±0,19 a	65,2±0,18 a	70,1±0,25 b	9,0±0,32 b	9,2±0,89 b
	PE	59,5±0,09 b	64,9±0,00 a	71,0±0,00 a	11,4±0,09 a	11,6±0,61 a
		Retrogradação				
Colheita	Nível de fósforo	T₀	T_p	T_f	ΔT	ΔH
3 MAP	PB	39,4±0,60 a	51,3±1,13 ab	60,6±0,75 a	21,2±1,14 b	5,1±0,48 c
	PM	38,6±0,08 a	52,1±0,08 a	61,1±0,08 a	22,4±1,63 b	5,9±0,47 b
	PE	31,8±1,61 b	50,1±0,38 b	61,4±0,83 a	29,6±3,47 a	10,0±0,29 a
7MAP	PB	40,4±0,62 b	52,2±0,77 b	60,0±0,32 ab	19,6±0,90 ab	5,4±0,35 a
	PM	39,0±1,00 c	50,8±0,37 c	59,1±0,60 b	20,6±1,10 a	5,3±0,51 a
	PE	45,3±1,14 a	53,4±0,52 a	60,7±0,96 a	17,9±1,38 b	4,6±0,29 b
11MAP	PB	39,4±0,60 b	51,3±1,13 b	60,6±0,75 a	21,2±1,42 a	5,1±0,48 a
	PM	45,1±0,89 a	54,2±0,38 a	59,9±0,39 a	14,8±0,49 b	3,3±0,24 b
	PE	45,4±0,52 a	54,3±0,12 a	59,5±0,34 a	14,0±0,41 b	2,5±0,40 c
15MAP	PB	40,8±0,02 a	51,7±0,66 a	59,0±0,58 a	18,2±0,25 a	2,4±0,27 a
	PM	41,1±0,01 a	51,9±0,27 a	59,2±0,08 a	18,0±0,06 a	2,2±0,06 a
	PE	40,4±0,00 a	51,1±0,00 a	58,9±0,00 a	18,4±0,00 a	2,6±0,00 a
19MAP	PB	41,4±1,04 b	51,1±0,47 a	58,0±0,43 a	16,5±1,02 a	1,8±0,14 ab
	PM	44,5±1,48 a	52,1±0,68 a	55,3±2,11 b	10,8±1,40 c	1,4±0,05 b
	PE	44,0±0,19 a	51,8±0,20 a	58,0±1,44 a	13,9±1,28 b	1,9±0,02 a

Médias seguidas de mesma letra na coluna e mesmo MAP não diferem entre si ao nível de 5%.

Xu et al. (2017) estudando amidos de batata relataram que as temperaturas de gelatinização (T₀, T_p e T_f) aumentaram significativamente em amidos com baixo teor de fosfato, esse comportamento também foi observado para adubação fosfatada nos tempos de colheita 3 e 7 MAP (Tabela 5).

Quando o sistema gelatinizado passa por resfriamento, as cadeias desordenadas passam por reordenamento e re-associação através de interações moleculares e ligações de hidrogênio. Este evento é a retrogradação (ZHU, 2015).

Figura 13 - Efeito da idade da planta sobre propriedades de gelatinização dos grânulos de amido nos diferentes tempos de colheita da planta. ** e * são: significativo a 1 e 5% de probabilidade pelo teste F



A retrogradação do amido é um processo de recristalização termo-reversível sem equilíbrio, que ocorre em três etapas consecutivas: nucleação (formação de núcleos cristalinos), propagação (crescimento de cristal dos núcleos formados durante a nucleação) e maturação (SLADE; LEVINE, 1991).

A retrogradação do amido ocorre quando as cadeias de amilose e amilopectina se realinham, transitando de um estado desordenado para um estado ordenado (SLADE; LEVINE, 1987). A amilose experimenta principalmente a fase inicial de transição, enquanto a amilopectina tem um tempo de retrogradação mais longa, devido à sua rigidez molecular intrínseca (NASSERI; MOHAMMADI, 2014; ZHANG et al., 2019).

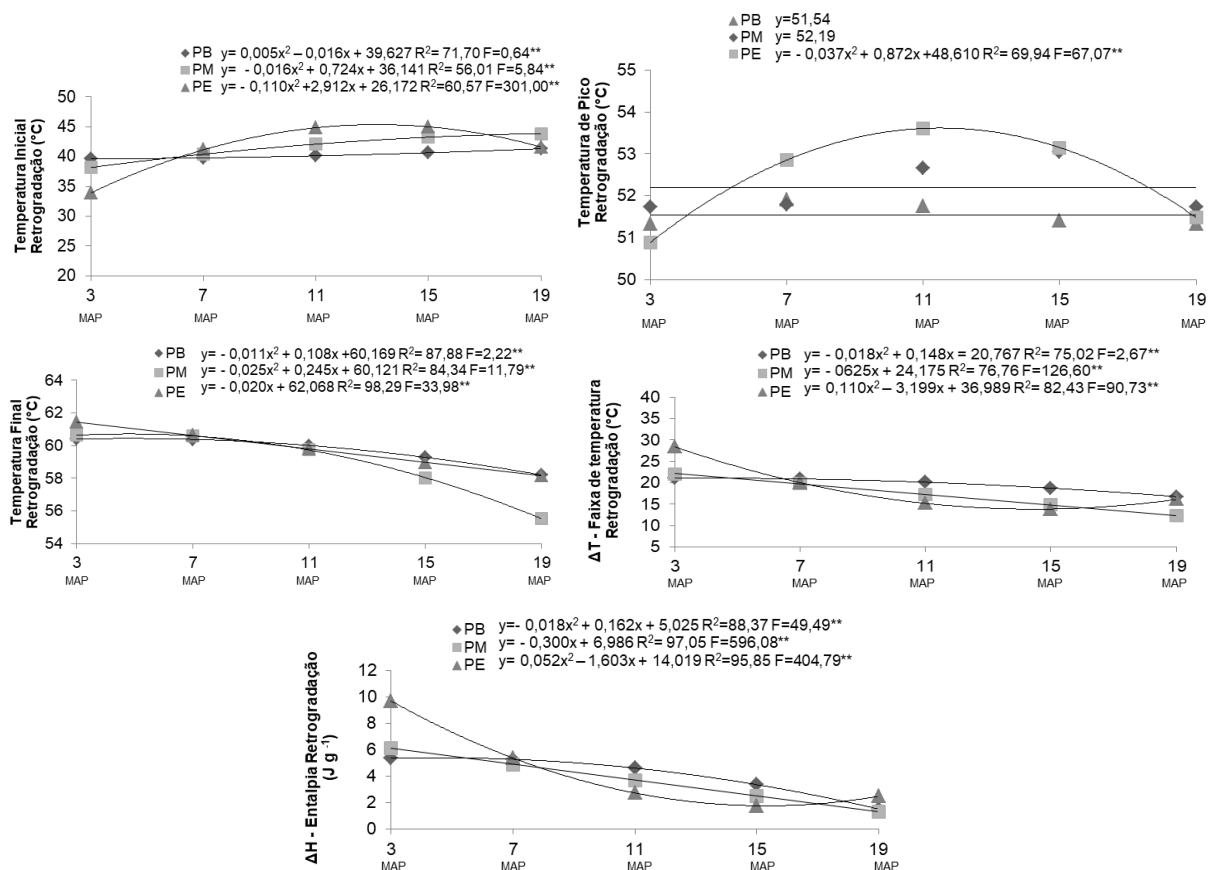
Os dados do DSC mostraram diferenças entre os tratamentos (Tabela 5) para

retrogradação dos amidos. Houve aumento das temperaturas inicial de retrogradação e de pico. Já as temperaturas finais, o ΔT e o ΔH diminuíram com o aumento da idade da planta (Tabela 5, Figura 14).

No amido retrogradado, o valor da entalpia proporciona a dimensão quantitativa da transformação de energia na fusão da amilopectina recristalizada, assim como a medida precisa das temperaturas de transição do evento endotérmico (KARIM et al., 2007).

Segundo Zhang et al. (2019) a retrogradação do amido é um processo complexo, que é afetado por vários fatores, como origem botânica do amido e estrutura molecular do amido (por exemplo, relação entre amilose e amilopectina e distribuição do massa molecular).

Figura 14 - Efeito da idade da planta sobre propriedades de retrogradação dos grânulos de amido nos diferentes tempos de colheita da planta. ** e * são: significativo a 1 e 5% de probabilidade pelo teste F



Karim et al. (2007) analisando amidos fosfatados de diferentes tipos de batatas observaram que, as propriedades térmicas dos amidos não se correlacionaram com o teor de fósforo dos amidos.

2.4 Conclusão

Os resultados evidenciaram que o tempo de colheita das raízes de mandioca IAC 14 e o uso de adubo fosfatado aplicado no plantio levaram a alterações na cristalinidade, tamanho dos grânulos, teores de amilose, amido resistente e fósforo, bem como, nas propriedades de pasta e térmicas dos amidos. A aplicação de P_2O_5 permite uma maior incorporação de fósforo na molécula de amido, promovendo mudanças pronunciadas quando comparado ao amido extraído de mandiocas cultivadas sem o uso de fertilizante.

Este estudo reforça a noção de que o teor de fosfato de amido e controle de permanência da cultura no campo pode exercer grandes influências nas propriedades do amido, tais como características estruturais, físicas e químicas do amido, que podem dar um valor notável para o uso do amido em várias indústrias de diferentes processos. No geral, este estudo aprofunda nossa compreensão sobre a fosforilação em amidos de reserva, fornecendo informações cruciais para engenharia de amido com propriedades melhoradas na planta.

Referências

AGÊNCIA PAULISTA DE TECNOLOGIA DOS AGRONEGÓCIOS (APTA).

Disponível em: <http://www.apta.sp.gov.br/noticia_apta.php?id=4825>. Acesso em: 02 de maio. 2019.

ASAOKA, M.; BLANSHARD, J. M. V.; RICKARD, J. E. 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, p. 53–58. 1992.

BI, Y. *et al.* Molecular structure and digestibility of banana flour and starch, **Food Hydrocolloids**, v. 72, p. 219–227. 2017.

COPELAND, L. *et al.* Form and functionality of starch, **Food Hydrocolloids**. v. 23, p. 1527–1534. 2009.

BLENNOW, A. *et al.* 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.

BLENNOW, A.; ENGELSEN, S. B.; NIELSEN, T. H.; BAUNSGAARD, L.; MIKKELSEN, R. Starch phosphorylation: a new front line in starch research. **Trends PlantSci**, v. 7, p. 445–450. 2002.

CARMONA-GARCÍA, R. *et al.* Effect of ultrasonic treatment on the morphological, physicochemical, functional and rheological properties of starches with different granule size. **Starch-Stärke**, v. 68, n. 9–10, p. 972–979. 2016.

CARVALHO, L. B.; BIANCO, S.; PITELLI, R. A.; BIANCO, M. S. Estudo comparativo do acúmulo de massa seca e macronutrientes por plantas de milho var. BR-106 e *Brachiaria plantaginea*. **Planta Daninha**, v. 25, p. 293-301. 2007.

CHAROENKUL, N.; UTTAPAP, D.; PATHIPANAWAT, W.; TAKEDA, Y.

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

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

FAQUIN, V. **Nutrição Mineral de Plantas**. Lavras: UFLA/FAEPE, 2005.

FUENTES-ZARAGOZA, E. *et al.* Resistant starch as functional ingredient: a review. **Food Research International**, v. 43, p. 931–942. 2010.

GAO, H. *et al.* Analysis of resistant starch degradation in postharvest ripening of two banana cultivars: focus on starch structure and amylases. **Postharvest Biology and Technology**, v. 119, p. 1–8. 2016.

GOÑI, I.; GARCÍA-DIZ, L.; MAÑAS, E.; SAURA-CALIXTO, F. Analysis of resistant

starch: a method for foods and food products. **Food Chemistry**, v. 56, n. 4, p. 445-449. 1996.

GRANT, C. A.; PLATEN, D. N.; TOMAZIEWICZ, D. J.; SHEPPARD, S. C. A importância do fósforo no desenvolvimento inicial da planta. **Informações Agronômicas**, Piracicaba, n. 95. 2001.

HAN, Huijie et al. Insight on the changes of cassava and potato starch granules during gelatinization. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 126, p.37-43, abr. 2019.

INSTITUTO AGRONÔMICO DE CAMPINAS (IAC). **MANDIOCA IAC 14**. Disponível em:<<http://www.iac.sp.gov.br/cultivares/inicio/Folders/Mandioca/IAC14.htm>>. Acesso em: 25 maio 2018.

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

JACOBSEN, H. B. *et al.* The degree of starch phosphorylation as influenced by phosphate deprivation of potato (*Solanum tuberosum* L.) plants. **American Journal of Potato Research**, v. 41, p. 109–116. 1998.

JAIN, A. *et al.* Molecular mechanisms of plant adaptation to phosphate deficiency. **Plant Breeding Reviews**, v. 29, p. 359–419. 2007.

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

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.

LEONEL, M.; FRANCO, C. M. L.; FERNANDES, A. M. **Culturas Amiláceas: batata-doce, inhame, mandioca e mandioquinha-salsa**. Botucatu: UNESP, 2015. 426 p.

LIM, S. T.; KASEMSUWAN, T.; JANE, J. L. Characterization of phosphorous in starch by P-31 nuclear magnetic-resonance spectroscopy. **Cereal Chemistry**, v. 71, n. 5, p. 468-472. 1994.

LI, C.Y. et al., Effect of phosphorus on the characteristics of starch in winter wheat. **Starch**, v. 65, p. 801–807. 2013.

LORENZI, J. O.; MONTEIRO, P. A.; MIRANDA FILHO, H. S.; RAIJ, B. van. Raízes e tubérculos. In: RAIJ, B. van.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.C., eds. **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. Campinas, Instituto Agronômico de Campinas, 1997. p.221-229. (Boletim Técnico, 100).

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. 2. ed. Piracicaba:

Associação Brasileira da Potassa e do Fosfato, 1997. 319p.

MATTOS, P.L.P.; BEZERRA, V.S. Cultivo de mandioca para o estado do Amapá. 2003. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mandioca/mandioca_a_mapa/adubacao.htm>. Acessado em: 23 de março. 2018.

MESQUITA, C. B. et al. Phosphate fertilization changes the characteristics of 'Maçã' banana starch. **International Journal Of Biological Macromolecules**, v. 112, p. 1138-1145. 2018. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.02.065>

NASSERI, R.; MOHAMMADI, N. **Modeling of starch retrogradation onset in its aqueous solution using thermoreversible gelation concept. Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 325-330. 2014.

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, n. 12, p. 407–410. 1983.

NI, Y. et al. Starch granule size distribution in wheat grain in relation to phosphorus fertilization. **The Journal Of Agricultural Science**, v. 150, n. 1, p. 45-52, 2011.

NODA T. et al. Relationships between chain length distribution of amylopectin and gelatinization properties within the same botanical origin for sweet potato and buckwheat. **Carbohydrate Polymers**, v. 37, n. 2, p. 153-158, 1998.

PAN, D. D.; JANE, J. Internal structure of normal maize starch granules revealed by chemical surface gelatinization, **Biomacromolecules**, v. 1, p. 126–132. 2000.

PARK, I. M.; IBÁÑEZ, A. M.; ZHONG, F.; SHOEMAKER, C. F. Gelatinization and pasting properties of waxy and non-waxy rice starches. **Starch**, v. 59, p. 388–396. 2007.

RAFIQ, S. I. *et al.* Physicochemical, pasting, rheological, thermal and morphological properties of horse chestnut starch. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 9, p. 5651-5660. 2014.

RICHARDSON, K. V. Evaluation of three cassava varieties for tuber quality and yield. **GRAC Crop Research Report**, No.4, Department of Agriculture, Nassau, Bahamas. 2011.

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**, Campinas, v. 28, n. 3, p. 620-628. 2008.

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

RÓS, A. B.; HIRATA, A. C. S.; NARITA, N. Produção de raízes de mandioca e propriedades química e física do solo em função de adubação com esterco de galinha. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 43, n. 3, p. 247-254. 2013.

SANTISOPASRI, V., KUROTJANAWONG, K., CHOTINEERANAT, S., PIYACHOMKWAN, K., SRIROTH, K., OATES, C. G. Impact of water stress on yield and quality of cassava starch. **Industrial Crops and Products**, v. 13, p. 115–129. 2001.

SANTOS, H. G.; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C.; OLIVEIRA, V. A.; OLIVEIRA, J. B.; COELHO, M. R.; LUMBRERAS, J. F. CUNHA, T. J. F., ed. Sistema brasileiro de classificação de solos. 2. ed. Rio de Janeiro, **Embrapa Solos**, 2006. 306p.

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

SECRETARIA DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO DO PARANÁ/DEPARTAMENTO DE ECONOMIA RURAL. **Análise da Conjuntura Agropecuária – Mandioca Safra 2014/2015**. Curitiba, Disponível em: http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/mandioca_2014_15.pdf. Acesso em: 18 abril. 2016.

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.* Physico chemical properties of different types of starch phosphate monoesters. **Starch/Stärke**, v. 52, n. 4, p.101–105. 2000.

SITOHY, M. Z.; EL-SAADANY, S. S.; LABIB, S. M.; RAMADAN, M. F. Physicochemical properties of different types of starch phosphate monoesters. **Starch/Stärke**, v. 52, n. 4, p. 101–105. 2000.

SÍVOLI, L.; PÉREZ, E.; RODRÍGUEZ, P. Análisis estructural del almidón nativo de yuca (*Manihot esculenta*) empleando técnicas morfométricas, químicas, térmicas y eológicas. **Revista de la Facultad de Agronomía**, v. 29, p. 293–313. 2012.

SLADE, L.; LEVINE, H. **Recent advances in starch retrogradation**. In: STILVA S. S.; CRESCENZI, V.; DEA, I. C. M. **Industrial Polysaccharides**. New York: Gordon and Breach, 1987. pp. 387-430.

SLADE, L.; LEVINE, H. **Beyond water activity: Recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety**. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 30, n. 2–3, p. 115-360. 1991.

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

SOUZA, L. D.; SOUZA, L. S. Clima e solo. In: MATTOS, P. L. P.; GOMES, J. C. **O cultivo da mandioca**. Cruz das Almas: Embrapa Mandioca e Fruticultura, 2000. p.11-13. (Circular Técnica nº 37).

SRIROTH, K. et al. Cassava starch granule structure-function properties: influence of time and conditions at harvest on four cultivars of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 38, n. 2, p. 161-170. 1999.

SRICHUWONG, S. *et al.* 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.

STAUT, L. A.; KURIHARA, C. H. Calagem, nutrição e adubação. In: ALGODÃO: informações técnicas. Dourados: EMBRAPA-CPAO; Campina Grande: EMBRAPA-CNPA, 1998. p. 51-70 (EMBRAPA-CPAO. Circular técnica, 7).

TAKAHASHI, M., GONÇALO, S. **A cultura da mandioca**. Paranavaí, PR: Editora Gráfica Olímpica. 2005. 116 p.

TAN, X. *et al.* Effect of growth period on the multi-scale structure and physicochemical properties of cassava starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 101, p. 9-15. 2017.

TAPPIBAN, P. *et al.* Recent understanding of starch biosynthesis in cassava for quality improvement: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 83, p. 167-180. 2019.

TEERAWANICHPAN, P.; LERTPANYASAMPATHA, M.; NETRPHAN, S.; VARAVINIT, S.; BOONSENG, O.; NARANGAJAVANA, J. Influence of cassava storage root development And environmental conditions on starch granule size distribution. **Starch–Stärke**, v. 60, p. 696–705. 2008.

XU, Xuan et al. Starch phosphorylation plays an important role in starch biosynthesis. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1628-1637. 2017. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.11.043>

WANG, C. *et al.* Granular size of potato starch affects structural properties, octenylsuccinic anhydride modification and flowability. **Food Chemistry**, v. 212, p. 453–459. 2016.

WILLIAMS, P. C.; KUZINA, F. D.; HLYNKA, L. A rapid calorimetric procedure for estimating the amylase content of starches and flour. **Cereal Chem**, v. 47, n. 4, p. 411–420. 1970.

WURZBURG, O. B. **Modified Starches: Properties and Uses**. Boca Raton: CRC Press, Inc., 1989. 277 p.

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

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

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O amido de mandioca varia em forma, cristalinidade, composição e funcionalidade nas fases de crescimento das plantas.

O monitoramento do crescimento de plantas de mandioca associado à análise de amido pode aumentar o uso de amidos de mandioca nativos.

O manejo do tempo de colheita da mandioca permite a obtenção de amidos nativos com propriedades de interesse comercial.

A adubação fosfata na cultura da mandioca permite se obter um amido modificado de forma natural.

O amido fosfatado tem maior valor de mercado o que proporciona aos produtores maiores lucros na venda de raízes de mandioca para indústrias de extração de amido.

Para indústrias de alimentos o uso de amido fosfatado modificado naturalmente e não o amido modificado quimicamente, que atualmente é o utilizado, proporciona um produto final natural que os consumidores em grande parte tem buscado a cada dia.

REFERÊNCIAS

CARMO, Ezequiel Lopes do. **Efeitos do teor de fósforo no solo e da adubação fosfatada nas propriedades funcionais de amidos de cultivares de batata**. 2014. 111 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Faculdade de Ciências Agrônômicas de Botucatu, 2014.

FAOSTAT – FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS STATISTICS. **Produção mundial de mandioca**. 2019. Disponível em: <<http://faostat3.fao.org/download/Q/QV/E>> Acesso em: 30 de maio de 2019.

FOCORURAL. Agronegócios: O PIB do agronegócio brasileiro. 2016. Disponível em: http://focorural.com/detalhes/n/n/8741/55/O_PIB_do_agro_brasileiro.html Acesso em: 30 de Maio de 2018.

JACOBSEN, H. B. *et al.* The degree of starch phosphorylation as influenced by phosphate deprivation of potato (*Solanum tuberosum* L.) plants. **American Journal of Potato Research**, v. 41, p. 109–116. 1998.

JANE, J. *et al.* 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.

LEONEL, M.; FERNANDES, A.M.; FRANCO, C.M.L. Culturas amiláceas: batata-doce, inhame, mandioca e mandioquinha-salsa. Botucatu: CERAT/UNESP, 2015. Cap.3, p.183-326.

LU, S., CHEN, J.J., CHEN, Y.K., LII, C.Y., LAI, P. AND CHEN, H.H. **Water mobility, rheological and textural properties of rice starch gel**. Journal of Cereal Science 53: 31-36, 2011.

MATTOS, P.L.P.; BEZERRA, V.S. **Cultivo de mandioca para o estado do Amapá**. 2003 Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mandioca/mandioca_amapa/adubacao.htm>. Acessado em: 23 de março de 2018.

NODA, T. *et al.* Starch phosphorus content in potato (*Solanum tuberosum* L.) cultivars and its effect on other starch properties. **Carbohydrate polymers**, v. 68, p. 793-796, 2007.

OTSUBO, A. A.; LORENZI, J. O. **Cultivo da Mandioca na Região Centro-Sul do Brasil**. Dourados: Embrapa Agropecuária Oeste. Campinas; Cruz das Almas: IAC; Embrapa Mandioca e Fruticultura, 2002. 116 p.

PIGATTO, G. A. S. ; PIGATTO, G. ; LOURENZANI, A. E. B. S. ; LOURENZANI, W. L. . Comercialização de mandioca no estado de São Paulo-Brasil: sistemas de produção e custos de transação. **Agroalimentaria** (Caracas) , v. 21, p. 153-173, 2015.

SOUZA, L. D.; SOUZA, L. S. Clima e solo. In: MATTOS, P. L. P.; GOMES, J. C.

(coord.). **O cultivo da mandioca**. Cruz das Almas: Embrapa Mandioca e Fruticultura, 2000. p.11-13. (Circular Técnica nº 37).