

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

**CARACTERÍSTICAS DE FÉCULAS DE TUBEROSAS E SUAS
RELAÇÕES COM RESISTÊNCIA DOS GÉIS SOB CONDIÇÕES DE
ESTRESSE APLICADA NA INDUSTRIALIZAÇÃO DE ALIMENTOS**

ÉRICA REGINA DAIUTO

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

BOTUCATU-SP
Junho – 2005

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

**CARACTERÍSTICAS DE FÉCULAS DE TUBEROSAS E SUAS
RELAÇÕES COM RESISTÊNCIA DOS GÉIS SOB CONDIÇÕES DE
ESTRESSE APLICADA NA INDUSTRIALIZAÇÃO DE ALIMENTOS**

ÉRICA REGINA DAIUTO

Orientadora: Prof. Dra. Marney Pascoli Cereda
Co-orientador: Dr. Olivier Vilpoux

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

BOTUCATU - SP
Junho – 2005

DEDICO,

À DEUS,

Aos meus pais

CLÓRIS DA SILVA CRUZ DAIUTO

MARIO ALBERTO DIONÍSIO DAIUTO

Pela dedicação, pela coragem e exemplos de vida.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por sua presença constante em todos momentos de minha vida.

À professora Marney Pascoli Cereda pela orientação, amizade e carinho.

Ao Olivier Vilpoux pela coorientação e amizade.

Ao Gustavo pelo carinho, paciência, apoio e companherismo estando ao meu lado nos momentos bons, mas principalmente nos mais tristes e difíceis durante o doutorado. A D.Leonor e Dr. Herculano pela amizade, conselhos e carinho.

Às minhas irmãs Priscila e Alessandra pelos laços familiares. Ao meu cunhado Adriano pelo respeito e aos meus sobrinhos Adriano (Juninho) e Gabriel que tanta alegria trazem.

Às amigas que me apoiaram nos momentos difíceis nesta fase de minha vida: Celina Maria Henrique, Cláudia Arruda, Daniela Barnabé, Andréa R. Paes, Lizandra, Glaucia Moreira e Vanessa Cassoni.

À Cargill Agrícola/ Uberlândia -MG, que forneceu amostras de féculas modificadas para esta pesquisa.

À Silvana Márquez Cargill Agrícola/ Uberlândia-MG que orientou no treinamento em aparelho viscosímetro Brookfield.

À técnica de laboratório Carlota Borrali dos Anjos, da ESALQ/USP, pela amizade e ajuda na análise de viscosidade no RVA.

Aos técnicos do Centro de Raízes e Amidos Tropicais (CERAT), para os técnicos de laboratório Luiz Henrique Urbano, Fábio Urbano, Áurea. Em especial aos técnicos Douglas e Sergio e Ana Eliza Bindlatte pela colaboração na realização das análises sob condições de estresses e coleta das amostras.

Ao Marlon M. Reis do departamento de Química / USP pelas instruções referentes a análise quimiométrica dos resultados e auxílio em algumas análises estatísticas.

Às funcionárias da Seção de Pós-Graduação da FCA/UNESP, Marilena, Marlene, Jaqueline e Kátia, pela simpatia e por toda consideração com que sempre me atenderam.

Aos funcionários do de Gestão e Tecnologia Agroindustrial, em especial Marcos, Mário e Nivaldo, por todos os serviços prestados e amizade.

A todas as pessoas que de alguma forma colaboraram para a conclusão deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE TABELAS.....	VIII
LISTA DE FIGURAS.....	X
RESUMO	XI
SUMMARY	XIII
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Características do amido	3
2.1.1 Tamanho dos grânulos de amido	3
2.1.2 Amilose e amilopectina	7
2.1.2.1 Estrutura Fina da Amilopectina	13
2.1.2.2 Estabelecimento dos grupos em função da estrutura fina das féculas.	17
2.1.3 Outros constituintes do amido: fósforo	19
2.1.4 Teor de Carboxilas	21
2.1.5 Propriedades de pasta	22
2.2 Propriedades de aplicação: características nas condições de estresse	26
2.3 Efeito das condições de processamento do alimento sobre o gel de amido	27
2.3.1 Efeito do calor	27
2.3.2 Efeito da acidez	31
2.3.3 Efeito do frio.....	32
2.4 Hipóteses para diferenças de resistência de amidos em condições de estresse	39
3 MATERIAL E MÉTODOS	42
3.1 Matérias-primas e origem.....	42
3.2 Extração das féculas	44
3.3 Características das féculas e amido	44
3.3.1 Tamanho dos grânulos.....	45

	Página
3.3.2 Teor de Fósforo	45
3.3.3 Teor de carboxilas.....	45
3.3.4 Viscosidade.....	46
3.4 Avaliação da resistência dos géis de féculas e amidos em condições de estresse	47
3.4.1 Preparo dos géis para as condições de estresse de esterilização, acidez, congelamento e congelamento/descongelamento.....	47
3.4.1.1 Armazenamento de géis sujeitos a estresse de acidez.....	47
3.4.1.2 Armazenamento de géis sujeitos a estresse de esterilização pelo calor.....	48
3.4.1.3 Armazenamento de géis sujeitos a estresse de congelamento e congelamento/descongelamento.....	50
3.4.2 Análises das características funcionais em condições de estresses estatística.....	51
3.4.2.1 Sinérese.....	51
3.4.2.2 Firmeza dos géis.....	52
3.4.2.3 Viscosidade.....	52
3.5 Análise dos dados ou estatística.....	52
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1 Caracterização dos amidos	54
4.1.1 Tamanho dos grânulos de amido	55
4.1.2 Amilose.....	60
4.1.2.1 Amilose aparente.....	60
4.1.3 Teor de Fósforo.....	66
4.1.4 Teor de Carboxila	68
4.1.5 Viscosidade.....	70
4.1.6 Relação entre as características avaliadas e conclusões.....	78
4.2 Estresses	81
4.2.1. Estresse de acidez.....	84
4.2.1.1 Sinérese.....	84

4.2.1.2 Firmeza.....	88
4.2.1.3 Viscosidade.....	91
4.2.2 Estresse de esterilização.....	94
4.2.2.1 Sinérese.....	94
4.2.2.2 Firmeza.....	97
4.2.2.3 Viscosidade.....	98
4.2.3 Estresse de congelamento e congelamento/descongelamento.....	100
4.2.3.1 Sinérese.....	101
4.2.3.2 Firmeza.....	101
4.2.3.3 Viscosidade.....	104
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	111
6 CONCLUSÕES.....	115
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	116
APÊNDICE.....	135

LISTA DE TABELAS

Tabela	Página
01. Variação da forma e diâmetro (μm) de grânulos de amido.....	4
02. Variação de forma, tamanho de grânulo e faixa de gelatinização em féculas de diferentes origens.....	7
03. Teor de amilose aparente de algumas fontes amiláceas.....	12
04. Valor médio (2 repetições) de variação da sinérese expressa percentagem de água perdida em relação ao ciclo de congelamento/descongelamento de géis de diversos amidos submetidos a estresse de congelamento/descongelamento.....	38
05. Grupos de féculas e amido em função do diâmetro maior em milimicras (μm) definidos pelos valores medianos de diâmetro maior das féculas e amido estudados.....	56
06. Grupos de féculas e amido definidos pelos valores médios do teor de amilose aparente (por cento de amido).....	60
07. Grupos de féculas e amido definidos pelos valores médios do teor de fósforo.....	66
08. Grupos de féculas e amido definidos pelos valores médios do teor de carboxila.....	69
09. Parâmetros de viscosidade (RVA) medidos para féculas e amido e grupos formados definidos pelos valores médios.....	72
10. Correlação entre as características estudadas.....	80
11. Classificação em grupos conforme valores médios de percentagem de liberação de líquido, em géis de amido submetidos ao tratamento de acidez e armazenamento em temperatura ambiente e sob refrigeração.....	86

12.	Grupos obtidos dos valores médios de porcentagem de redução de firmeza de géis de amido submetidos ao tratamento de acidez.....	89
13.	Grupos obtidos pelas médias de viscosidade (cP) de géis de amido em pH natural e submetidos ao tratamento de acidez e armazenamento sob em temperatura ambiente e refrigerada.....	93
14.	Grupos obtidos dos valores médios de porcentagem de liberação de líquido, em géis de amido submetidos ao tratamento de esterilização com pH natural e 3,5 e armazenados sob temperatura ambiente e refrigerada.....	95
15.	Grupos obtidos dos valores médios de porcentagem de caimento de géis de amido submetidos ao tratamento de esterilização com pH natural e 3,5 e armazenados sob temperatura ambiente e refrigerada.....	97
16.	Grupos obtidos dos valores médios de viscosidade cP de géis de amido submetidos ao tratamento de esterilização com pH natural e 3,5 e armazenados sob temperatura ambiente e refrigerada	98
17.	Grupos obtidos de valores médios de sinérese de géis de amido submetidos ao tratamento de congelamento e congelamento/descongelamento sob pH natural e 3,5.....	102
18.	Grupos obtidos de valores médios de porcentagem de redução de firmeza de géis de amido submetidos ao tratamento de congelamento e congelamento/descongelamento sob pH natural e 3,5.....	104
19.	Grupos obtidos conforme valores médios viscosidade cP de géis de amido submetidos ao tratamento de congelamento e congelamento/descongelamento sob pH natural e 3,5.....	106

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
01.	Representação planar da unidade básica da α -D-glucose que compõe a molécula de amido.....	8
02.	Representação esquemática dos polímeros amilose (a) e amilopectina (b).....	9
03.	Representação esquemática do modelo “cluster” de uma molécula de amilopectina.....	10
04.	Fluxograma da metodologia de análise de géis de amidos e féculas de condição de estresse de resistência à acidez e armazenamento refrigerado.....	48
05.	Fluxograma da metodologia de análise de géis de amidos e féculas de condição de estresse de resistência à acidez e armazenamento refrigerado.....	49
06.	Fluxograma da metodologia de análise de géis de amidos e féculas em condição de estresse de resistência ao congelamento e congelamento/descongelamento.....	51
07.	Gráfico demonstrando correlação da mediana dos diâmetros maior, menor e área.....	56
08.	Análise de componentes principais dos parâmetros RVA.....	71
09.	Resumo dos grupos formados pelas características do amido.....	79
10.	Efeito do tempo no comportamento dos géis e amido avaliados sob condições de estresse para análise de sinérese, firmeza e viscosidade...	82
11.	Efeito do pH no comportamento dos géis e amido avaliados sob condições de estresse para análise de sinérese, firmeza e viscosidade...	83

RESUMO

Parâmetros da estrutura fina do amido tais como cadeia lateral de amilopectina, tamanho dos grânulos de amido, viscosidade, teor de amilose aparente, de fósforo e de carboxila foram investigados na tentativa de elucidar o comportamento dos seus géis em condições de estresse. Sete variedades de mandioca, duas de batata doce e uma de ahipa, açafrão, araruta, biri, gengibre, inhame, mandioquinha-salsa, taro, taioba e zedoária foram avaliadas. O comportamento dos géis destas féculas foi comparado com o do amido de milho comercial e duas féculas de mandioca comerciais modificadas e recomendadas para condições específicas de esterilização e congelamento. Os géis a 5% (p/v) foram submetidos a condições estressantes de acidez (pH 3,5), esterilização a 121°C/20 minutos e um ciclo de congelamento/descongelamento e avaliados após 24 e 72 horas do preparo dos géis. As féculas dos géis submetidos a estresses de acidez e esterilização, foram armazenadas sob refrigeração (4°C) e temperatura ambiente (28°C). A condição de armazenamento para o stress de congelamento e um ciclo de congelamento/descongelamento foi à -20 °C. O efeito dos estresses sobre os géis foi medido pela intensidade da sinérese, firmeza e viscosidade. A formação de grupos semelhantes foi considerada como sendo explicativa da característica

avaliada. Não foi possível estabelecer grupos que se corresponderem para tamanho de grânulos, teor de fósforo, carboxilas e amilose aparente. Comparando os grupos de comprimento de cadeia de amilopectina da literatura também não foram observadas semelhanças com os grupos de características avaliados e com o comportamento dos géis. O tamanho de grânulos, teor de amilose aparente, fósforo, carboxila e viscosidade RVA isoladamente não puderam explicar as respostas dos géis às condições de estresse estudadas na presente pesquisa, sugerindo que nem sempre só um parâmetro é responsável por um comportamento e que outros fatores deverão ser encontrados para explicá-lo. As féculas modificadas comerciais utilizadas para comparação apresentaram performance igual ou inferior às féculas nativas avaliadas para os estresses.

Palavras-chave: amido nativo, propriedades, estrutura fina, acidez, esterilização, congelamento-descongelamento

CARACTERÍSTICAS DE FÉCULAS DE TUBEROSAS E SUAS RELAÇÕES COM
RESISTÊNCIA DOS GÉIS SOB CONDIÇÕES DE ESTRESSE APLICADA NA
INDUSTRIALIZAÇÃO DE ALIMENTOS

Botucatu, 2005. 164p. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) – Faculdade de
Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”

Author: ÉRICA REGINA DAIUTO

Adviser: MARNEY PASCOLI CEREDA

Co-adviser: OLIVIER FRANÇOIS VILPOUX

SUMMARY

Parameters of the starch fine structure as amilopectin lateral chain, size of the starch granules, viscosity, content of apparent amylose, phosphorus and of carboxyl were investigated trying to elucidate the behavior of starchy gels in stress conditions. Seven varieties of cassava starches, two of sweet potato and one of ahipa, saffron, arrowroot, canna, ginger, yam, peruvian carrot, taro, tania and zedoaria were evaluated. The behavior of these starchy gels was compared with commercial corn starch and two with commercial modified cassava starches recommended for specific conditions of sterilization and freezing. The gels at

5% (d.w/v) were submitted to stress conditions of acidity (pH 3,5), sterilization at 121°C/20 minutes and to one freezing thaw cycle and evaluated at 24 and 72 hours after the preparation of the gels. Starchy gels were submitted to stress of acidity and to sterilization and after that the storage under refrigeration (4°C) and room temperature (28 °C). Storage condition for freezing and freezing thaw cycle stress was at -20°C. The effect of the stress on the gels was measured by the intensity of the syneresis, firmness and viscosity. The formation of similar groups was considered as being explanatory of the evaluated characteristic. It was not possible to establish groups that would correspond to granules size, content of phosphorus, carboxyl and apparent amylase. Comparing the groups of length of chain of amilopectin of the literature similarities with the evaluated groups with the behavior of the gels were also not observed. The granules size, content of apparent amylose, phosphorus, carboxyl and viscosity RVA separately could not explain the answers of the gels to the stress conditions studied in the present researches, suggesting that not always one parameter is only responsible for a behavior and that other factors should be found to explain it. The commercial modified starches used for comparison presented the same performance or an inferior on to the native starches evaluated for stress.

Key-words: native starch, properties, fine structure, acidity, sterilization, freeze-thaw stability

1 INTRODUÇÃO

O amido é importante ingrediente da indústria de alimentos devido a suas propriedades funcionais tais como viscosidade, inchamento, absorção de água, formação de gel com água quente, transparência, neutralidade de sabor e odor, etc. Essas propriedades funcionais são influenciadas por suas propriedades tecnológica, determinadas pela capacidade de complexação com iodo, massa molar, volume das estruturas helicoidais, densidade de empacotamento das hélices de glucanas e propriedades reológicas. Por sua vez estas, estabelecem suas propriedades de aplicação, definidas pelo tipo de estresses a que são submetidos durante o preparo do alimento: esterilização pelo calor, armazenamento sob frio (refrigeração e congelamento), agitação e mistura (corte) re-aquecimento, etc.

Há grande interesse na utilização de amido nas indústrias alimentícias, por ser uma fonte renovável, biodegradável e versátil. Entretanto as propriedades de produtos preparados à base de amido são fortemente dependentes das técnicas usadas, particularmente da temperatura e parâmetros de processamento como taxa de cisalhamento energia introduzida.

Os amidos puros quando adicionados aos alimentos influenciam fortemente a textura e a consistência. Conferem características próprias e desejáveis do amido

ao produto, tais como ausência de cor, de impureza e fibras, assim como propriedades de gel (corpo). Os fatores que influem na escolha dos amidos pelas empresas são a resistência dos géis e pastas à deformação mecânica, a estabilidade durante o armazenamento sob baixas temperaturas ou temperatura ambiente e opacidade das pastas e géis.

Para contornar as dificuldades das empresas foram desenvolvidas plantas de cereais modificados geneticamente para apresentar amidos com quantidades limites de amilose e amilopectina, mas de forma geral há mais interesse do consumidor por amidos naturais.

Durante muito tempo, apenas amidos provenientes de umas poucas espécies foram estudados para essas propriedades, aqueles considerados como comerciais nas suas formas naturais e modificadas: milho, trigo, batata, mandioca e arroz.

Mais recentemente tem-se valorizado amidos de outras fontes botânicas e a busca por novos amidos naturais com propriedades de modificados. Algumas fontes alternativas de amido com potencial de uso na indústria de alimentos deverão ser melhores exploradas. Além de tuberosas como a araruta, açafrão, ahipa, batata doce, biri, gengibre, inhame, taro, mandioquinha-salsa, taioba e zedoária existem diferentes cultivares de mandioca e batata doce com diversidade genética. Apesar de existirem bancos de germoplasma, é importante a caracterização e avaliação físico-química para que possam ser estabelecidos seus usos e aplicações.

Para selecionar esses novos naturais é importante definir os fatores que influenciam suas propriedades funcionais, tecnológicas e de aplicação. A literatura fornece uma série de informações sobre os fatores que influenciam as propriedades funcionais, mas é menos freqüente quando se trata dos que influem sobre as propriedades de aplicação.

O objetivo da pesquisa foi avaliar possível influência de alguns parâmetros da estrutura fina do amido tais como tamanho de cadeia lateral de amilopectina, teor de fósforo, tamanho dos grânulos de amido, viscosidade RVA, teor carboxila e amilose aparente no comportamento de seus géis em condições de estresse, conforme adaptados às etapas de processamento a que os alimentos são submetidos na indústria alimentícia e/ou a orientação que é dada aos consumidores.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Características do amido

As propriedades do amido são resultado de características tais como tamanho dos grânulos, teores de amilose e amilopectina e tipo de cadeia destes polímeros. Dependem também de outros constituintes que estão presentes no amido como o fósforo ou de resíduos da extração. Bastante relatadas na literatura estas características influem sobre os géis elaborados com esse amido.

2.1.1 Tamanho dos grânulos de amido

O tamanho dos grânulos de amido está compreendido entre 1 a 100 μm (EVANS; HAISMAN, 1979). Tamanho e forma dos grânulos variam com a espécie, enquanto que a distribuição de tamanho varia com o estágio de desenvolvimento da planta e forma de tuberização (Tabela 01).

Tabela 01. Variação da forma e diâmetro (μm) de grânulos de amido.

Nome científico	Forma	Diâmetro (μm)	
		Maior	Menor
<i>Arracacia xanthorrhiza</i>	Elipsóide, truncados	10	8
<i>Artocarpus atlofis</i>	Esférica	7	6
<i>Canna indica</i>	Elipsóide	45	25
<i>Colocasia esculenta</i>	Poliédrica	5	4
<i>Dioscorea alata</i>	Elipsóide, ovóide	18	13
<i>Ipomoea batatas</i>	Esférica	15	12
<i>Manihot esculenta</i>	Esférica-semiesférica	12	11
<i>Maranta arundinacea</i>	Elipsóide	10	7
<i>Mauribia sp</i>	Esférica	13	11
<i>Musa paradisiaca</i>	Elipsóide	20	12
<i>Musa sapientum</i>	Elipsóide	16	12
<i>Oryza sativa</i>	Poliédrica	6	6
<i>Oxalis tuberosus</i>	Elipsóide	34	19
<i>Pachyrhizus erosus</i>	Poliédrica	8	6
<i>Solanum tuberosum</i>	Elipsóide	31	23
<i>Sorghum vulgare</i>	Poliédrica	15	14
<i>Triticum aestivum</i>	Lenticular	19	13
<i>Tropaeolum tuberosum</i>	Elipsóide	12	10
<i>Ullucus tuberosus</i>	Elipsóide	12	9
<i>Xanthosoma sagittifolium</i>	Esférica, poliédrica	12	10
<i>Zea mays</i>	Poliédrica	15	12
<i>Zea mays</i> (Amilo) (*)	Elipsóide	8	6

Legenda: (*): modificado por via genética da planta.

Fonte: Hurtado(1997)

Em mandioca o diâmetro do grânulo de amido varia em função do próprio desenvolvimento da raiz de reserva, variação essa pouco relatada na literatura (DAIUTO, 2000). O uso de um sistema de dissecação específico elucidou o efeito do desenvolvimento da raiz e seu reflexo no tamanho do grânulo em tecidos da raiz de mandioca. O modelo de estudo foi baseado na metodologia descrita por Cabral, Carvalho e Schaal et al. (2000) com amostras de corte transversal de 5 camadas, no total (amostra composta) representam o tecido da raiz de mandioca. Cada camada representa um tecido: a periderme (1), cambio vascular, incluindo o floema secundário (2), xilema secundário com células

parenquimáticas em diferenciação (3), xilema secundário com células parenquimáticas completamente diferenciadas para acúmulo de amido (4) e finalmente o xilema primário (camada interna do cilindro central) (5).

Daiuto (2000) usou essa metodologia como parte do estudo da evolução do tamanho dos grânulos nas camadas 3, 4, 5 e amostra composta pelas três. A autora observou por microscopia eletrônica de varredura (SEM), uma população desuniforme quanto ao tamanho, em todas amostras, com grânulos de amido pequenos e grandes, no entanto, houve uma tendência de aumento no diâmetro dos grânulos da camada 3 a 5. Para verificar a variação do tamanho dos grânulos de amido foi feita a análise dos diâmetros por equipamento analisador de partículas da Malvern Instrument. Esta análise confirmou a distribuição de grânulos em que ocorre aumento do tamanho dos mesmos da camada 3 em direção a 5, para ambas cultivares. De maneira geral os grânulos de amido da cultivar Mico apresentam diâmetros inferiores àqueles encontrados para Branca de Santa Catarina confirmando os resultados obtidos por Sarmento (1997) para estas cultivares.

Noda, Takata e Nagata (1992) estudaram o tamanho de grânulos de amido de duas variedades de batata doce extraídos de diferentes zonas de tecido da raiz. Para o estudo foi utilizado sistema de análise de imagem (Excel-II, Nippon Avionics Co.) conectado a microscópio ótico (Microphot-FXA, Nikon Co.). O tamanho dos grânulos de amido variou de 2-40 μm , sendo observado curvas de distribuição semelhantes para as duas variedades, não ocorrendo diferenças significativas entre as camadas. Esta observação evidencia que a forma de tuberização da raiz é um fator influente na distribuição de tamanho, ou seja, raízes onde o processo de tuberização envolve câmbio central e periférico a tendência é de uma distribuição de tamanho mais homogênea.

Outro parâmetro importante é a regularidade na forma, ou seja, diferença entre diâmetros maior e menor, que indica regularidade do tamanho. Também é desejável baixa variabilidade das medidas, que é característica de amido adequado para uso em papéis químicos, como os usados para cópias e fax (SANTIN, 2000).

O tamanho do grânulo de amido é importante em diversas aplicações. Influencia a superfície de reação e interfere na velocidade de decantação durante os processos industriais. Grânulos com diâmetro homogêneo influem na biodegradabilidade dos amidos contidos em plásticos enquanto que grânulos de amido tamanho grande têm sido evitados em

produtos comestíveis como molhos e sobremesas lácteas que exigem uma sensação de maciez na boca (VAN der KAMP et al., 1997).

O tamanho e a forma de grânulos de amido estão entre os fatores importantes para estabelecer os usos potenciais dos amidos. Grânulos pequenos (2,0 μm), por exemplo, podem ser usados como substitutos de gordura devido ao tamanho ser semelhante ao dos micélios de lipídeos (CEREDA; VILPOUX, 2003).

Por estar ligada ao desenvolvimento da planta, a estrutura do amido está também intimamente relacionada às condições agrônômicas do local em que se dá o cultivo. Alterações de clima, como temperatura e chuvas, podem influir na formação do grânulo e na deposição do amido. Esses fatores por sua vez podem influir sobre o tamanho e formato do grânulo de amido.

Existem muitos relatos de literatura sobre as dimensões dos grânulos de amido. A maioria das informações é falha na descrição da origem da matéria-prima, da metodologia e forma de preparo das amostras. Muitos relatos de literatura usam apenas os nomes vulgares das plantas de origem, o que torna difícil a identificação da origem dos amidos. Estes fatos reduzem a possibilidade de comparação entre os dados obtidos. Outra dificuldade encontrada para comparar as informações da literatura é o fato de que autores usam diferentes metodologias, preparam de forma diferente as amostras e usam diferentes padrões de medidas.

As informações sobre o tamanho de grânulos de amido disponíveis na literatura podem ser bem aproveitadas para estabelecer a variabilidade do tamanho dos grânulos. Embora recentemente se questione a falta de uma terceira dimensão, a maioria da literatura cita o diâmetro maior e menor para caracterizar o amido (DAIUTO et al., 2005).

A correlação entre a forma, tamanho e distribuição de tamanho de grânulos de amido com propriedades funcionais e reológicas tem sido objeto de estudos (KNUTSON et al., 1982; NODA; TAKATA; NAGATA, 1992; MADSEN; CHRISTENSEN, 1996; SRIROTH et al., 1999). A Tabela 02 resume dados da literatura.

Tabela 02. Variação de tamanho de grânulo e faixa de gelatinização em féculas de diferentes origens.

Espécie	Tipo	Diâmetro (µm)	Faixa de gelatinização (°C)
<i>Xanthosoma sagittifolium</i> L	Tubérculo	6-24	47-55
<i>Colocasia esculenta</i> L	Tubérculo	1,6-6	46-61
<i>Dioscorea hispida</i>	Tubérculo	12,4-4	46-59
<i>Amorphophalus campanulatus</i>	Tubérculo	8-22	39-50
<i>Pachyrizus erosus</i> L.	Raiz	6-20	48-60
<i>Discorea esculenta</i> L	Tubérculo	2-6	58-73
<i>Discorea alata</i> L.	Tubérculo	18-48	41-49

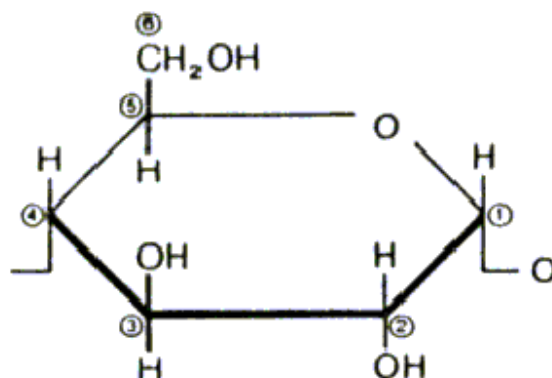
Fonte: Deang e Rosário (1993)

Os amidos nativos de maior tamanho de grânulo tendem a inchar a temperaturas menores. Por exemplo, o amido de milho gelifica e incha no intervalo de 62 a 72 °C, mas de forma lenta. Em contraste o amido de batata, com tamanho de grânulo superior ao de milho, geleifica a temperaturas inferiores e seu inchamento é mais rápido (KOKINI; KOKINI, LAI; CHEDID, 1992). Estudos determinam que as propriedades térmicas de amidos estão estreitamente relacionadas com o tamanho e a distribuição de tamanho dos grânulos de amido (MADSEN; CHRISTENSEN, 1996). Campbell et al. (1996) observaram correlação positiva de alta significância entre o tamanho dos grânulos e as propriedades térmicas (DSC) de amido de 35 variedades de milho, tanto em cultivos em regiões tropicais como subtropicais.

2.1.2 Amilose e amilopectina

O amido isolado dos vegetais é composto essencialmente por polímeros de α -D-glucose (Figura 01), mas também pode apresentar componentes residuais provenientes do material do interior dos amiloplastos onde os grânulos são formados, da membrana limitante dos amiloplastos e do material depositado sobre a superfície dos grânulos durante a desintegração do tecido ou pelos procedimentos de extração. Alguns desses

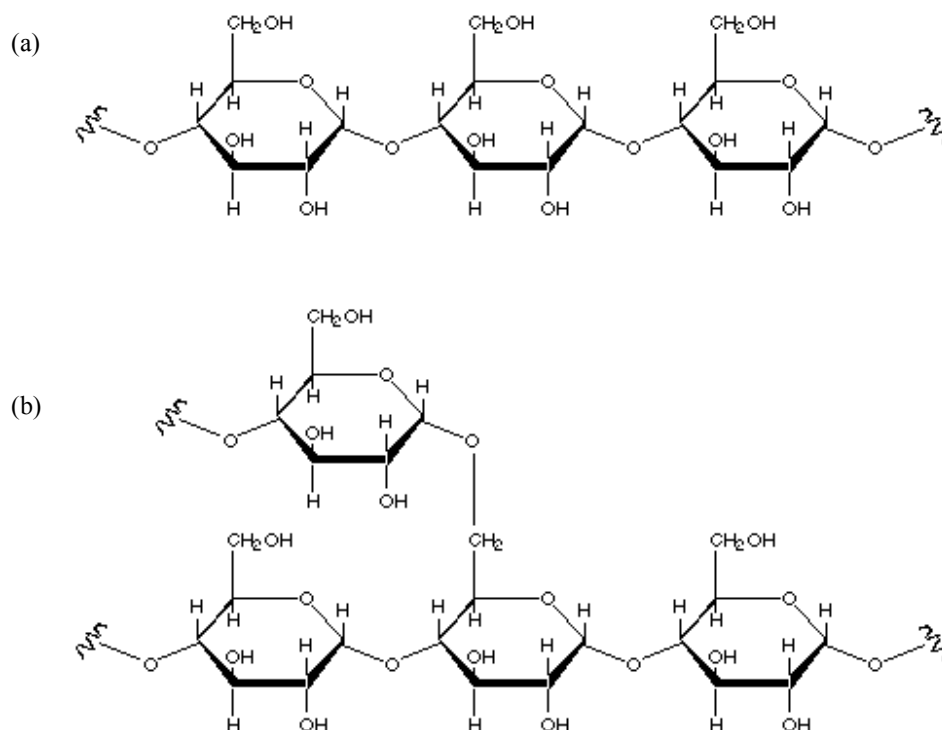
materiais desempenham papel importante em muitas aplicações do amido (GALLIARD; BOWLER,1987).



Fonte: Swinkels (1985)

Figura 01. Representação planar da unidade básica da α -D-glucose que compõe a molécula de amido.

O amido é formado principalmente por dois polímeros, a amilose e amilopectina (Figura 02). A funcionalidade do amido assim como sua organização física na estrutura granular tem sido atribuída grandemente a estes dois polímeros (BILIADERIS, 1991). A amilopectina é um polímero de alto peso molecular, composta de 5 a 50 x 10⁷ unidades de glicose, ramificada, onde as cadeias de D-glucana α (1,4) são conectadas por ligações α (1,6). A amilose, de menor peso molecular, apresenta de 1,5 x 10⁵ a 10⁶ unidades de glicose, onde predominam as ligações D-glucana α (1,4) com número baixo de ramificações (FONTAINE et al.,1993) o que lhe confere distribuição predominantemente linear (MANNERS, 1985; BILIADERIS, 1991; BALL et al.,1996). O tamanho médio da cadeia de amilose é de 10²-10³ unidades de glicose e da amilopectina de aproximadamente 20-25 unidades de glicose (MANNERS, 1985; BILIADERIS, 1991).

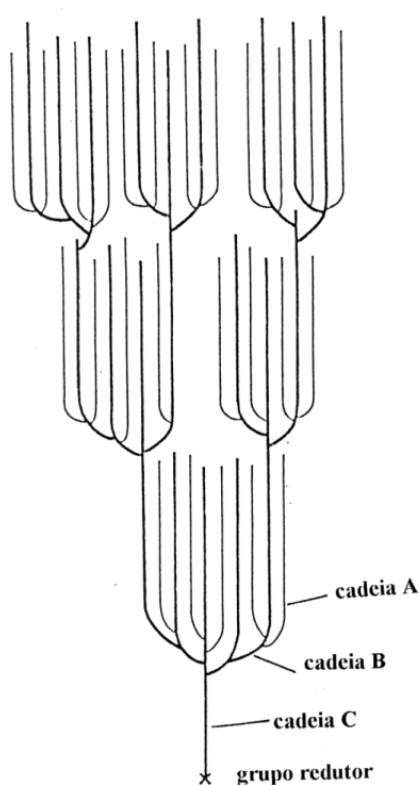


Fonte: www.telecable.es/.../industria/amilopectina.gif

Figura 02. Representação esquemática dos polímeros amilose (a) e amilopectina (b)

Peat et al. (1956, apud MANNERS, 1985) explicam os vários modelos que representam a amilopectina com três tipos de cadeia (Figura 03). A molécula de amilopectina consiste de uma cadeia principal, denominada C, que carrega o grupo redutor da molécula e numerosas cadeias ramificadas denominadas A e B. As cadeias A são conectadas às cadeias B ou C por ligações $\alpha(1,6)$, mas não carregam qualquer ramificação. As cadeias B são aquelas conectadas às outras cadeias por ligações $\alpha(1,6)$ e possuem uma ou mais cadeias A ou B ligadas a ela através de ligações $\alpha(1,6)$.

Curá et al. (1995) estudaram os pontos de ramificação das moléculas que formam o amido de milho e confirmaram que a amilose desta fonte botânica não é totalmente linear, apresentando pequena porção de ramificações e ligações glicosídicas $\alpha(1,6)$.



Fonte: Eliasson et al., 1987

Figura 03. Representação esquemática do modelo "cluster" de uma molécula de amilopectina

Alguns autores têm relatado a presença de um terceiro componente do amido, mas são relatos conflitantes. O material tem sido descrito como amilose ou amilopectina anômalos. É possível que em alguns amidos, este material tenha-se originado do fracionamento inicial de uma dispersão de amido não bem sucedida. A localização desta fração intermediária dentro do grânulo e o mecanismo detalhado de sua biossíntese não são conhecidos. Quimicamente esse componente contém os mesmos tipos de ligações glicosídicas

que a amilose e a amilopectina e provavelmente originam-se de algumas variações na atividade normal da sintetase do amido e Q-enzima (MANNERS, 1985).

Genericamente pode-se considerar que o amido apresenta uma larga faixa de valores da relação amilose/amilopectina, que diferem em suas proporções relativas e em seus graus de ramificação. A amilopectina em presença de iodo proporciona coloração avermelhada e é estável em soluções aquosas diluídas (BILIADERIS, 1991).

Mutantes naturais que não possuem a enzima responsável pela síntese de amilose existem em plantas como milho, arroz, sorgo e cevada, e são conhecidos como cerosos (HERMANSSON; SVEGMARK, 1996).

Como resultado do diferente peso molecular e comprimento da cadeia de amilose e amilopectina, ocorrem nos amidos de diferentes fontes botânicas diferenças no tamanho e tipo molecular (MANNERS, 1985). Essa diferença pode ser constatada em grânulos de amido de diferentes fontes botânicas (SWINKELS, 1985).

Em função destas novas descobertas sobre a estrutura da amilose e amilopectina, muitos autores recentemente têm preferido usar a expressão cadeias de glucanas, e especificar a quantidade de ramificações e porcentagem de cadeias curtas e longas.

O teor de amilose é comumente medido por métodos que envolvem a reação com iodo, entre os quais potenciométricos, amperométricos, ou espectofotométricos, pela medida da absorbância do complexo amido-iodo (*blue value*). Esses métodos baseiam-se na capacidade que a estrutura helicoidal da amilose tem de formar complexos de inclusão com iodo, resultando em uma coloração azul característica, pela absorção máxima no comprimento de onda de 620 nm. Quanto maior a afinidade por iodo, maior será o teor de amilose do amido (THOMAS; ATWEL, 1999).

Se o teor de amilose pode ser determinado por diversas metodologias, nenhuma delas é aceita como ideal e há variações nos dados da literatura o que comprova falta de uma técnica confiável para a quantificação (PERONI, 2003). O teor de amilose de amidos reportados na maioria dos trabalhos geralmente se refere ao teor de amilose aparente. Isto ocorre porque as cadeias ramificadas externas de amilopectinas quando muito longas podem interagir com iodo, superestimando o teor de amilose quando este é determinado por titulação iodométrica (KASEMSUWAN et al., 1995; JANE et al. 1999; apud PERONI, 2003). Segundo Peroni (2003), para estabelecer o teor real de amilose no amido é necessário levar em conta a

afinidade da amilopectina pelo iodo. Já alguns autores se referem ao teor de amilose aparente como sendo aquele obtido de amidos que não foram previamente desengordurados (MORRISON, 1995).

O teor de amilose aparente no amido de algumas fontes é resumido na Tabela 03.

Tabela 03. Teor de amilose aparente de algumas fontes amiláceas

Fonte amido	Teor de amilose aparente (%)
Açafrão	45,1 (1)
Araruta	21,9 (1); 23,9 (5)
Batata-doce	25,6 (1); 16,0-27,0(4)
Biri	33,7 (1) 24,0-30,0 (4)
Gengibre	28,2 (1); 22,2 (7)
Inhame	35,0 (1); 30,0 (3)
Mandioca	18,6-23,6 (3)
Mandioquinha-salsa	21,3 (1); 20 (8)
Oca	29 (2)
Taro	10,2 (1); 9,0-17,0 (6)

(1)Peroni (2003); (2) Villacrés e Espín (1996); (3) Hoover (2001); (4) Moorthy (2001); (5)Leonel et al. (2001); (6) Gallant et al. (1982); (7) Reyes et al. (1982); (8) Gonzáles e Carrasco (2001)

De acordo com resultados obtidos por Villacrés e Espín (1996) o amido de oca (*Oxalis tuberosa*) apresentou o mais alto valor de amilose (29%) o qual influirá seu comportamento viscosográfico e sua digestibilidade. A julgar pelo conteúdo de amilose, seria possível prever que o amido de oca, seria de digestão lenta, enquanto que o amido de mandioquinha-salsa, com menor conteúdo de amilose (20%) seria de alta e fácil digestão.

À medida que a planta produz moléculas dos polímeros, estes se depositam em camadas sucessivas ao redor de um ponto central, o hilo, para formar um grânulo compacto. Moléculas vizinhas de amilose e ramificações exteriores da amilopectina podem associar-se por pontes de hidrogênio de modo paralelo e constituir áreas cristalinas, conhecidas com o nome de micelas. As micelas mantêm a estrutura do grânulo e permitem o

inchamento em água quente sem uma ruptura completa dos grânulos de amido da solução (LINDEN; LORIRENT, 1997). Segundo os mesmos autores, a estrutura cristalina das micelas influencia na reflectância da luz que incide sobre o grânulo de amido.

Grânulos de amido apresentam estruturas cristalinas, que proporcionam padrões específicos de difração de raio-X, sendo classificados como do tipo A, B ou C (KATZ; VAN ITALLIE, 1930 apud ROSENTHAL et al., 1974). A forma polimórfica do tipo C é considerada uma mistura das do tipo A e B. O tipo C pode ainda ser classificado como Ca, Cb e Cc de acordo com sua proximidade com as estruturas típicas do tipo A ou B (ROSENTHAL et al., 1974).

Amidos de cereais e suas variedades cerosas, geralmente apresentam padrão de difração de raio-X característico do tipo A. Amidos de batata e variedades de cereais com teor elevado de amilose (maior que 40-45%) mostram padrão do tipo B e amidos de leguminosas e tuberosas, do tipo C (ROSENTHAL et al., 1974).

O grau de cristalinidade relativa de uma amostra desconhecida pode ser determinada com base na separação e integração das áreas cristalinas e amorfas sob os picos de difração de raio-X. O zero de cristalinidade é definido como amostra totalmente amorfa, enquanto o 100% de cristalinidade relativa é atribuído a amostra com máxima ordem. O índice de cristalinidade relativa é útil quando se requer uma indicação da diminuição ou aumento da ordem molecular dos grânulos (BLANSHARD, 1987).

A média do comprimento das ramificações está altamente correlacionada com a cristalinidade observada em grânulos de amido nativo. Amidos do tipo B apresentam cadeias ramificadas mais longas do que amidos do tipo A, que mostram cadeias ramificadas mais curtas (HIZUKURI, 1985; HANASHIRO et al., 1996).

2.1.2.1 Estrutura Fina da Amilopectina

A estimativa da distribuição do comprimento de cadeias ramificadas da amilopectina é um dos parâmetros mais importantes para a caracterização da estrutura desta macromolécula e para a compreensão da relação entre estrutura química e as propriedades funcionais do amido (PERONI, 2003).

A relação entre as propriedades funcionais e características estruturais de amidos através da reconstituição dos amidos da amilose e da amilopectina de diferentes fontes botânicas foi estudada por Jane e Chen (1992). Os estudos mostraram que o comprimento da cadeia da amilopectina afetou fortemente as propriedades de pasta, como a viscosidade, força do gel e transmissão da luz. A amilopectina de cadeia longa e amilose de tamanho intermediário, contribuíram para o grande efeito sinérgico na viscosidade. Na retrogradação da amilopectina, a fração de amilose teve efeito sinérgico, entretanto, a sua influência exata no amido permanece incerta.

As plantas modificadas geneticamente para sintetizarem valores extremos de amilose e amilopectina são importantes na elucidação da estrutura do amido. McPherson e Jane (1999) mostraram que a titulação com iodo de amido nativo de fécula de batata apresenta maior teor de amilose aparente (37,8%) que amido de batata ceroso (19,2%), mas também maior que fécula de batata doce (33,1%) e de inhame (29,2%). O cálculo da quantidade de iodo absorvido pela amilopectina permite fazer uma correção. Depois da subtração da amilopectina calculada por afinidade de iodo para aqueles amidos, o valor de amilose absoluta para fécula de batata normal foi de 18,3 % e 0% para fécula de batata ceroso. Para fécula de batata-doce o teor foi corrigido para 22,8%, para fécula de inhame foi de 17,7%. A distribuição de tamanho molecular dos amidos, determinada por cromatografia de permeação em gel, confirmou que amido de batata ceroso não possui amilose. As proporções de amilose e amilopectina, calculadas pelo total de carboidratos em cada pico, arbitrariamente cortada no ponto mínimo de ambos, *blue value* e carboidratos totais, apontaram 27,3% para a fração de amilose em amido de batata normal, 25% para inhame e de 21,1% para batata-doce. As diferenças entre os teores de amilose absoluta obtido por titulação com iodo podem ser atribuídas a amilopectina de menor peso molecular. A distribuição do peso molecular mostrou que fécula de batata normal tem amilose de peso molecular mais alto que féculas de inhame e batata doce. As razões estabelecidas entre *blue value* e intensidade de pico de carboidratos totais, mostrou que amilopectina de fécula de batata normal e ceroso desenvolveram menor intensidade de cor azul que amilopectinas de fécula de batata doce e inhame, o que pode ser atribuído a interferência de monoéster-fosfato.

Para os mesmos autores, a distribuição normalizada de comprimentos de cadeias ramificadas de amilopectinas desramificadas apresentou um pico bimodal de

distribuição, onde o primeiro pico tinha comprimento de cadeia de grau de polimerização (GP) 14 para féculas de batata normal e ceroso e GP 13 para féculas inhame e batata doce, enquanto no segundo pico o comprimento da cadeia variou GP 48 a 52, para todas féculas analisadas. Entre as quatro féculas, a de batata normal apresentou maior média de comprimento de cadeia de GP 28,6. Fécula de batata-doce apresentou uma média de comprimento de cadeia de 26,3% enquanto que para féculas de inhame e batata ceroso, a média foi de 25,8%. A amilopectina da fécula de inhame e batata-doce apresentou proporções superiores (19,1 e 17,1% respectivamente) de cadeias ramificadas curtas (GP 6-12) em comparação à amilopectina de fécula de batata normal e ceroso (GP 13,1 e 14,8). Amilopectina de amido de batata normal apresentou grande proporção (28,5%) de ramificações longas ($GP \geq 37$) do que a de batata ceroso (22,4%), inhame (21,8%) e batata-doce (23,4%). Todas as quatro fontes de fécula apresentaram um máximo de cadeias longas detectadas em GP 85 (McPHERSON; JANE, 1999).

Wang e White (1994) isolaram amido de três tipos de aveia, com conteúdos de lipídio de 6,2, 8,0 e 11,2%. Esses amidos foram fracionados em amilose, amilopectina e material intermediário. A distribuição dos comprimentos de cadeia da amilopectina apontou diferenças nos tipos de amido de aveia, com diminuição do grau de ramificações múltiplas da amilopectina, acompanhando aumento do conteúdo de lipídios e amilose nos amidos. As estruturas e propriedades do material intermediário sugerem que este contém menor número de moléculas altamente ramificadas que a amilopectina.

Jane et al. (1999) estabeleceram as estruturas e propriedades de amidos isolados de diferentes fontes botânicas. Teores de amilose aparente e real foram determinados pela medida da afinidade com iodo de amostras purificadas e desengorduradas de amidos e amilopectina. O teor de amilose real da maioria dos amidos avaliados foi menor que seus valores de amilose aparente. Esta diferença foi correlacionada com o número de cadeias ramificadas de amilopectina muito longas. A distribuição do comprimento das cadeias ramificadas de amilopectinas foi analisada quantitativamente usando sistema de cromatografia de troca iônica de alta performance, equipado com um reator enzimático de pós-coluna e um detector de pulso amperométrico. O estudo da estrutura das amilopectinas mostrou que cada amido tinha um perfil diferente de distribuição de comprimento das cadeias ramificadas. O tamanho médio de grau de polimerização (GP) do comprimento das cadeias ramificadas de

amilopectina variou de 18,8 para arroz ceroso a 30,7 para amido de milho de elevado teor de amilose. Comparada aos amidos com padrão A de difração de Raios-X, os amidos de padrão B tinham cadeias mais longas. Um patamar de GP 18 a 21 (comprimento de cadeia de 6,3 a 7,4 nm) foi encontrado em muitos amidos. O comprimento de cadeia de 6,3 a 7,4 nm foi próximo do comprimento da região cristalina da amilopectina. Amidos que apresentaram baixa temperatura de gelificação também apresentaram comprimento das cadeias ramificadas de amilopectina de tamanho médio com grande proporção de cadeias ramificadas curtas (GP 11 a 16) em comparação com o patamar de GP 18 a 21 de amido de trigo e cevada e com amido com alto teor de fosfato monoéster como o amido de batata. No estudo os autores constataram que as propriedades de pastas dos amidos foram preferencialmente afetadas pelo teor de amilose e distribuição de comprimento médio de cadeias ramificadas de amilopectina.

Hizukuri (1986) estudou as distribuições de cadeias ramificadas de 11 amilopectinas de diferentes fontes botânicas, em que os cromatogramas exibiram picos com valores de GP 12, exceto para amilopectina de *Canna edulis* e *Dioscorea sp*, que apresentaram GP 15. Amilopectinas com grande quantidade de cadeias ramificadas de GP 6-12 mostraram difrações de raio X dos grânulos de amido do tipo A, enquanto aquelas que apresentaram baixas quantidades de frações de DP 6-12 parecem exercer um papel importante na determinação do polimorfismo dos cristais de amido.

Amidos com padrão de cristalização tipo B possuem maiores proporções de cadeias longas que os de padrão tipo A ou C. Esta constatação foi feita por Jane et al. (1999) ao investigar 21 amidos de diferentes fontes botânicas. A mesma autora cita que Hanashiro et al. (1996) ao investigar a distribuição de cadeias ramificadas de um certo número de amidos com difração de raio X do tipo A, B e C concluíram que as cadeias ramificadas da amilopectina podem ser classificadas em grupos com DP 6-12; 13-24; 25-36 e acima de 37.

Peroni (2003) cita que segundo Wang et al. (1993) a relação da fração III para II (III/II) pode ser usada como um índice de extensão das ramificações da amilopectina. Quanto maior esta relação, mais alto é o grau de ramificação da molécula indicando a presença de maiores proporções de cadeias curtas. A fécula amido de taro mostrou o maior valor desta proporção (7,82) sugerindo o maior grau de múltiplas ramificações. As féculas de mandioquinha-salsa e mandioca, apresentam o menor valor desta relação (1,13 e 2,61, respectivamente) enquanto para os demais amidos mostraram valores na faixa de 4,11 a

4,81. Para o açafração não foi possível obter uma separação distinta entre as frações I e II, nem o aparecimento de pico na fração II. Tal perfil pode ser explicado em função da alta proporção de moléculas de amilose e cadeias lineares muito longas de amilopectina (B3 ou maiores) que foram eluídas na fração I, como observado também em Sepharose CL-2B pela alta relação *blue value*/RT de 1,30. A presença de maiores proporções de cadeias B muito longas da amilopectina nesta fécula, também pode ser confirmada pela alta relação BV/RT de 1,30, apresentada na fração da amilopectina quando esta foi eluída em Sepharose CL-2B. Estas cadeias muito longas da amilopectina tendem a se ligar com o iodo formando complexos podendo causar uma superestimação do teor de amilose (PERONI, 2003).

Atichokudomchai, Varavinit e Chinachoti (2002) avaliaram fécula ácido modificado de mandioca sob *annealing* e quanto à estabilidade ao congelamento e descongelamento. O *annealing* e retrogradação foram usados como ferramenta para estudar a organização molecular da estrutura do amido. Concluíram que com o aumento do tempo de hidrólise pode ter ocorrido um aumento na proporção de cadeias curtas de amilose e amilopectina com GP 12-18, que resultaram na formação de hélices duplas e conseqüentemente num aumento da razão de entalpia e de retrogradação do gel de amidos ácido modificados.

As diferenças na extensão da retrogradação observadas para os amidos retrogradados podem ser explicadas com base na distribuição dos comprimentos de cadeias da amilopectina e teor de amilose. Muitos autores se referem a retrogradação como sendo uma associação de cadeias de amilose, mas segundo Moorthy (2001) em amidos cerosos que não contém amilose, é a amilopectina que contribui para a retrogradação pela associação de cadeias externas.

2.1.2.2 Estabelecimento dos grupos em função da estrutura fina das féculas

Peroni (2003) explica ainda que a fração I dos cromatogramas obtidos por permeação em gel (GPC) que obteve para féculas de tuberosas tropicais, eluída no volume vazio da coluna continha principalmente moléculas de amilose e algumas cadeias B muito longas de amilopectina (que poderiam ser B3 ou maiores). A fração II correspondeu às cadeias

B2 da amilopectina (cadeias longas) e a fração III, era composta de cadeias A (mais externas) e cadeias B (mais internas) da amilopectina como visto na Figura 03.

Usando os valores de BV/CHO no pico da amilopectina, Peroni (2003) obteve os seguintes grupos. O Grupo 1 inclui a fécula do taro, que apresentou o menor valor, 0,22. No Grupo 2 o maior valor foi estabelecido com amido de biri e açafrão, com 1,12 e 1,30 respectivamente. Féculas de mandioca, araruta e mandioquinha-salsa foram classificadas no Grupo 3, com valores de 0,22 a 0,46 e finalmente o Grupo 4 incluiu a fécula de gengibre, inhame e batata-doce, com valores de 0,63 a 0,77. Já com os valores obtidos para o pico da amilose, a autora obteve dois grupos, o taro e mandioquinha-salsa com os menores valores e biri, açafrão, inhame e gengibre com os maiores valores. Como é possível inferir, não foi possível estabelecer os mesmo grupos para os dois componentes, pico da amilopectina ou pico da amilose.

Quanto ao comprimento de cadeias ramificadas da amilopectina, Peroni (2003) encontrou outros grupos. O grau de polimerização (GP citado pela autora como DP) das cadeias desramificadas foi calculado através da relação açúcares totais/açúcares redutores nos picos obtidos de histogramas. Quanto ao comprimento de cadeias ramificadas curtas (A+B curta) foi possível destacar os seguintes grupos: o Grupo 1 inclui a fécula de açafrão com 33% de cadeia ramificadas curtas com GP 15, Grupo 2- mandioquinha-salsa com 45% de cadeias ramificadas curtas de GP 7, Grupo 3, mandioca que apresentou 68% de cadeias ramificadas curtas com GP 15, Grupo 4 compreende féculas cuja porcentagem de cadeias ramificadas curtas foi entre 74-78% como inhame (GP 14), biri (GP 19), gengibre (GP 16), batata-doce (GP 16) e araruta (GP 15) e Grupo 5- taro com 86% de cadeias ramificadas curtas e GP 16. Para cadeias de amilopectina ramificadas longas (cadeias B): Grupo 1- taro com 11% de cadeias longas de GP 30; Grupo 2- com 16-18% de cadeias longas a batata-doce (GP 32), araruta (GP 29), inhame (GP 32), gengibre (GP 38) e biri (GP 34); Grupo 3- mandioca com 26% de cadeias ramificada e GP 37, Grupo 4 mandioquinha-salsa 40% e GP 21. A autora não analisou essa característica em fécula de açafrão, mas inferiu que apresentaria maior porcentagem de cadeias longas uma vez que as porcentagens para cadeias longas e curtas foram complementares nas féculas analisadas. A autora menciona ainda uma suposta explicação para o perfil de eluição da fécula de açafrão em função da alta proporção de moléculas de amilose e cadeias muito longas lineares de amilopectina (B3 ou maiores) que

foram eluídas na fração I. A presença de maiores proporções de cadeias B muito longas da amilopectina neste amido, também pode ser confirmada pela alta relação BV/CHO de 1,30 apresentada na fração da amilopectina quando foi eluída em Sepharose CL-2B. As cadeias muito longas de amilopectinas tendem a se ligar com iodo formando complexos podendo levar a superestimação do teor de amilose.

2.1.3 Outros constituintes do amido: fósforo

A fração não amido é formada de impurezas que restam após a extração, mas também de componentes que existem mesmo nos amidos altamente purificados, como é o caso do fósforo e dos lipídios.

Mas o fator que ao longo dos anos tem sido considerado como de maior importância na determinação das propriedades funcionais é a relação amilose/amilopectina. Essa teoria vem sendo contestada diante de metodologias exatas e de maior reprodutividade. Esta controvérsia indica que estudos de estrutura como indicadores refinados (i.e. comprimento de cadeias, grau de ramificação do polímero, etc.) se fazem necessários para determinar os verdadeiros responsáveis pela variabilidade das propriedades funcionais nos amidos. Considera-se que os teores de fósforo podem interferir nas propriedades funcionais do amido (FRANCO et al., 2001).

A presença de fósforo principalmente na forma de fosfolipídeos é uma característica da maioria dos amidos de cereais (MERIDITH et al., 1978) enquanto que féculas de raízes e tubérculos contêm fósforo na forma de monoéster-fosfato (HIZUKURI, 1970). Amidos de milho, milho ceroso, arroz e arroz ceroso contêm também quantidades menores de monoéster-fosfato (6-15 mg/Kg) localizados principalmente no C⁶ (Figura 01) de suas unidades glicosídicas (TABATA et al., 1975 apud LIM et al., 1994).

A importância do fósforo no amido é mencionada por Kasensuwan e Jane (1996). De amidos analisados pelo autor, o conteúdo de fósforo na massa seca varia de 0,003% em amido de milho ceroso a 0,009% em fécula de batata. Embora em baixos teores o fósforo tem papel muito importante nas propriedades funcionais do amido, incrementando na claridade (transparência) viscosidade, consistência e estabilidade da pasta. Assim, grupos

mono-éster fosfato em amidos de raízes e tubérculos, como ocorre na fécula de batata, promovem sua natureza hidrofílica por introduzir grupos fosfatos carregados negativamente nas cadeias de amido, aumentando a sua capacidade de ligação com água, poder de inchamento e claridade de pasta. Por sua vez, como maiores teores, os lisofosfolipídeos do amido de trigo, formam complexos helicoidais com a amilose. A formação destes complexos reduz a capacidade de ligação com água (TESTER; MORRISON, 1990), aumenta a opacidade das pastas de amido (SWINKELS, 1985) e as tornam menos viscosas.

O fósforo inorgânico em geral está ligado a amilose, enquanto que na fécula de batata os fosfolipídeos estão localizados na amilopectina. Kasemsuwan e Jane (1996) encontraram que 61% do fósforo estão ligados ao C⁶, 38 % ao C³ e 1% ao C² usando técnica de ressonância magnética para quantificar este composto.

As cadeias longas em amidos altamente fosforiladas resultam em áreas cristalinas mais estáveis que se opõem às forças desestabilizadoras exercidas pela substituição dos grupos fosfatos nas cadeias. Cada cadeia pode conter um ou mais grupos fosfatos, mas estes não podem localizar-se no terminal redutor da molécula. Estas restrições em função da posição podem resultar em distribuição irregular dos grupos fosfatos no amido em relação às regiões cristalinas e amorfas do grânulo. Pode ocorrer um enriquecimento de fosfato nas regiões amorfas quando as cadeias longas se estenderem a duas ou mais áreas cristalinas (KASEMSUWAN; JANE, 1996; HOOVER, 2001)

Nos amidos modificados pela adição de radicais que contêm fósforo, os mais ativos são o C³ e C², principalmente nas cadeias longas, com peso molecular ao redor de 42. Em amidos nativos de batata e em modificados observou-se uma molécula de fósforo a cada 317 moléculas de glicose. O amido monoéster-fosfatado apresenta cargas negativas que se repelem resultando em pastas mais claras (KASEMSUWAN; JANE, 1996).

Um elevado teor de fósforo em amidos e féculas de tubérculos pode contribuir para aumento da viscosidade, da capacidade de ligação com água e poder de inchamento, sendo uma vantagem para muitas aplicações industriais (HOOVER, 2001; MOORTHY, 2001).

2.1.4 Teor de carboxilas

A literatura aponta vários tipos de amidos modificados por oxidação, entre os quais os modificados com ácidos e sais, radiação ultravioleta, hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio (CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003), no entanto, não é explorado o fato de ocorrerem oxidações naturalmente ou de amidos possuírem naturalmente determinado número de radicais carboxila por oxidação natural.

O amido oxidado é utilizado nas indústrias têxteis, de papel e celulose e indústrias alimentícias. Em alimentos são utilizados como espessantes e agente coadjuvante da gelatina em molhos, geléias, pudins e sorvetes (BORUCH, 1985).

Wurzburg (1996) explica que os anéis de glicose são rompidos na oxidação, dando origem aos radicais carboxílicos (COOH) e carbonílicos (C=) enquanto ocorre a despolimerização, que acarreta redução na viscosidade das pastas confeccionadas com esse amido. Os radicais carboxílicos e carbonílicos por serem mais volumosos que as hidroxilas aumentam o espaço entre as cadeias de amilose evitando que estas se aproximem o suficiente para retrogradar (SWINKELS, 1996; DIAS, 2001).

A oxidação ocorre na superfície e na região amorfa do grânulo de amido, causando quebra gradual da região cristalina. Com o incremento da oxidação observa-se diminuição na birrefringência do grânulo de amido. Para os amidos com 80 a 100% de oxidação, a birrefringência não é mais observada. Para um nível de oxidação de 20 %, a cristalinidade do amido é ligeiramente afetada, acima do qual se observa diminuição da cristalinidade, tornando o amido totalmente amorfo acima de 80 % de oxidação (GUTHRIE, 1961, apud DIAS, 2001).

Segundo Dias (2001) a oxidação de amidos implica na transformação dos radicais hidroxila, localizados nos carbonos C⁶, C³, C² e C⁴ (radical terminal não redutor) da unidade glicopiranosil, em radicais carboxila, cetona ou aldeído e dos radicais aldeído (C¹) do terminal redutor do amido em radical carboxila (Figura 01).

Durante a oxidação ocorre a quebra das ligações Dglucana α (1,4) e D-glucana α (1,6). Como a ligação α -(D-1,4) é a responsável pela ligação entre os monômeros de glicose, a oxidação causa a despolimerização e ao mesmo tempo pode haver inclusão de radicais carboxílicos, que evitam a retrogradação. Os radicais carboxílicos por

serem mais volumosos que as hidroxilas aumentam o espaço entre as cadeias de amilose evitando que estas se aproximem o suficiente para retrogradar (SWINKELS, 1996; DIAS, 2001).

Dias (2001) informa que geralmente o radical aldeído (C^1) é mais rapidamente oxidado que o radical hidroxila. Devido a pouca quantidade de radicais terminais redutores (C^1) e não redutores (C^4) em relação aos radicais hidroxila dos carbonos C^6 , C^3 e C^2 , a oxidação destes últimos muito provavelmente desempenha um papel importante na determinação das propriedades dos amidos oxidados (WURZBURG, 1986). Dependendo do agente oxidante e das condições da reação podem preferencialmente ser introduzidos radicais carboxila, aldeído ou cetona. Em condições ótimas de reação, o hipoclorito de sódio introduz principalmente radicais carboxila (HULLINGER, 1964; RADLEY, 1976; RUTEMBERG; SOLAREK, 1984 apud CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003; BORUCH, 1985).

A oxidação com hipoclorito de sódio é feita em meio alcalino, introduzindo no amido, preferencialmente, radicais carboxilas e uma pequena quantidade de radicais carbonila. A oxidação acontece aleatoriamente nos radicais terminais redutores (C^1) e não redutores (C^4) e nos radicais hidroxila dos carbonos C^2 , C^3 e C^6 . O ataque se localiza nas hidroxilas dos carbonos C^2 e C^3 , rompendo a ligação carbono-carbono, com formação de radicais aldeídos intermediários em ambos os carbonos, os quais imediatamente são oxidados em radicais carboxila, resultando em amido 2,3 dicarboxilas (WURZBURG, 1986).

Takisawa et al (2004) realizaram caracterização de amidos tropicais nativos e oxidados com permanganato de potássio e ácido láctico. Foram avaliadas féculas de batata, batata-doce, mandioquinha-salsa e mandioca, assim como amido de milho nativo e ceroso. Os teores de carboxila encontrados foram de 0,25; 0,17; 0,23; 0,27; 0,23 e 0,16% respectivamente para mandioquinha salsa, mandioca, milho, batata, batata doce e milho ceroso.

2.1.5 Propriedades de pasta

Nas aplicações dos amidos e féculas em processamento de alimentos, é comum que sejam suspensos em água e submetidos a aquecimento.

Dependendo da severidade das condições do tratamento térmico (tempo, temperatura, pressão e cisalhamento), teor de umidade e presença de outros constituintes, a fase de separação da amilose e amilopectina pode iniciar ainda durante o processamento, resultando num composto heterogêneo (produto e estrutura). A natureza estrutural dominante presente e sua interação um com outro irão influenciar as propriedades físicas e sensoriais e atributos dos produtos de amido (BILIADERIS, 1992).

Os grânulos de amido se hidratam, na presença de água, em consequência de energia do calor presente, que supera as forças de ligação entre os polímeros. Continuando a aplicar calor, a hidratação prossegue e os grânulos de amido expandem muitas vezes seu volume original, conferindo viscosidade à suspensão (MOORE et al., 1984). Nessa condição ocorrem mudanças irreversíveis na estrutura do amido, evidenciadas pela perda de birrefringência e do difratograma de raio X (BILIADERIS, 1991). Acima da temperatura de gelificação o processo de expansão é irreversível devido à perda da estrutura cristalina no gel expandido (MORRISON, 1995).

O rompimento, a expansão e a hidratação da estrutura granular e ainda a solubilização parcial das moléculas dos grânulos de amido, são conjuntamente descritos como gelificação. A temperatura em que ocorre este fenômeno é denominada temperatura de gelificação e a faixa de ocorrência para grânulos de amido de mandioca é relatada como de 58-70 °C (CIACCO; CRUZ, 1982).

Caso o aquecimento ou cozimento se prolongue, os grânulos de amido se desintegram para proporcionar uma dispersão de amilose, amilopectina e fragmentos dos grânulos, é quando se atinge a viscosidade máxima (MOORE et al., 1984).

A ação reversa de gelificação é a retrogradação, explicada pela associação intramolecular (ZIEMBA, 1965). Quando a pasta de grânulos de amido é deixada em repouso, sem agitação, antes ou depois de esfriar, a tendência é que se estabeleçam ligações intramoleculares, formando um gel. O número de tais ligações aumenta nos géis durante o período de repouso, tornando a rede mais fina e compacta em diferentes graus segundo o número, tamanho e distribuição das regiões micelares (HODGE; OSMAN, 1985).

A velocidade de retrogradação das pastas de grânulos de amido depende de fatores inerentes ao grânulo e seus componentes, como o tipo de amido, peso molecular e linearidade, além de fatores como umidade, concentração, temperatura, pH e

constituição do meio (CIACCO; CRUZ, 1982). Os mesmos autores citam que o amido de cereais apresenta maior tendência a retrogradação que amidos de raízes. De maneira geral as moléculas não ramificadas têm maior tendência à retrogradação, no entanto, esta tendência depende do peso molecular. Moléculas muito grandes têm dificuldade em assumir uma orientação apropriada para a retrogradação. Por outro lado, moléculas muito pequenas, devido ao rápido movimento browniano, têm dificuldade em se associar.

Estes eventos coletivamente descritos pelo termo retrogradação, têm influência na textura, digestibilidade e aceitação por parte de consumidores, nos alimentos a base de amido. A cinética e estrutura molecular envolvidos na formação da rede de gel de amilose e amilopectina, têm sido estudadas por vários autores. De acordo com Miles et al.(1985) e Ringer et al. (1987 apud BILIADERIS, 1992) a retrogradação do amido ocorre como dois processos cinéticos distintos: a gelificação rápida da amilose via formação de cadeias helicoidais duplas, que é seguida pela agregação hélice-hélice, e recristalização lenta de cadeias curtas de amilopectina. Enquanto redes enrijecidas de géis desenvolvem-se relativamente rápido para amilose, dependendo muito pouco da temperatura de armazenamento, o processo de gelificação da amilopectina é muito mais lento, mais sensível à temperatura e requer altas concentrações do polímero (BILIADERIS; ZAWISTWSKI, 1980 apud BILIADERIS,1992).

Craig et al. (1989 apud por MÉLO et al., 2003) relatam que em geral, amidos de raízes e tubérculos apresentam fracas forças associativas intergranulares. Estes gelatinizam a temperaturas relativamente baixas, com rápida e uniforme expansão dos grânulos de amido e exibem um alto perfil de viscosidade e alta claridade de pasta comparados amidos de cereais, apesar de retrogradarem facilmente.

De acordo com Tester e Morrison (1990) as propriedades de amidos são afetadas pelos teores de amilose, lipídios e fósforo e pela distribuição dos comprimentos de cadeias laterais da amilopectina. A amilopectina favorece inchamento do grânulo de amido e empastamento, enquanto a amilose e lipídios o inibem. Os comprimentos de cadeias da amilopectina e peso molecular da amilose produzem efeitos sinérgicos na viscosidade de pastas de amidos. Em amidos cerosos, contendo principalmente amilopectinas, o inchamento do grânulo não é restringido ao complexo amilose-lipídeo (JANE;CHEN, 1992)

A retrogradação de amidos gelificado é um processo de reorganização que envolve a amilose e amilopectina, sendo que a retrogradação da amilose é mais rápida que da amilopectina. A taxa de retrogradação depende de um número de variáveis, incluindo a estrutura da amilose e amilopectina, temperatura, concentração do amido, fonte botânica do amido e a concentração de outros ingredientes (JACOBSON; OBANNI; BEMILLER, 1997).

Para avaliar o processo de retrogradação Jacobson, Obanni e Bemiller (1997) elaboraram pastas de amido a 2 %, de diferentes fontes botânicas, as quais foram armazenadas a 4 °C por 56 dias. A taxa de retrogradação foi determinada quantitativamente pelo método turbidimétrico e foi estabelecida a seguinte ordem: trigo>milho comum> arroz, mandioca, batata>milho ceroso. Grânulos remanescentes e microestrutura das pastas recém elaboradas e armazenadas foram específicos para cada amido avaliado. Em pastas frescas de amidos que contém mais amilose foram observadas redes de amilose. Sob armazenamento, a rede de amilose foi mais evidente, freqüentemente transformando o gel em um estado agregado denso. A amilopectina esteve presente nas pastas recém elaboradas, em uma variedade de estados que pouco se alteraram durante o armazenamento. Em amidos que contém amilose em geral esta é solubilizada e depois co-cristaliza ou precipitada com a amilopectina, ou então é cristalizada ou precipitada nos grânulos de amido remanescentes, ricos em amilopectina. A interação posterior parece ser fraca. A centrifugação a baixo valor de rotação em centrifuga geralmente resulta em menor separação de fases. Isto também indica que em pastas recém elaboradas de alguns amidos, a amilose e amilopectina solubilizadas, interagem para formar redes. A retrogradação das pastas de amido envolve a amilose e amilopectina em diferentes estádios, individualmente e em conjunto.

As propriedades de gelificação e inchamento são, em parte, controladas pela estrutura da amilopectina. Como as regiões cristalinas do grânulo de amido são geralmente compostas de amilopectina e não de amilose, amidos com alto teor de amilose apresentam baixas temperaturas de gelificação (inicial e pico) e entalpia. Por outro lado, a maior proporção de cadeias longas de amilopectina contribui para aumentar a temperatura de gelificação, uma vez que essas cadeias formam duplas hélices longas resultando em maiores regiões cristalinas, e assim mais energia térmica necessária para romper a barreira cinética e

ocorrer a completa dissociação (FRANCO et al. 2002). Já os grupos monoéster fosfato na amilopectina diminuem as temperaturas de gelificação (McPHERSON; JANE, 1999).

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

A relação entre as características estruturais e propriedades funcionais de amidos tem recebido muita atenção recentemente por ser importante para o entendimento de como as propriedades funcionais do amido são afetadas pela suas características estruturais. Esta informação poderia prover uma base para manipulação mais adequada de atributos de qualidade (FRANCO et al., 2002).

2.2 Propriedades de aplicação: características nas condições de estresses

O amido é um dos mais importantes biopolímeros funcionais usados nos alimentos. Como um componente natural, contribui para com as propriedades características de produtos alimentícios feitos de arroz, batata e milho. É também adicionado como ingrediente funcional em vários produtos como molhos, pudins, artigos de confeitaria, conservas de carne e produtos de pescado, além de uma variedade de produtos de baixo teor de gordura. A demanda pela funcionalidade varia de produto para produto. O amido é freqüentemente adicionado em produtos fluídos para aumentar sua viscosidade e estabilidade, mas também em produtos semi-sólidos onde contribui para a melhoria da sua estrutura e de sua capacidade de ligação com óleos e gorduras. Recentemente o interesse tem sido focalizado em alguns tipos de amido que absorvem componentes de aroma. Para entender a funcionalidade do amido é preciso conhecer sua estrutura e a morfologia de suas moléculas e dos grânulos, sendo necessário entender e prover uma funcionalidade do amido para definir o uso adequado (HERMANSSON; SVEGMARK, 1996).

Com estudos sobre a estrutura do amido e suas propriedades, pode-se compreender melhor seu comportamento durante condições estressantes a que os alimentos são submetidos na indústria de alimentos.

Praznik et al.(1999) definem as propriedades tecnológicas do amido como sendo aquelas que definem sua aplicação. Essas propriedades definem a resistência dos amidos aos processos industriais, que na indústria de alimentos caracterizam a resistência a estresses de esterilização, frio (refrigeração e congelamento) acidez, ciclos de congelamento/descongelamento, cisalhamento, pressão, entre outros.

Elevados conteúdos de extrato etéreo nos amidos favorecem a resistência ao tratamento de congelamento ao aumentar a estabilidade do produto descongelado e retardar a retrogradação dos amidos (RUALES, 1993). O tamanho dos grânulos de amidos nativos varia entre 3 μm (*bore*) a 45 μm birí e os amidos de menor tamanho são considerados mais estáveis a temperaturas elevadas (KOKINI et al. 1992). A composição do amido, e particularmente a proporção de amilose/amilopectina, determina as propriedades tecnológicas do amido (HURTADO, 1997) conferindo características opostas: a amilose favorece a gelificação das pastas durante o resfriamento enquanto que a amilopectina produz pastas espessas que não gelificam ao resfriar.

Além desses fatores, o teor de amilose e o comportamento da pasta estabelecida em viscoamilografo, influem na resistência dos amidos nativos nos tratamentos de esterilização, congelamento e acidez (DUFOUR, 1996).

2.3 Efeito de condições de processamento de alimentos sobre o gel de amido

A seguir são apresentados efeitos específicos de algumas das condições utilizadas durante o processamento dos alimentos. Entretanto é importante lembrar que esses efeitos não ocorrem isoladamente nos alimentos.

2.3.1 Efeito de calor

O calor apesar de ser a mais comum das condições de estresse ligadas ao processamento dos alimentos tem-se citado seu efeito apenas durante a caracterização da viscosidade por Brabender ou RVA.

Durante o tratamento térmico, a estrutura do amido é modificada, formando uma pasta de grânulos inchados e macromoléculas dispersas, que influem sobre a viscosidade da suspensão de amido. A evolução da viscosidade em diferentes temperaturas e forças de cisalhamento é um comportamento específico para cada tipo de amido que caracteriza as propriedades funcionais deste para utilização no setor industrial (CHUZEL, 1991 apud HURTADO, 1997).

O método clássico de investigação das propriedades reológicas com viscógrafos do tipo Brabender apresenta diversas desvantagens. O equipamento é adequado para fluidos não newtonianos, não levando em conta que a amostra é submetida a tratamento térmico e mecânico simultâneo, sendo difícil separar os resultados somente de um dos parâmetros. Além disso, o tratamento mecânico é vigoroso e as estruturas que são construídas durante o processo poderiam ser facilmente destruídas, mais que analisadas (MURHBEEK; ELIASSON, 1987).

Os amidos nativos de alto teor de amilose são resistentes a altas temperaturas, é o caso do *amilomaize*, híbrido de milho desenvolvido por mutação genética com teor de amilose superior a 55%, que gelifica a temperatura superior a 120 °C (LANGLEY-DANYSZ, 1995). Este comportamento é devido à natureza cristalina da amilose e de forma que só ocorre inchamento em temperatura elevada (CHEFTEL, 1988 apud LANGLEY-DANYSZ, 1995). Assim mesmo, Eggleston, Swennen e Akoni (1992) e Moorthy (1994) afirmam que os grânulos de amidos que apresentam baixo inchamento e alta estabilidade ao calor podem ter essa característica atribuída às forças de ligações internas dos grânulos e à presença de fósforo no amido em forma de éster fosfato.

Desde há muitos anos a pesquisa tem examinado em detalhe as características das dispersões de amido preparadas a temperaturas menores que 100 °C e com baixa taxa de agitação. Processos industriais como o *jet cooking* e extrusão, usados no preparo de pastas de amido, alimentos ou outros produtos, freqüentemente envolvem alta temperatura

e trabalho mecânico intenso. Materiais preparados por estes métodos podem usar temperaturas na faixa de 120 a 230 °C, mas são poucas as informações que explicam como as propriedades moleculares e de fluxo dos amidos e suas dispersões são afetadas por estresse mecânico em sistema aquoso acima de 100 °C (LANGLEY-DANYSZ, 1995).

Sabe-se que as propriedades das pastas de amido são sensíveis a métodos de preparação e parte desta dependência é atribuída ao conteúdo de grânulos expandidos e íntegros remanescentes na pasta (DOUBLIER, 1981 apud DINTZIS; BAGLEY, 1995). Dintzis e Bagley (1995) avaliaram os efeitos conjuntos de estresse mecânico e térmico, na viscosidade intrínseca e fluxo de viscosidade de amidos de milho entre os extremos ceroso e de alto teor de amilose. As amostras avaliadas foram os produtos comerciais *Amioca* da *National Starch* com 98% de amilopectina, *Buffalo Starch 3401* com 25% de amilose e 75% de amilopectina da *Corn Products* e *Amylomaize VII (dent corn)* com 70 % amilose e 30% amilopectina da *American Maize-Products Company*. O preparo das suspensões de amidos constou de 73 gramas de amido adicionados de 7,5g de tampão para um litro de água. O pH foi ajustado com HCl para 7,2. A suspensão foi processada em *jet cooking* à temperatura 140 °C, e depois foi mantida a temperaturas acima de 90 °C. A suspensão foi também submetida a autoclavagem com temperaturas de 100, 120, 140 ou 180 °C com agitação simultânea de 30, 100 e 300 rpm. Os autores verificaram pelos resultados que para *Buffalo Starch*, o gel preparado sob condições estáticas continha grânulos de amido remanescentes, que não foram encontrados quando o gel foi preparado por dispersão agitada. A amostra de amido mais resistente ao arrebatamento por aquecimento em autoclave foi do *Amilomayze*, seguido do *Buffalo Starch* e *Amioca*.

Amilopectina tem alto peso molecular e como polímero altamente ramificado é citado como sensível à agitação (cisalhamento) (BANKS; GREENWOOD, 1975). Zimm e Carothers (1962 apud DINTZIS; BAGLEY, 1995), citam que a degradação do alto peso molecular de moléculas biológicas por forças de cisalhamento é bem conhecida e especialmente em viscosímetros de baixa taxa de cisalhamento, que tem sido desenhado para minimizar o problema. Os resultados obtidos por Dintzis e Bagley (1995), da mesma linha de Banks e Greenwood (1975) indicam que *Amioca* é mais sensível a esse tipo de estresse. A estrutura fina da amilopectina difere com a fonte botânica. O valor médio dos comprimentos de cadeia da amilopectina de *Amioca* foi reportado como sendo de GP 18 a 19, enquanto que

do *Amylomaize* varia de GP 30 a 32 (HIZUKURI et al. 1983) e de um amido tipo *white dent corn* de 6 a 17, com um máximo de 10 e 11 (KOIZUMI et al, 1983 apud DINTZIS;BAGLEY,1995). A amilopectina dos diferentes amidos analisados diferiu em sua estrutura fina e parece ser razoável esperar que a amilopectina submetida a processo térmico enérgico mantenha sua diferença em estrutura fina, neste caso como função de diferentes variedades de milho. Os dados obtidos por Dintzis e Bagley (1995) têm suporte de Kalichevsky et al. 1990, citado pelos autores que demonstraram a dependência do comportamento para retrogradação e gelificação em função da amilopectina de diferentes fontes botânicas.

A estrutura fina da amilose também difere com a fonte botânica e pode influir no comportamento do gel submetido a estresse de calor. O comprimento das cadeias de amilose determina se vai ocorrer gelificação ou retrogradação em sistemas aquosos (GIDLEY;BULPIN, 1989 apud DINTZIS;BAGLEY, 1995). A viscosidade intrínseca de *Amioca* sofreu alta redução nas dispersões submetidas a estresse térmico e cisalhamento, seguida pelo *Buffalo starch* e *Amilomaize*. O desenvolvimento de cor durante tratamentos severos indica mudanças químicas que parecem ser causadas pela degradação térmica. A descoloração nas dispersões processadas no *jet cooking* indica que uma exposição muito curta mesmo a 140 °C e a forças mecânicas intensas reduzem a degradação química (DINTZIS;BAGLEY, 1995).

Watson (1970 apud SUBRAMANIAN et al., 1994) observou que amidos de sorgo e milho apresentaram propriedades similares naquela que é considerada a mais importantes propriedade do amido, que ocorre quando suspensão de amido é aquecida em água.

A viscosidade de sistemas de amido decresce marcadamente como resultado de agitação durante uma hora a 95 °C (HOSENEY, 1986). Esta redução na viscosidade frequentemente é referida como *afinamento* por cisalhamento. Amidos variam na sua susceptibilidade à perda de viscosidade do gel por cisalhamento e geralmente aqueles com maior susceptibilidade serão os mais solubilizados (ZOBEL, 1984). Os autores concluem que de forma geral a pasta quente do amido de sorgo apresenta maior consistência que a de amido de milho na mesma concentração. Os grânulos de amido de sorgo expandem mais que os de milho e amido de milho por sua vez apresentam maior susceptibilidade à perda de viscosidade

do gel que o de milho. Entretanto, resultados sugerem que existe grande diferença entre amido de diferentes cultivares de sorgo. Amidos de alguns cultivares de sorgo mostraram-se mais resistentes ao cisalhamento, sugerindo que seriam estáveis sob condições de tratamento por calor. Entretanto sob alta velocidade de cisalhamento, a tendência é de que a perda de viscosidade do gel aumente. Amido de sorgo apresentou maior poder de expansão que o de milho, mas o amido de milho por sua vez apresenta maior solubilização que o de sorgo. Uma provável explicação seria de que a rede de moléculas dentro dos grânulos de amido de sorgo se perca, resultando em alto *afinamento*.

Eggleton, Swennen e Akoni (1992) afirmam que amidos de banana e plátano apresentam comportamento da estabilidade ao calor semelhante ao encontrado nos amidos de ligação cruzada, modificados quimicamente e que por essa razão poderiam ser usados em processamentos industriais onde altas temperaturas são empregadas. Outros amidos também podem ser considerados resistentes a processamento sob temperaturas elevadas. O autor cita da literatura o caso do biri (SONI et al. 1990), taioba (MONTALDO, 1991), taro (CHENG-YI; YONG-Ho, 1991), inhame (MOORTHY; NAIR, 1989), fruta-pão (LOOS et al, 1981) e milho (SWINKELS, 1985).

2.3.2 Efeito da acidez

Durante o preparo de alimentos processados a base de amido estes podem ser submetidos a diferentes condições de processamento e armazenamento. A estabilidade do amido em diferentes valores de pH é freqüentemente um ponto crítico (MALI et al., 2003). Para amidos de trigo e milho os picos de viscosidade diminuem com aumento do pH (DENGATE, 1988 apud MALI et al., 2003).

Em meio ácido as pastas de amido são em parte ou totalmente hidrolisadas, com destruição da estrutura do grânulo e alteração do aspecto físico dos géis. Este fenômeno induz, em primeiro lugar a uma perda de água denominada sinérese e depois ao aumento da viscosidade, que ocorre em uma taxa de hidrólise do amido de cerca de 25%. Com a continuação da hidrólise aumenta a destruição da estrutura da pastas que é associada a forte queda da viscosidade (PINGAULT, 1995; CASTRO; ESCOBAR, 1984 apud HURTADO, 1997).

Muhrbeek e Eliasson (1987) avaliaram a influência do pH e de eletrólitos nas propriedades viscoelásticas de géis de amido de mandioca e batata, usando um reômetro. A faixa de pH estudada foi de 5,2 a 11,9. A força do gel de batata apresentou um máximo ao redor do pH 8,5 e diminuiu marcadamente pela adição de pequenas quantidades de eletrólitos. A viscoelasticidade tendeu a diminuir em valores extremos de pH. Este comportamento foi atribuído a uma interação eletrostática entre os grupos fosfato da fécula de batata que possivelmente participam na formação de gel, com os cátions adicionados, que bloqueiam a ligação cruzada fosfato-fosfato. Entretanto, nem o pH nem os eletrólitos afetaram as propriedades viscoelásticas de géis de amido de mandioca. A temperatura de gelificação e entalpia de gelificação de amido de batata, medido por DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) foram insensíveis ao pH e baixas concentrações de eletrólitos. Análises por DSC mostraram que a entalpia de gelificação de soluções de amido de batata foi independente do valor do pH. Além disso, ocorreu uma perda de estrutura em valores de pH ácido ou básico. As propriedades viscoelásticas dos géis de amido de batata são fortemente dependentes do pH e força iônica, enquanto géis de amido de mandioca não mostram sensibilidade ao pH ou eletrólitos.

2.3.3 Efeito de frio

Na vida moderna é bastante comum o consumo de alimentos preparados, conservados pelo frio.

Quando uma pasta de amido é submetida a sucessivos ciclos de congelamento e descongelamento, a estrutura do sistema se altera. Essa mudança é resultado da redistribuição e diluição da pasta de amido, pelo crescimento e a dissolução dos cristais de gelo. Villacrés e Espín (1996) e Soni et al.(1990) comentam que quando uma pasta de amido é submetida a ciclos de congelamento/descongelamento, a estrutura do sistema se altera como resultado da redistribuição e diluição da pasta de amido, pelo crescimento e dissolução dos cristais de gelo. A água retida pela amilopectina é expelida das associações inter e intra moleculares, o que acaba por resultar na separação de fases. Uma fase rica em amido (pasta) e outra pobre (parte líquida) o que da origem à formação de um filme na superfície da pasta de

amido. Quando a pasta esfria, este filme engrossa com o tempo e não desaparece com o aquecimento.

O congelamento modifica os atributos de qualidade das pastas de amido congeladas, ao aumentar a liberação de água (sinérese), deteriorar a estrutura da pasta, originar alterações na reologia nas amostras descongeladas e induzir alterações químicas durante o armazenamento. Os grandes períodos de armazenamento, particularmente aqueles sob baixas temperaturas, favorecem a retrogradação (FERRERO; MARTINO; ZARITZKY, 1994). Diversos amidos nativos têm sido considerados como resistentes ao estresse de congelamento, entre eles as féculas de mandioca (FIESS, 1995 e RUALES et al. 1995 apud HURTADO, 1997), de mandioquinha-salsa (HERMANN, 1995) e da oca (VILLACRÉS; ESPÍN, 1996).

Sob temperaturas próximas a -20 °C a retrogradação do amido é muito forte, conferindo à pasta uma estrutura de *esponja*, capaz de liberar e absorver água. Este comportamento é resultante da sinérese e da redução da viscosidade aparente durante o congelamento (ELIASSON; KIM, 1992; FERRERO, MARINO e ZARITZKY, 1994).

A sinérese é um dos atributos de qualidade mais importante nas pastas de amidos submetidas a tratamentos de congelamento/descongelamento. Depois de um período de congelamento, a sinérese se estabiliza em uma taxa elevada, próxima a 60 %, expressa sobre o peso de água liberada em relação ao peso inicial de pasta de amido. A variação no tempo necessário para que ocorra a estabilização dos amidos pode ser devida às diferenças nas velocidades de retrogradação dos mesmos (PARDO; QUITIÁMN, 1976). A estabilização da sinérese corresponde a retrogradação máxima da pasta e a estabilização da viscosidade (PINGAULT, 1995).

Segundo Yuan e Thompson (1998) e Varavinit et al. (2002) a retrogradação de géis de amido ocorre freqüentemente quando estes são submetidos a tratamentos de congelamento seguindo de descongelamento. Durante o congelamento, o gel pode separar em frações pela formação dos cristais de gelo, de forma que o gel de amido é concentrado na fase sem gelo. Quando descongelado, os cristais de gelo se fundem para formar uma mistura de água e gel.

A retrogradação pode ser prevenida pela derivação de moléculas de amido com éster fosfato, e acético, ou grupos de hidroxipropil. Os amidos modificados por

hidroxipropilação são usados onde se deseja reduzir a retrogradação, obter pastas mais fluidas e melhorar as propriedades tais como transparência, estabilidade da viscosidade e da coesão (CEREDA;VILPOUX;DEMIATE, 2003). Segundo Hoover e Hannouz (1988) a introdução de apenas 2 grupos por 100 unidades de glicose dificulta o alinhamento paralelo de cadeias lineares. Amidos de legumes resultantes deste processo apresentaram alta viscosidade, pastas claras e diminuição da sinérese.

Hoover e Hannouz (1988) fazem referência ao fato de que o principal fator que restringe o uso de amido extraído de legumes na indústria alimentícia é o seu elevado teor de amilose. A associação entre moléculas de amilose nas pastas de amido aquecidas facilita a retrogradação, que resulta em opacidade, textura granulosa e sinérese. Os autores tentaram contornar esse obstáculo pela modificação química do amido de ervilha. Verificaram o efeito da hidroxipropilação nas propriedades térmicas, digestibilidade e estabilidade ao congelamento/descongelamento neste amido. Observaram que a sinérese diminuiu com o aumento do nível de substituição.

A estabilidade ao congelamento/descongelamento e a retrogradação sob armazenamento refrigerado nas féculas e amidos nativos e modificados, foram avaliadas por White, Abbas e Johnson (1989). Foram pioneiros no uso do DSC com essa finalidade. As amostras analisadas foram de amidos de milho nativo e ceroso (trigo, arroz) e fécula de batata, adquiridos da marca *Sigma Chemical Company*; as féculas de araruta, da *Baker Chemical Company*; Tenderfil 428[®] e Freezist M[®] (féculas de mandioca modificadas; hidroxipropil difosfato); Rezista[®] (amido de milho ceroso, hidroxipropil difosfato); Mira-Cleer 340[®] (amido milho modificado; hidroxipropil difosfato) ambos da A.E.Staley Manufacturing Company. A avaliação constou de 10 ciclos de congelamento por 24 horas, seguido de descongelamento. As amostras foram descongeladas por 1,5 h a temperatura ambiente e recongelada a -10°C. Para refrigeração a temperatura usada foi de 4 ° C. Os resultados da análise de DSC mostraram que os géis de amidos modificados foram muito estáveis às condições de estresse. A estabilidade dos géis de amidos nativos aumentou na seguinte ordem: mandioca (26,6%), trigo (39,8%), batata (40,9%), araruta (42,8%), arroz (53,1%), milho nativo (58,1%) e milho ceroso (59,1%). O amido modificado Mira Cleer-340[®] apresentou baixo valor de recristalização

(17%) após o ciclo de congelamento/descongelamento e amidos Tenderfil- 428[®], Freezist M[®] e Rezista[®] não apresentaram re-associação nas mesmas condições.

Os resultados mostraram que durante o processo de modificação do amido, a substituição ou o estabelecimento de grupos tipo *cross-linking* nas unidades de glicose anidra, parecem bloquear a re-associação do amido tanto inter como intra molecularmente. Os valores de entalpia de retrogradação para amidos nativos expresso como porcentagem de valor de entalpia de gelatinização aumentou na ordem: trigo (37,1%), mandioca (39,5%), araruta (45,9%), batata (46,7%), milho (54,1%), milho ceroso (55,7%) e arroz (67,4%). O amido de milho ceroso, composto de mais de 99% de amilopectina, apresentou a segunda maior tendência à retrogradação. Esta observação sugere que a amilopectina desempenha um papel importante na retrogradação do amido durante o armazenamento. Amido de arroz com 17% de amilose, apresentou retrogradação consideravelmente maior do que o amido de mandioca com o mesmo conteúdo de amilose. Os amidos mais estáveis no armazenamento refrigerado foram também os mais estáveis na avaliação do ciclo de congelamento/descongelamento. Amido de milho nativo, trigo e fécula de batata, todos com aproximadamente o mesmo teor de amilose, apresentaram comportamentos muito diferentes entre si quanto a retrogradação (WHITE; ABBAS; JOHNSON, 1989).

Navarro et al., (1997) citam que modificações químicas, como substituição ou *cross-linking* melhoram ou resultam em aumento da capacidade de ligação com água, da viscosidade e ampliam o tempo de armazenamento a frio. Nos testes de congelamento/descongelamento observaram que após descongelamento, os géis submetidos ao congelamento rápido resultavam em textura arenosa, enquanto que quando era empregado o congelamento lento a textura era de *esponja*. Os autores concluíram que a faixa de viscoelasticidade linear das pastas de amido diminui depois do congelamento rápido ou lento das pastas, pois a estrutura da pasta não pode resistir a deformações muito grandes sem um conseqüente colapso. O texto menciona também que lipídios aumentam a rigidez das pastas. Germani et al. (1983 apud NAVARRO et al., 1987) também encontraram um aumento na firmeza dos géis de amido em mistura com lipídios insaturados, comparativamente aos saturados.

Yuan e Thompson (1998) avaliaram a estabilidade ao congelamento em pastas de amido de milho ceroso. Os autores observaram que houve redução da sinérese com aumento ciclos de congelamento/descongelamento. Esta redução pode estar relacionada com a rigidez e elasticidade das pastas, devido à formação crescente uma rede de gel esponjoso. A formação de uma rede do tipo esponja durante o congelamento e descongelamento de pasta de amido foi reportada há décadas (Hilbert et al. 1954 apud YUAN;THOMPSON,1998).

Yuan e Thompson (1998) sugerem que a *esponja* seca de gel de amido poderia ser usada como um novo ingrediente em alimentos por prover textura única numa variedade de alimentos processados. Um exemplo seria o uso em recheios crocantes de artigos de confeitaria recobertos de chocolate. Aumento da rigidez poderia resultar em gel com maior resistência à deformação. Aumento na elasticidade poderia resultar numa pasta com maior habilidade reter seu formato original depois da centrifugação para remoção da água livre. Entretanto a quantidade de água que pode ser separada da pasta de amido por centrifugação depende da rigidez e elasticidade do gel, assim como da etapa de separação por centrifugação, pois a medida da sinérese vai depender da força empregada na centrifugação (ELIASSON;KIM, 1992).

Varavinit et al. (2002) relataram a estabilidade ao congelamento e descongelamento de géis obtidos com suspensões de 30 g de amido (massa seca) e 470 g de água. Foram analisadas farinhas de arroz com 28% de amilose, farinha de arroz *Jasmine* com 18 % de amilose e farinha de arroz ceroso com 5% de amilose. Os géis foram primeiro avaliados sob congelamento a -18 °C por 22 h, com subsequente descongelamento em banho de água a 30, 60 e 90 °C ou por aquecimento em microondas. A estabilidade ao congelamento/descongelamento foi determinada por 5 ciclos. Géis de amido descongelados em altas temperaturas exibiram menor sinérese, medida em porcentagem de água separada, do que aqueles descongelados a temperaturas mais baixas. A farinha de arroz com 18% de amilose apresentou valor de sinérese maior do que a da farinha de arroz ceroso. Não houve separação de água (sinérese) em nenhum ciclo quando o gel de amido de arroz ceroso foi descongelado em qualquer temperatura, independentemente do método de congelamento usado. A única exceção ocorreu no armazenamento sob congelamento a -18 °C com descongelamento a 30 °C. O congelamento rápido seguido pelo armazenamento a -18 °C e

descongelamento em banho de água fervente ou por incubação a qualquer outra temperatura, produziram baixa sinérese para os 3 tipos de farinha de arroz. Esse tratamento resultou em menores valores de sinérese quando comparado a géis que foram congelados diretamente a -18 °C. A ordem de valores de sinérese, para os três tipos de farinha de arroz, foi: farinha de arroz ceroso < farinha 18% de amilose < farinha com alto teor de amilose. Os valores de sinérese e a aparência dos géis resultantes do congelamento/descongelamento sugerem que a ordem de estabilidade ao estresse dos três tipos de gel foi ceroso > 18% de amilose > alta amilose.

Os autores fizeram também o estudo viscográfico das mesmas farinhas. Na retrogradação do viscograma (RVA) a ordem de retrogradação encontrada foi: alta amilose > farinha 18% de amilose > ceroso. Quando armazenados a -18 °C, os três géis de farinha de arroz congelaram lentamente, permitindo que a retrogradação ocorresse. A farinha de arroz de alto teor de amilose apresentou também alto valor de sinérese no primeiro ciclo, mas no segundo ciclo de congelamento a sinérese foi nula, indicando boa estabilidade ao congelamento/descongelamento. Entretanto, observou-se que com os ciclos os géis de farinha de arroz apresentaram uma alteração de textura, de lisos para texturizado-rugoso, com a superfície áspera e com estrutura esponjosa. Essa nova textura permitiu a reabsorção da água anteriormente separada. Para determinar a água perdida o gel esponjoso teve de ser espremido para que a água livre fosse expulsa e pudesse ser medida. Este fenômeno de retrogradação com formação de *esponja* ocorreu sempre que o gel de amido foi congelado e descongelado lentamente. Os grandes cristais de gelo se fundiram e um gel rugoso, com porosidade relativamente alta, foi obtido. No primeiro ciclo, pequena quantidade de poros foi formada e não foi detectada a estrutura esponjosa como ocorreu no segundo ciclo. Isto explica porque mesmo não liberando água uma farinha de arroz de alto teor de amilose não pode ser considerada de alta estabilidade ao congelamento/descongelamento. Os autores concluíram que o descongelamento em altas temperaturas poderia reduzir ou mesmo reverter parte do processo retrogradação que poderia ocorrer durante com a fusão de cristais do gel congelado. O congelamento rápido previniu a formação de camadas de cristais de gelo e a separação de fase, não deixando tempo para que a retrogradação ocorresse. A estabilidade com o congelamento rápido foi maior que para o congelamento a -18 °C. Amidos com alto teor de amilopectina dificultam a sinérese. Entretanto moléculas de amilopectina altamente

ramificadas podem cristalizar fortemente ou podem formar géis com textura rugosa, da mesma forma como é observado no caso de amidos com alto teor de amilose. Estes géis com textura rugosa levam à separação de água ou sinérese durante o processo de retrogradação (ATICHOKUDOMCHAI; VARAVINIT; CHINACHOTI, 2002).

Os amidos de diferentes fontes botânicas apresentam propriedades térmicas diferentes. Amidos de trigo e arroz tiveram a menor energia de gelificação (1,75 e 2,21 cal/g, respectivamente) e féculas de batata e araruta maiores energia de gelificação (3,62 e 3,27 cal/g, respectivamente) comparado com outros amidos estudados. A modificação química do amido diminuiu estes valores e reduziu ou eliminou a recristalização dos amidos depois do armazenamento a 4°C ou depois de 10 ciclos de congelamento descongelamento. As endotermas dos amidos e féculas após armazenamento refrigerado ou ciclos de congelamento/descongelamento ocorreram em temperaturas muito menores do que as de gelificação (WHITE; ABBAS; JOHNSON, 1989).

A avaliação da estabilidade no armazenamento sob congelamento foi feita por Villacrés e Espín (1996). Os ciclos sucessivos de congelamento/descongelamento, mostraram que o amido de oca (*Oxaslis tuberosa*) proporcionou menor grau de sinérese e melhor estabilidade durante o armazenamento sob congelamento que os géis de mashua (*Tropaeolum tuberosum*), melloco (*Ullucus tuberosus* Jas), miso (*Mirabilis expansa*) e trigo (Tabela 04).

Tabela 04. Valor médio (2 repetições) de variação da sinérese expressa percentagem de água perdida em relação ao ciclo de congelamento/descongelamento de géis de diversos amidos submetidos a estresse de congelamento/descongelamento.

Dias de armazenamento	Amidos				
	<i>Oca</i> ⁽¹⁾	<i>Melloco</i> ⁽²⁾	<i>Mashua</i> ⁽³⁾	<i>Miso</i> ⁽⁴⁾	<i>Trigo</i> ⁽⁵⁾
3	7,23	56,01	49,88	52,37	66,00
6	8,09	64,50	54,88	53,83	67,60
9	11,61	64,98	55,08	55,72	68,51
12	14,79	65,86	55,37	57,08	69,50
15	17,21	66,28	58,10	57,31	70,57
18	21,0	67,58	61,87	60,80	72,72
21	21,35	68,12	64,00	62,73	72,70

Fonte: Villacrés e Espín (1996)

Legenda: ⁽¹⁾10 variedades de oca, ⁽²⁾10 de melloco, ⁽³⁾8 de mashua, ⁽⁴⁾8 de miso e ⁽⁵⁾ uma amostra de trigo.

Os géis de *melloco*, *mashua* e *miso* mostraram-se tão instáveis como o de trigo, com alto valor de sinérese desde o primeiro ciclo (3 dias). A quantidade de água liberada dos géis de *oca* foi menor que de outros géis, apesar de seu maior conteúdo de amilose ser o maior (29%). Em testes iniciais de estabilidade, à temperatura ambiente, notou-se que os amidos gelificados de *melloco*, *mashua*, *miso* e trigo apresentaram-se fragilizados e começaram a perder viscosidade já no quarto dia de armazenamento. Neste mesmo período, os amidos gelificados de *oca* ainda conservaram algumas de suas características iniciais (VILLACRÉS; ESPÍN, 1996).

2.4 Hipóteses para diferenças de resistência de amidos em condições de estresse

Amidos e féculas de diferentes fontes botânicas originam diferente comportamento sob os tratamentos estressantes.

Praznik et al. (1999) investigaram amidos extraídos de milho ceroso, amaranto, quinoa, trigo, milheto e *buckwheat* (*Fagopyrum esculentum*) para estabelecer as propriedades tecnológicas como gelificação, estabilidade ao estresse cisalhamento, resistência e estabilidade a ciclos contínuos de congelamento e descongelamento. Segundo os autores as propriedades tecnológicas estão correlacionadas com características moleculares, tais como tipo de ramificação determinada pela capacidade de complexação com iodo, massa molar, volume ocupado das estruturas helicoidais de glucanas, densidade de empacotamento das hélices de glucanas e propriedades reológicas. Usando a complexação com iodo os autores conseguiram estabelecer que amido de amaranto, milho ceroso e quinoa, apresentam amilopectina com cadeias curtas ramificadas com massa molar média de 17.10^6 g/mol. Amido de milho ceroso apresentou alto potencial de gelificação (340 mPas), alta viscosidade a 95°C, baixa estabilidade em condições ácidas, média estabilidade cisalhamento e boa estabilidade ao

congelamento/descongelamento. Para amido de amaranto a viscosidade a 95°C foi de 122 mPas, com baixa resistência à acidez mas alta resistência ao cisalhamento e também alta estabilidade ao congelamento/descongelamento. Amido de quínoa também foi caracterizado com amilopectina do tipo cadeias curtas ramificadas, mas as ramificações mostraram-se significativamente mais longas que as do amido de milho ceroso e amaranto. Com massa molar 11.10^6 g/mol e viscosidade de 187 mPas a 95°C, o amido de quínoa mostrou resistência à acidez e cisalhamento em relação aos amidos de milho ceroso e amaranto, mas instável na avaliação de resistência ao congelamento/descongelamento.

Praznik et al. (1999) citam ainda que a amilopectina dos amidos de trigo, milheto e *buckweat*, apresentaram porcentagens significativas de cadeias longas ramificadas de glucanas com 21,1, 32,1 e 24,3%, respectivamente e massas molares de 5.10^6 g/mol, 12.10^6 g/mol e 1510^6 g/mol, respectivamente. O amido de trigo com viscosidade a 95°C de 107 mPas, mostrou baixa estabilidade sob condições ácidas, alta estabilidade sob agitação. Amido de milheto, com uma viscosidade de 101 mPas a 95°C, apresentou-se como moderadamente estável à acidez e cisalhamento. Amido de *buckwheat* com uma viscosidade de 230 mPas a 95°C, não apresentou estabilidade sob condições ácidas nem para estresse de cisalhamento, mas apresentou muito boa performance ao estresse de congelamento/descongelamento.

Segundo os autores a massa molar não é o parâmetro principal para distinguir diferenças nas qualidades tecnológicas, como as diferenças na estabilidade ao estresse de cisalhamento, resistência a condições ácidas ou estabilidade à variações de temperatura no congelamento/descongelamento. A propriedade que confere estabilidade ao congelamento/descongelamento seria a homogeneidade das ramificações. O amido de amaranto mostrou boa performance ao congelamento/descongelamento e também uniformidade das cadeias curtas. As características de ramificação em geral encontradas para amido de amaranto e densidade de empacotamento das hélices de glucanas como critério adicional, foram mais determinantes das suas propriedades tecnológicas do que a massa molar. O amido de quínoa tolerou melhor às condições ácidas devido a perda de empacotamento das cadeias de glucanas e por apresentar cadeias ramificadas longas. Ligações de hidrogênio estabilizam a conformação supramolecular, mesmo que as ligações glicosídicas sejam hidrolisadas. Sob condições ácidas, cadeias curtas ramificadas de glucanas em amido de milho

ceroso e amaranto, foram estabilizadas inter-molecularmente e foram empacotadas preferencialmente e muito mais restritas na reorganização da estrutura super-molecular que as cadeias de glucanas de amido de quinoa. Aparentemente a estabilidade a estresse mecânico e químico é conferida por contribuições de várias características moleculares, tais como tipo de padrão de ramificação, densidade de empacotamento e massa molar. Foram observadas alta e média estabilidade ao estresse de cisalhamento e as variações de temperatura nos ciclos de congelamento/descongelamento para cadeias curtas de glucana de amido de amaranto e milho ceroso, respectivamente. Segundo os autores não seria uma surpresa que esses mesmos amidos apresentassem baixa resistência a condições ácidas, pois estas cadeias são primariamente estabilizadas intra-molecularmente. Os amidos como do milho ceroso, amaranto e quinoa que apresentam cadeias ramificadas curtas de glucana, formaram pastas após um primeiro ciclo de congelamento/descongelamento. Entretanto amidos de trigo, milheto e *buckwheat* que apresentam cadeias ramificadas longas de glucanas foram preferencialmente estabilizadas por ligações inter-moleculares. Obviamente, as cadeias longas e perda empacotamento das cadeias de glucanas, resultando num decréscimo da resistência sob condições ácidas e baixa estabilidade ao congelamento/descongelamento. No caso do amido de *buckwheat* que é constituído por uma mistura de cadeias de glucanas longas e curtas, pode ocorrer estabilidade ao congelamento/descongelamento, comparada a amidos que tem cadeias curtas de glucanas (PRAZNIK et al., 1999).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Matérias-primas e origem

As plantas usadas na extração foram selecionadas em ensaios prévios (DAIUTO, 2000; LEONEL et al., 2001; LEONEL; CEREDA, 2002; LEONEL, 2003). Para contar com o maior número possível de variáveis, foram usadas como matéria-prima para extração 6 cultivares de mandioca (*Manihot esculenta*), dois de batata-doce (*Ipomea batatas*) e 10 outras féculas de tuberosas amiláceas tropicais.

- **Matérias-primas comerciais** foram adquiridas no mercado de Botucatu, SP. A mandioquinha-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*), o taro (*Colocasia esculenta*) e o inhame (*Dioscorea alata*) são cultivos comerciais do Estado de São Paulo onde só há uma cultivar disponível.
- **Variedades de batata doce** (*Ipomoea batatas*) foram utilizadas a BD 292 e 314, em função do teor de amilose, tamanho de grânulos e teor de fósforo. As variedades foram cedidas pelo Centro Nacional de Pesquisa em Hortaliças CNPH/EMBRAPA, Brasília por serem resistentes à broca e cultivadas em Botucatu.

- **Etnovarietades de mandioca** (*Manihot esculenta*). O Brasil é considerado o principal centro de origem genético da mandioca e por essa razão existe um número muito grande de variedades naturais, selecionadas ou melhoradas. As variedades foram melhoradas com critérios específicos que levaram em conta, entre outros, a produtividade agrícola, resistência a pragas e doenças, cor da película, massa-seca, etc. Como a variabilidade das características químicas incluindo a estrutura fina do amido não foram critérios considerados na seleção, decidiu-se buscar a variabilidade genética de etnovarietades de coleção do Departamento de Genética da ESALQ/USP já avaliada por Cury (1998). Foram considerados como fatores prévios de seleção, além da produtividade agrícola e cor branca ou creme da polpa, o teor de cianeto (maior e menor), teor de amilose aparente (maior e menor) e valores extremos de propriedades da pasta (RVA). As etnovarietades assim selecionadas foram: Departamento de Genética (DG) 100, 132, 135, 163, 272 e 387.
- **Varietades cultivadas**. Essas matérias-primas embora existam no Brasil, não são cultivadas comercialmente. As espécies cultivadas no CERAT/UNESP foram taioba (*Xanthosoma sagittifolium*), ahipa (*Pachyrhizus ahipa*), açafrão (*Curcuma longa*), araruta (*Maranta arundinacea*), zedoária (*Curcuma zedoária*) e gengibre (*Zingiber officinale*). A cultivar de mandioca Branca de Santa Catarina foi selecionada por ser uma cultivar tradicional e comercial no Brasil e sobre a qual existe ampla literatura, inclusive sendo assunto de pesquisa de Daiuto (2000) e Sarmento (1997).
- **Amidos e féculas comerciais** foram adotados como padrão para comparação dos amidos nativos extraídos. O amido de milho (Amisol 3408) da Corn Products e os produtos comerciais Amidomax 4500 e 5500 da Marca Cargill Agrícola S.A., que são féculas de mandioca modificadas. A fécula Amidomax 5500 (citado como mod 1) é recomendada para preparo de alimentos que são submetidos a altas temperaturas, acidez e agitação e a fécula Amidomax 4500 (citado como mod 2) utilizada como referência para a elaboração de alimentos que exijam resistência a ciclos de congelamento e descongelamento. A fécula comercial de biri foi obtida na China.

3.2 Extração das féculas

Quando necessária a extração, o procedimento foi padronizado para todas as matérias-primas, exceto para taro e inhame, pelas dificuldades encontradas. Para o inhame o empecilho foi a presença de mucopolissacarídeo enquanto que para o taro, além disso, o tamanho reduzido de grânulos também dificulta a separação e a decantação. Os procedimentos para viabilizar a extração da fécula de inhame são descritos em Daiuto et al. (2005) com uso de ácido oxálico/oxalato de amônio. No caso da extração de fécula de taro foi necessária centrifugação adicional.

Com exceção destas duas para as demais o procedimento constou de lavagem com água para retirada das impurezas e corte em pedaços, ainda com casca, com exceção da mandioca que foi previamente descascada. Os pedaços menores foram batidos com água na proporção de 1:2 respectivamente, em liquidificador industrial de aço inox de marca Visa Metalurgica, com capacidade de 20 litros e rotação de 3.370 g. O tempo foi fixado em 5 minutos. Esta etapa libera os grânulos de amido do tecido parenquimatoso de armazenamento. A suspensão obtida foi passada por peneiras de abertura de 0,075 e 0,045 mm, respectivamente.

O bagaço retido nas peneiras foi batido por mais uma vez com água (1:2) no mesmo liquidificador industrial, por 3 minutos, para melhorar a extração da fécula residual, embora não fosse objetivo fazer a extração completa.

A suspensão decantou por no mínimo 30 minutos e após a fécula foi recuperada do fundo do recipiente. Na separação de fécula de taro foi usada centrifuga com 3500 g/15 min.

A secagem das féculas foi feita parcialmente em câmara fria regulada entre 4 e 10 ° C, por 1 a 5 dias e depois completada por 24 horas em estufa com circulação de ar em temperatura entre 37 a 40 ° C (LEONEL et al.2004).

3.3 Caracterização das féculas e amido.

Os teores de umidade, amido e amilose aparente foram determinados nas féculas e amido para caracterizar as amostras e encontram-se no Apêndice 01.

O teor de umidade foi determinado segundo AOAC (1980). O teor de amido pelo método enzimático determinando-se o teor de açúcar, sendo feita a conversão a amido pela multiplicação da porcentagem de açúcar obtida pelo fator 0,9 (RICKARD; BEHN, 1987; SOMOGY, 1945). O teor de amilose foi estabelecido pela ISO 6647 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 1987).

3.3.1 Tamanho de grânulos

A contagem de grânulos do amido foi feita em microscópio ótico Zeiss AXIOSKOPII-Zeiss com sistema de análise de imagem por *software* KS 300. As medidas foram feitas segundo relato de Schoch e Maywald (1956) onde a dispersão de pequenas quantidades de amido foi feita em uma lâmina de vidro, usando uma gota de água e uma de glicerina. O uso de glicerina restringe a absorção de água pelos grânulos de amido, evitando que inchem e apresentem diâmetros maiores que os reais. Foram feitas 5 lâminas de cada amostra. A dispersão foi depois recoberta com uma lamínula. De cada lâmina foram feitas 100 contagens na objetiva de 10X com ocular de 10X, com um aumento total de 100X.

3.3.2 Teor de Fósforo

Foi determinado por método colorimétrico que se baseia na formação de um composto amarelo do sistema vanadomolibdofosfórico em acidez de 0,2 a 1,6 mol/L (Malavolta & Vitti, 1989), sendo utilizado espectrofotometro Perkin Elmer – Modelo Lambda 10.

3.3.3 Teor de carboxilas

A determinação do conteúdo de carboxilas nas amostras foi realizada conforme descrito por Smith (1967) e empregado por Parovuori et al. (1995). A fim de acidificar todas as carboxilas existentes, 500 mg de amostra foram suspensas em 30 mL de solução 0,1 N de HCl por 30 minutos sob temperatura ambiente (cerca de 20°C) mantidos sob agitação magnética. Após essa neutralização a amostra foi recuperada em cadinho de fundo poroso (nº 3) e

lavada exaustivamente com água deionizada, até que o pH da água de lavagem assegurasse que estivesse neutra. Segundo Smith (1967) esse procedimento é denominado *desmineralização*. A amostra era então transferida quantitativamente para um erlenmeyer e dispersa em 300 mL de água deionizada. A suspensão a seguir foi aquecida até a ebulição com agitação contínua para promover a gelificação do amido, permanecendo em ebulição por mais 15 minutos para completar a gelificação. Após esse período, a pasta ainda quente foi titulada com hidróxido de sódio 0,002 N até a viragem do indicador fenolftaleína. Os resultados obtidos por esse método representam os grupamentos carboxila, podendo incluir ácidos graxos complexados com a amilose. O cálculo da porcentagem de carboxilas no amido é feito pelo emprego da Equação:

$$\% \text{ COOH} = \text{mL amostra} \times \text{molaridade do álcali} \times 0,045 \times 100 / \text{g amostra seca.}$$

3.3.4 Viscosidade

A viscosidade aparente das pastas foi determinada em *Rapid Visco Analyser* (Newport Scientific). As amostras de 2,50g de massa seca (MS) corrigidas de acordo com a umidade da amostra, foram suspensas em 25mL água destilada e submetidas a uma programação de tempo-temperatura de três ciclos. O primeiro ciclo iniciou após a estabilização a 50°C (1 minuto). Constou de sete minutos e meio que correspondeu ao tempo necessário para aquecimento de 50 a 95°C, a uma taxa de 6°C/minuto. O segundo correspondeu a cinco minutos, mantendo-se a temperatura a 95°C e um terceiro ciclo de sete minutos e meio correspondendo ao resfriamento de 95 para 50 °C, a uma taxa de 6°C/minuto. O grau de cozimento dos grânulos de amido foi caracterizado pelo pico de viscosidade, temperatura de viscosidade máxima, temperatura de pasta, viscosidade da pasta a quente mantida a 95°C, queda de viscosidade (diferença do pico de viscosidade e viscosidade da pasta a quente mantida a 95°C), viscosidade final e tendência a retrogradação (diferença da viscosidade final e viscosidade da pasta a quente 95°C). A viscosidade das pastas foi expressa em unidades do equipamento RVU ou rapid visco units.

3.4 Avaliação da resistência dos géis de amido e féculas em condições de estresses

Foram utilizadas metodologias adaptadas para a realidade do uso do consumidor e do processamento em indústria, não levando em consideração a escala. Para alimentos congelados, o consumidor é orientado tecnicamente a descongelar o produto por apenas uma vez, razão da escolha de apenas 1 ciclo de congelamento/descongelamento, apesar da literatura citar metodologias com vários ciclos de congelamento/descongelamento (GUERREIRO, 2002). A temperatura de congelamento de -20°C foi selecionada por ser frequentemente utilizada pelas industriais de alimentos no armazenamento de pratos preparados, uma vez que inibe o crescimento microbiano e a atividade enzimática. O congelamento rápido foi descartado uma vez que a literatura (VARAVINIT et al., 2002) relata que esse tratamento, por formar pequenos cristais de gelo, não alteram a estrutura dos géis, portanto não permitiria diferenciar as respostas dos amidos. Para avaliar as féculas e amidos sob condições de acidez adotou-se o pH 3,5, que é comum em alimentos ácidos (GUERREIRO, 2002).

3.4.1 Preparo dos géis para as condições de estresses de esterilização, acidez, congelamento e congelamento/descongelamento

As suspensões de amido (5% peso seco/v) em água foram colocadas em béquers de 3 litros e aquecidas em banho-maria de água fervente (97°C) por 30 minutos. Foi adicionado benzoato de sódio (0,1%) aos géis, como conservante, segundo Hurtado-Bermúdez (1997). As análises de avaliação foram feitas após 1 e 3 dias do preparo dos géis em cada situação de armazenamento (ambiente, refrigeração e congelamento) uma vez que, no experimento de Guerreiro (2002), após esse tempo as variações encontradas foram mínimas.

3.4.1.1 Armazenamento de géis sujeitos a estresse de acidez

Após o resfriamento da pasta à temperatura ambiente amostras de 50 g de gel foram colocadas em copinhos plásticos descartáveis de café (50 mL). Os géis foram submetidos a duas condições de armazenamento, o Grupo 1 sob temperatura ambiente (28 °C)

e o Grupo 2 em temperatura de refrigeração em B.O.D. regulada a 4°C. Para os testes de resistência a acidez os géis foram avaliados sob pH natural dos amidos e féculas e pH ajustado para 3,5 com solução de ácido cítrico a 3 mol/L (GUERREIRO, 2002). Os testes foram feitos em duplicatas e as avaliações foram realizadas no gel frio e 1 e 3 dias após preparo do gel (Figura 04).

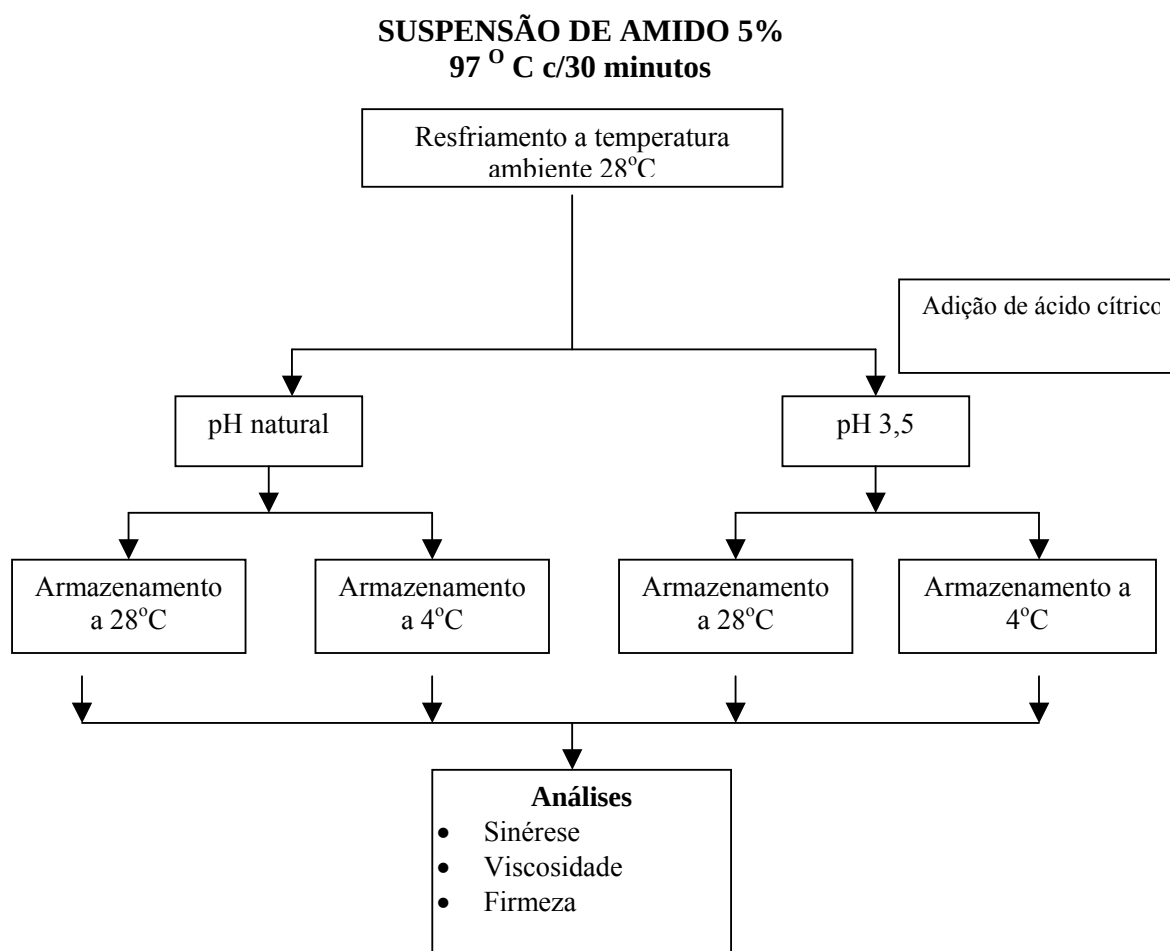


Figura 04. Fluxograma da metodologia de análise de géis de amidos e féculas de condição de estresse de resistência à acidez e armazenamento refrigerado.

3.4.1.2 Armazenamento de géis sujeitos a estresse de esterilização pelo calor

Após o resfriamento da pasta a temperatura ambiente (frio) 50 mL de gel foram colocados em erlenmeyer de 125 mL, o qual foi tampado com algodão e folha de

papel alumínio. O gel foi esterilizado por 2 horas a 121°C. Como no estresse anterior os géis foram submetidos a duas condições de armazenamento, o Grupo 1 sob temperatura ambiente (28°C) e o Grupo 2 em temperatura de refrigeração em B.O.D., regulada a 4°C. Em cada grupo os géis foram analisados sob pH natural dos amidos e féculas e pH ajustado para 3,5 com solução de ácido cítrico a 3M (Figura 05). Os testes foram feitos em duplicatas e as análises de avaliação foram realizadas no gel frio e após 1 e 3 dias após preparo do gel (GUERREIRO 2002).

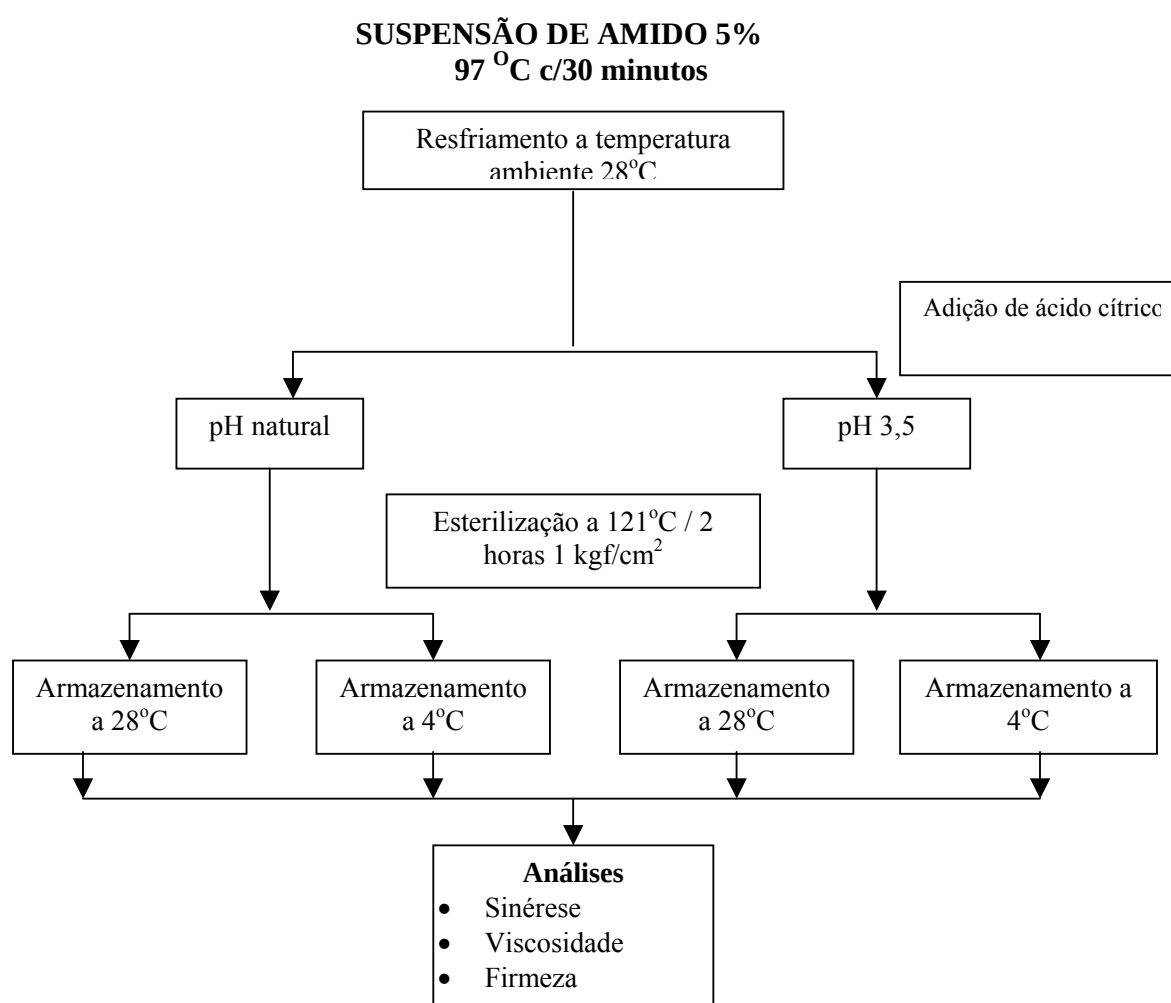


Figura 05. Fluxograma da metodologia de análise de géis de amidos e féculas em condição de estresse de resistência à esterilização.

3.4.1.3 Armazenamento de géis sujeitos a estresse congelamento e congelamento/descongelamento

Após o resfriamento da pasta em temperatura ambiente, 40 mL de gel foram colocados em copinhos de plásticos descartáveis de café (50mL) e tampados com folha de papel alumínio. Duas amostras foram congeladas para cada dia de análise. Ambas foram descongeladas no dia da análise e, enquanto uma delas foi centrifugada, a outra foi re-congelada nas mesmas condições (-20°C por 24 horas), formando 2 grupos analisados. A amostra foi descongelada no dia seguinte e centrifugada (Figura 06). Este processo permite criar condições de re-congelamento do produto depois de descongelado. As amostras, em duplicata, foram analisadas 1 e 3 dias de armazenamento. Tanto no congelamento quanto no congelamento-descongelamento, os géis foram analisados sob pH natural dos amidos e féculas e pH ajustado para 3,5 com solução de ácido cítrico a 3 mol/L (GUERREIRO, 2002).

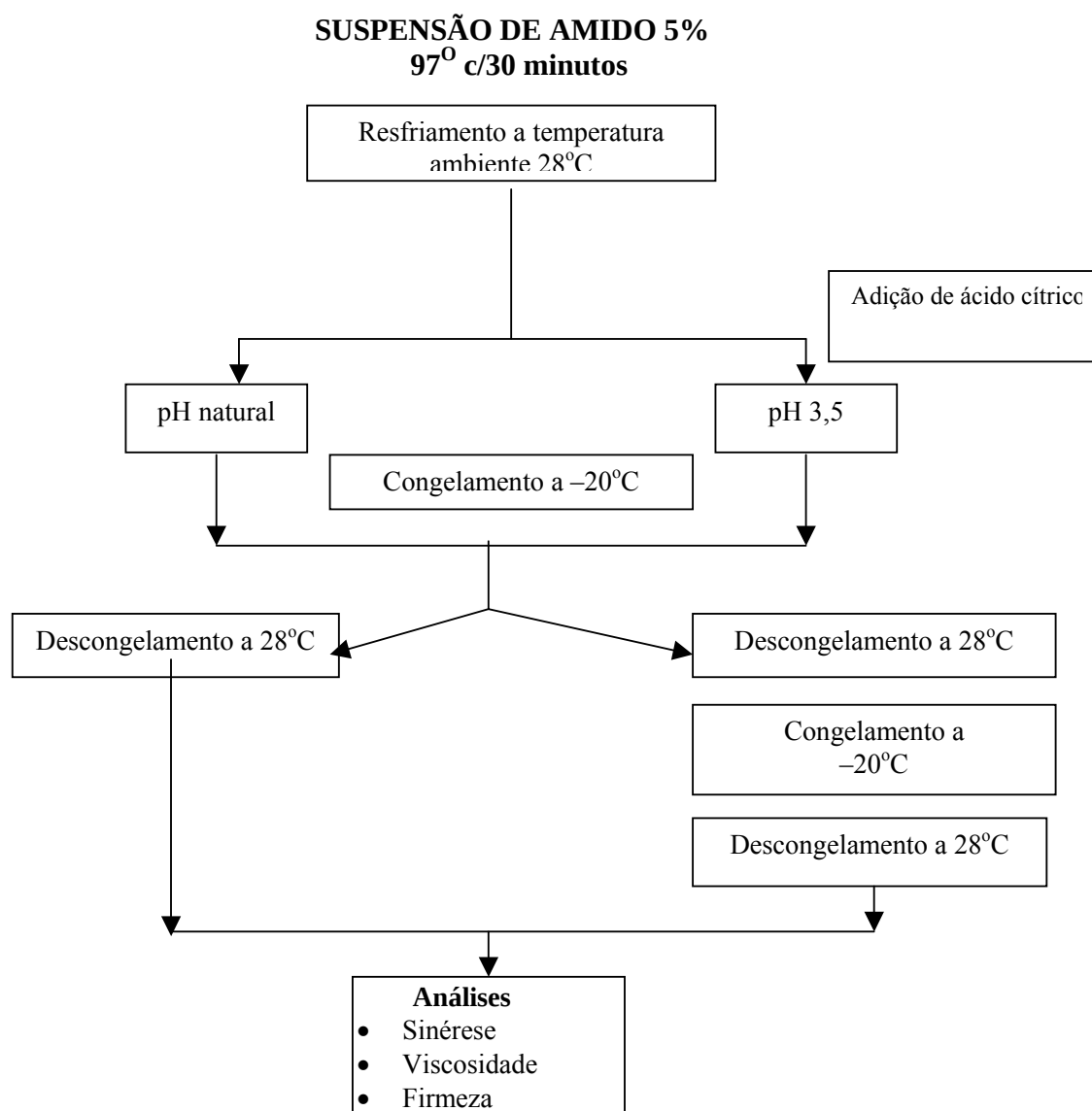


Figura 06. Fluxograma da metodologia de análise de géis de amidos e féculas em condição de estresse de resistência ao congelamento.

3.4.2 Análises das características funcionais em condições de estresse

3.4.2.1 Sinérese

A metodologia consiste na determinação da porcentagem de líquido liberado pelo gel. Os géis foram centrifugados a 5000 g/10 minuto e o líquido liberado foi

pesado e expresso em porcentagem do peso total da amostra (HOOD; SEIFRIED; MEYER, 1974).

3.4.2.2 Firmeza dos géis

A técnica utilizada para medir firmeza foi adaptada de Sarmiento (1997), na qual os géis foram colocados em copinhos plásticos e invertidos sobre placas de *Petri*, para estabelecer qual para estabelecer quanto o gel mantém ou não o formato do copinho. Foram medidas as alturas do copo e do gel para estabelecer a porcentagem de redução de firmeza do gel.

3.4.2.3 Viscosidade

A viscosidade aparente da pasta de amido, antes e depois de passar por condição de estresse foi medida com o aparelho *Brookfield*, modelo LVT, selecionando-se a haste mais adequada: 1, 2, 3 ou 4. Foi pré determinada a faixa de leitura a ser tomada (entre 20 e 60 no visor) para evitar valores extremos. A haste e rotação variaram em função da textura do gel analisado. Os resultados foram expressos em centipoise (cP).

3.5 Análise estatística

Com todos os resultados obtidos foram estabelecidos grupos que foram comparados entre si para verificar a ocorrência semelhanças. Para estabelecer esses grupos foram utilizadas diversas ferramentas: análises de correlação simples, *K-means clustering* que separa grupos de acordo com os valores médios, sendo utilizado o programa Sistas 8.0, sendo avaliadas as semelhanças pelos valores das diversas médias. Utilizou-se como referência o texto *Description of Pirouette Algorithms* (Infometrix, 1993).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para melhor conservação os alimentos são submetidos a processos que envolvem altas temperaturas, pressão, congelamento e outras condições extremas. Para obter alimentos de melhor qualidade é necessário selecionar amidos que resistam a esses processos. Artigos encontrados na literatura têm considerado este fato e alguns tentam simular as condições de estresses a que os alimentos são submetidos na indústria. Ainda assim a maior parte das avaliações são feitas do sistema amido-água e não considera a complexidade do alimento, onde outras substâncias podem interagir e afetar suas propriedades. A química do amido tem evoluído de forma rápida graças ao enfoque de polímero. Mais recentemente (McPHERSON; JANE, 1999; JANE et al., 1999; HOOVER, 2001; PERONI, 2003) a elucidação das cadeias laterais tem explicado alguns das propriedades do amido. Resultados de pesquisas são encontrados na literatura ligando a estrutura fina do amido às propriedades funcionais, mas poucas estabelecem ligações com as propriedades dos géis de amidos quando submetidos aos estresses usados no preparo de alimentos.

A hipótese da presente pesquisa é de que a estrutura fina seja a principal responsável pelas propriedades funcionais dos amidos, portanto seria também o principal fator para explicar as respostas dos géis às condições de estresse.

Para [Koizumi et al. \(1991\)](#), [as características das cadeias laterais da amilopectina seriam dependentes da espécie, portanto não deveriam variar muito. Se a distribuição das cadeias laterais da amilopectina são específicas para cada fonte botânica, significa que as diferentes variedades de uma mesma espécie apresentam distribuição similar.](#) Com essa justificativa os valores de distribuição de cadeias foram obtidos em literatura nacional (PERONI, 2003) em féculas que pertencem ao mesmo grupo das extraídas na presente pesquisa e da literatura internacional (McPHERSON; JANE, 1999; JANE et al., 1999; WANG; WHITE, 1994; HIZUKURI et al., 1983).

[Na tentativa de explicar as características dos amidos analisados nas condições de estresse por sua estrutura fina, adotou-se os mesmos grupos propostos por Peroni \(2003\) quando a autora classificou féculas tropicais quanto à sua estrutura fina conforme citado na revisão de literatura. Entretanto Peroni \(2003\) não analisou todos as féculas e amidos abordados nesta pesquisa, e como segundo Koizumi et al. \(1991\), as estruturas e tamanhos de cadeia lateral de amilopectina seriam característica de espécie, os resultados encontrados na literatura foram usados para complementar os disponíveis.](#) Outros amidos, como os comerciais de milho e mandioca, nativos e modificados apenas servirão de padrão para avaliar a resistência aos estresses.

[Caso os grupos estabelecidos por Peroni \(2003\) expliquem as respostas às condições de estresse estudadas na presente pesquisa, será possível aceitar a hipótese de que as estruturas e tamanhos das cadeias da amilopectina são específicas para espécie, caso contrário, outros fatores deverão ser encontrados para explicá-las.](#)

4.1 Caracterização dos amidos

Como outros fatores além da estrutura fina do amido poderão estar influenciando nas respostas dos géis às condições de estresse, foram estruturados grupos com cada um dos parâmetros analisados e comprimento de cadeia de amilopectina, que por sua vez foram comparados a respostas para as condições de estresse geradas pelos géis de cada amostra.

Os resultados das análises, que serviram de base ao presente estudo, podem ser encontrados em sua totalidade nos Apêndices 1 a 12.

4.1.1 Tamanho dos grânulos de amido

O tamanho dos grânulos e sua distribuição estão entre os fatores que mais acentuadamente afetam o comportamento dos amidos (RASPER, 1971). Pode afetar algumas propriedades funcionais como a expansão, solubilidade e digestibilidade (MOORTHY, 2002). A influência sobre as propriedades de aplicação e estrutura fina será analisada no decorrer desta discussão.

A literatura menciona as mensurações dos grânulos de amido como diâmetro maior e menor, porém há poucas citações sobre a da área dos mesmos.

A Figura 07 apresenta os histogramas e a dispersão das medidas de cada uma das variáveis (diâmetros maior, menor e área) para as amostras analisadas. A correlação para diâmetro maior e menor foi de 0,98, enquanto que para diâmetro maior e área e para área e diâmetro menor obteve-se uma correlação de 0,96.

Por terem sido altamente positivas e significativas pode-se inferir que as medidas variam dentro do mesmo padrão, portanto não houve necessidade de continuar a análise de cada dimensão, sendo selecionada apenas o diâmetro maior para elaboração dos Grupos. Foram definidos sete grupos na análise dos valores medianos de tamanho de grânulos. A Tabela 05 agrupa as féculas e amido quanto ao tamanho do diâmetro maior dos grânulos. No Apêndice 02 encontram-se os dados analisados.

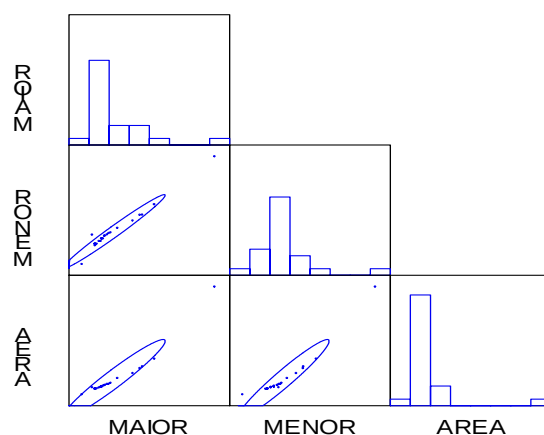


Figura 07. Gráfico demonstrando correlação da mediana dos diâmetros maior, menor e área.

Tabela 05. Grupos de féculas e amido em função do diâmetro maior em milimicras (μm) definidos pelos valores medianos de diâmetro maior das féculas e amido estudados.

Grupos	Limites μm	Féculas e amidos
Grupo 1	52,90	Biri
Grupo 2	32,60	Inhame
Grupo 3	25,46	Açafrão, araruta, mandioquinha salsa e zedoária
Grupo 4	17,30	BSC, gengibre e taioba
Grupo 5	14,93	Amido modificados, amido de milho, batata-doce (BD 292 e 314), mandiocas DGs 135, 163 e 387
Grupo 6	12,80	Ahipa, e mandiocas DGs 100,132 e 272
Grupo 7	8,20	Taro

As féculas de taro e biri se destacam pelos tamanhos extremos de grânulos, respectivamente com menor e maior diâmetros maiores. O valor da mediana (média da classe de maior frequência) de diâmetro maior para fécula de taro (Grupo 7) foi de 8,20 μm e para biri de 52,90 μm (Grupo 1). Se há concordância quanto à grandeza, é difícil comparar os valores absolutos, pois o tamanho de grânulos pode variar em função do método utilizado dentre outros fatores já citados na revisão de literatura. Dufour et al. (2002) encontraram os menores tamanhos (média de 10 μm) de diâmetro maior de grânulo para o taro, ahipa e taro

gigante, o que explica a demora em decantar e necessidade de centrifugação para separar os grânulos no processo de extração. Strauss e Griffin (1984 apud MOORTHY, 2002) examinaram a fécula de um grande número de cultivares de taro no Sul da Índia, e encontraram o o valor mais alto de diâmetro médio maior de 5,10 μm e o mais baixo de 1,79, com valor médio de 3,34 μm . Hurtado (1997) encontrou para fécula de taro diâmetro maior de 5 μm . Goering e De Haas (1972), analisando 12 variedades de *Colocasia esculenta*, obtiveram com microscópio óptico e lâmina micrométrica diâmetros de 0,75 a 6,6 μm e forma esférica. Deang e Rosário (1993) citam as formas esféricas e ovais para o amido de taro e diâmetros de 1,6 a 6 μm .

A fécula de biri foi estudada por Leonel (2003) e apresentou grânulos com diâmetro médio menor de 43,06 μm e diâmetro médio maior de 59,61 μm . Hurtado (1997) obteve medidas menores, com diâmetro médio menor de 25 μm e diâmetro médio maior de 45 μm . Jane et al. (1994) usando o mesmo método de Hurtado-Bermúdez (1997) descreveram os grânulos como apresentando 2 eixos de 30 a 100 μm e 25 a 65 μm , respectivamente. O grânulo da fécula de biri também foi destacado por Dufour et al. (2002) dentre os amidos de fontes não convencionais por eles avaliados (27 a 30 μm de diâmetro menor).

O Grupo 2 constou apenas dos grânulos de fécula de inhame com média do diâmetro maior de 32,60 μm . Daiuto et al. (2005) ao analisarem o efeito da extração sobre o tamanho dos grânulos de fécula de inhame (*Dioscorea alata*) estabeleceram que os valores encontrados seguiram uma distribuição normal, com valor de média e mediana muito próximos. Com um total de 511 leituras, os diâmetros menores variaram de um mínimo de 10,3 a um máximo de 45,80 μm , enquanto que o diâmetro maior variou de 13,52 a 66,10 μm . Hurtado (1997) obteve para *Dioscorea alata* grânulos de formato elipsóide e ovóide, com diâmetro médio menor de 13 μm e diâmetro médio maior de 18 μm .

O Grupo 3 agrupou as féculas de açafrão, araruta, mandioquinha salsa e zedoária com média do diâmetro médio maior de 25,46 μm . Utilizando a mesma técnica e equipamento para medidas de diâmetros de grânulos de amido. Leonel (2003) encontrou valores próximos. Para os grânulos de amido extraído de araruta a média do diâmetro maior foi de 29,54 μm . Para fécula extraída de açafrão a autora encontrou diâmetro médio maior de

26,10 μm . Para fécula de zedoária Leonel et al.(2001) encontraram 28,26 μm para o diâmetro maior do grânulo de amido. Jane et al. (1994) usando o mesmo método analisaram grânulos de amido de cúrcuma branca (*Curcuma zeodoaria roscoe*) encontraram que os grânulos têm um eixo longo, de 24 a 60 μm e um eixo mais curto de 12 a 30 μm . Para mandioquinha salsa Leonel et al. (2001) encontraram o valor de 20,68 μm para o diâmetro médio maior.

O Grupo 4 foi representado pelas féculas de mandioca (BSC), gengibre e taioba com valor de 17,30 μm para a mediana do diâmetro maior. Para mandioca (BSC) Daiuto (2000) encontrou valor médio de diâmetro de 17,94 μm para os grânulos de amido de tecido mais maduro em estudo da raiz. Leonel (2003) encontrou para fécula de mandioca 17,10 μm para o diâmetro médio maior. Para fécula de gengibre a mesma autora determinou um diâmetro maior de 17,78 μm . Para fécula de taioba Leonel (2003) encontrou um diâmetro médio maior de 12,87 μm e Hurtado (1997) usando o mesmo método obteve 12 μm .

O Grupo 5 engloba as féculas modificadas, o amido de milho, as féculas de batata doce (BD 292 e 314) e as mandiocas DGs 135, 163 e 387 com média de 14,93 μm de diâmetro maior. Leonel (2003) com técnica *Scanning Electron Microscopy* encontrou para os grânulos de amido extraídos de batata doce diâmetro médio maior de 19,40 μm e Hurtado (1997) usando o mesmo método obteve um diâmetro médio maior de 15 μm . Os valores obtidos por esses dois autores foram semelhantes. Jane et al. (1994) usando o mesmo método obtiveram grânulos arredondados com diâmetro entre 5 e 25 μm . Para amido de milho Hurtado-Bermúdez (1997), cita um diâmetro maior de 15 μm .

O Grupo 6 compreende as féculas de ahipa, e das mandiocas DGs 100, 132 e 272 com diâmetro médio maior de 12,80 μm . Leonel (2003) encontrou para os grânulos de amido extraído de ahipa um diâmetro maior de 18,58 μm enquanto Hurtado (1997) obteve apenas 8 μm . Milanez (2002) estudou o desenvolvimento de plantas de *Pachyrhizus ahipa* observando que o processo de tuberização da raiz principal dessa planta envolve não somente a atividade de um câmbio vascular típico, mas também, a atividade de câmbios assessoriais distribuídos por todo o órgão. Por essa razão, não se observa um gradiente de desenvolvimento dos tecidos, o que propicia a ocorrência de distribuição de tamanho de grânulos de amido mais homogênea.

Como citado na revisão de literatura o tamanho do grânulo varia com vários fatores mencionados como idade da planta e inclusive com o desenvolvimento da raiz

de reserva. Daiuto (2000) encontrou variabilidade dos grânulos de amido extraídos de regiões em diferentes estádios de desenvolvimento da raiz de mandioca. Para féculas de mandioca avaliadas tem-se a BSC que é cultivar comercial cujos dados de tamanho de grânulos estão disponíveis na literatura (SARMENTO, 1997 e DAIUTO, 2000), mas para as mandiocas representadas pelas introduções do Departamento de Genética (DGs) não existem dados na literatura, pois as cultivares fazem parte de um banco de germoplasma ainda não estudado para as características do amido. Além disso, os autores não costumam especificar a cultivar ou variedade analisada e há muita confusão na designação de produtos de mandioca em inglês. Jane et al. (1994) analisaram duas amostras denominadas de tapioca e *yuca* que na verdade devem ser sinônimos.

Sriroth et al. (1999) estudando quatro cultivares comerciais de mandioca na Tailândia e a influência do tempo de colheita sobre a estrutura dos grânulos de amido observaram através da análise de tamanho de grânulos de amido utilizando sistema de análise de imagem (Carl Zeiss, KS 400 v2) acoplado a microscópio óptico (Axiophol 2 Zeiss) que a distribuição de tamanho dos grânulos foi afetada pela idade da raiz, ocorrendo uma mudança gradativa de uma distribuição normal para bimodal. O diâmetro médio para 5 épocas de colheita foi de 15 μm , com distribuição de diâmetros entre 8 e 22 μm . É preciso lembrar que ao contrário do Brasil a Tailândia tem um período específico do ano para a colheita, o que deve acarretar maior uniformidade da granulometria.

Com a mesma metodologia de medida dos grânulos de amido, Hurtado (1997) obteve diâmetros maior de 12 μm . Jane et al. (1994) encontraram para o eixo maior a variação de 5 a 25 μm . Defloor, Dehing e Delcour (1998) determinaram propriedades físico-químicas de féculas de mandioca e encontraram distribuição de diâmetros dos grânulos das féculas entre 3 e 32 μm , com diâmetro médio de 9,5 a 13,6 μm . Garcia et al. (1997) encontraram grânulos com diâmetros entre 3 e 30 μm e diâmetro médio de 15 μm . Yamada et al. (1987) determinaram o diâmetro médio dos grânulos como sendo de 14 μm .

4.1.2 Amilose

A literatura especializada relata que a amilose define, em grande parte, as propriedades do amido. O teor de amilose varia consideravelmente entre diferentes amidos nativos e naqueles em que as matérias-primas passaram por modificações genéticas a fim de obter conteúdos de amilose variando de 0 a > 75% (MOORTHY, 2002). O teor de amilose aparente dos amidos nativos, ou seja, aquele que proporciona cor azul com iodo, se encontra na faixa entre 10 e 40%. O *amilomaize* é exemplo de amido extraído de plantas de milho modificadas geneticamente para apresentar 70% de amilose no amido, mas que não gelifica devido à temperatura de gelificação deste amido ser maior que 120°C. Em razão disso o amido de *amilomaize* se apresenta como resistente à cocção, que ocorre em função da resistência da rede cristalina formada pela amilose (HURTADO, 1997).

4.1.2.1 Amilose Aparente

Os amidos foram separados em cinco grupos, de acordo com as médias dos teores de amilose aparente, que são apresentados na Tabela 06, sempre expresso em percentagem sobre o teor de amido. Os valores de amilose aparente analisados encontram-se no Apêndice 01.

Tabela 06. Grupos de féculas e amido definidos pelos valores médios do teor de amilose aparente (por cento de amido).

Grupos	% de amilose aparente	Féculas e amidos
Grupo 1	10,67	Taro
Grupo 2	16,30 a 17,26	Ahipa, BD 314, mandioca BSC, <u>mandioquinha-salsa</u> e féculas modificadas (mod 1 e mod 2)
Grupo 3	18,40 a 20,74	araruta, BD 292, mandiocas DGs 132, 135,163, gengibre, milho e inhame
Grupo 4	21,90 a 25,00	Mandiocas, DGs 100, 272, DG 387, taioba e zedoária
Grupo 5	29,89 a 32,24	açafrão e biri

A fécula de taro forma o Grupo 1, isolada dos demais pelo menor teor de amilose (10,67%). O Grupo 2 formado pelas féculas de ahipa, BD 314, BSC, mandioquinha-salsa e féculas modificadas (mod 1 e mod 2), apresentaram teores de amilose na faixa de 16,30 a 17,26%. As féculas de araruta, de batata doce BD 292, mandiocas (DGs 132, 135, 163), gengibre, milho e inhame compreendem o Grupo 3, cujo teor de amilose esteve entre 18,40 e 20,74%. As féculas de mandioca DGs 100, 272, DG 387, assim como as de taioba e zedoária, apresentaram teor de amilose aparente entre 21,90 e 25,00%, formando o Grupo 4. Finalmente, o Grupo 5 foi formado pelas féculas de açafrão e biri que apresentaram valores de amilose superiores a 25,00%, de 32,24 e 29,89%, respectivamente.

Os valores de amilose aparente encontrados são confirmados pela literatura, embora possam apresentar valores absolutos diferentes. Para a fécula de taro, Peroni (2003) também encontrou o menor valor de amilose aparente (10,2%) comparado a outras féculas. Para féculas de açafrão e biri também os valores foram mais altos, 45,1 e 33,7 %, respectivamente. Soni et al. (1999, apud MOORTHY, 2002), reportaram para fécula de biri valores superiores a 38%. A fécula de inhame apresentou valor inferior ao da literatura, 20,43% comparado com valores de 35% encontrado por Peroni (2003) cuja fécula, caso seja considerado esse valor absoluto, estaria enquadrada no grupo do biri e açafrão. Farhat et al. (1999, apud MOORTHY et al., 2002) citam valores de 25% para *D.alata* e Dufor et. al. (2000) enquadram o inhame no grupo de amidos e féculas cujo teor de amilose foi maior que 25%.

Peroni (2003) encontrou para féculas de araruta, mandioquinha-salsa e mandioca valores de amilose aparente de 21,9; 21,3 e 21,8%, respectivamente; variação que poderia ser classificada como de um mesmo grupo. Os teores de amilose aparente para fécula de batata doce e gengibre encontrados pela autora também foram superiores ao obtido neste estudo, de 25,6 e 28,2%, respectivamente. Essa variabilidade poderia ser explicada, pois Moorthy (2001), também cita valores de amilose que variam de 20 a 25%, em função da variedade de batata doce. Além disso esses valores podem variar em função da metodologia utilizada.

Em relação às féculas de mandiocas, é reportado na literatura valores que variam de 13,6 a 23,8% (RICKARD et al., 1991). As féculas de mandiocas avaliadas estiveram entre 21,35 e 24,17% para as DGs, de 16,54 e 17,01% para as modificadas 1 e 2 e 16,33% para a da BSC. Destas a fécula da cultivar Branca de Santa Catarina, cultivo

comercial, está próxima do relato de Rickard et al. (1991). Vale lembrar que as féculas da coleção do Departamento de Genética da ESALQ (DGs) não são originárias de variedades selecionadas. Teores de 26,60 a 26,90% foram encontrados por Franco e Ciacco (1992) para féculas de mandioca. Para a fécula BSC, Sarmiento (1997) encontrou valores que variaram de 16,61 a 18,03% dos 10 aos 24 meses após plantio com um valor médio neste período de colheita de 17,50% sendo que os valores encontrados neste experimento estão dentro desta faixa para esta cultivar de mandioca. As variedades do grupo das DG's não são cultivos comerciais.

Dufour et al. (2000) dividiram os amidos analisados em grupos quanto ao teor de amilose aparente, que variou de 2 a 32%. A classe de amidos com baixo teor de amilose continha apenas a cultivar branca de mandioquinha-salsa. O conteúdo de amilose aparente considerado médio a baixo (10 a 16%) compreendeu outros cultivares de mandioquinha-salsa e os *aroides* (taro). O conteúdo médio de amilose aparente (em torno de 20%) corresponde à classe representada pela batata, mandioca, *ulluco*, araruta e alguns cultivares de inhame. Os mais altos teores de amilose aparente (acima de 25%) ocorreram na classe do biri, inhame e batata. Novamente os grupos estabelecidos por Dufour et al. (2002) concordam com os da presente pesquisa, principalmente para os valores extremos como do taro e biri.

O teor de amilose conforme já relatado na revisão bibliográfica é comumente medido por métodos que envolvem a reação com iodo, sendo medida a absorbância do complexo amido-iodo (*blue value*). Peroni (2003), ressalva que das diversas metodologias disponíveis nenhuma pode ser considerada como ideal razão pela qual há considerável variação nos dados da literatura. A determinação da amilose aparente é influenciada principalmente pelas cadeias ramificadas externas da amilopectina que segundo a autora estabelece o teor real de amilose no amido.

Para McPherson e Jane (1999) a titulação com iodo mostrou que a fécula de batata normal apresenta maior teor de amilose aparente (37,8%) que fécula de batata doce (33,1%), fécula de inhame (29,2%) e fécula de batata *waxy* (19,2%). Descontando-se a amilopectina calculada por afinidade de iodo para aqueles amidos, os valores de amilose absoluta foram de 18,3 % para batata normal, de 0% para batata *waxy*, de 22,8% para batata-doce e de 17,7% para o inhame. As proporções de amilose e amilopectina, calculadas pelo

total de carboidratos em cada pico, arbitrariamente cortada no ponto mínimo de ambos *blue value* e carboidratos totais, mostraram 27,3% para a fração de amilose em fécula de batata normal, 25% para inhame e de 21,1% para batata doce. As diferenças entre os teores de amilose absoluta obtidos por titulação com iodo podem ser atribuídas à amilopectina de menor peso molecular.

Peroni (2003) analisando féculas de tuberosas por cromatografia de permeação em gel (GPC) para verificar a distribuição do peso molecular dos amidos constatou que féculas de araruta, batata-doce e taro apresentaram picos de *blue value* mais largos para amilose, por volta da fração 55, indicando a presença de moléculas de alto peso molecular quando comparados aos demais amidos. Por outro lado, as féculas de biri, gengibre e inhame apresentaram picos de *blue value* para amilose nas frações próxima a 65, indicando pesos moleculares menores, pois essas moléculas foram eluídas em frações mais distantes da fração em que a amilopectina foi eluída. A fécula de açafrão apresentou o maior e mais estreito pico de *blue value* na fração 70, indicando maior porcentagem de moléculas de amilose de menor peso molecular em relação a todos os outros amidos estudados (Peroni, 2003). Como é possível constatar, o teor de amilose não está diretamente relacionado ao peso molecular das féculas. Assim, por exemplo, tem-se a fécula de taro, com menor teor de amilose aparente, que eluiu junto com araruta e batata doce de maiores teores, ou seja, apresentam teores diferentes de amilose aparente para peso molecular semelhante.

Os resultados de Peroni (2003) justificam o baixo teor de amilose aparente encontrado para fécula de taro, explicado pela alta proporção de múltiplas ramificações da amilopectina encontrados (PERONI, 2003). Esta hipótese é fortalecida na citação na literatura de Bello-Pérez et al. (1996), segundo os quais, valores mais baixos de afinidade com iodo e teor de amilose, podem estar ligados à presença de cadeias ramificadas curtas nas moléculas de amilopectina e amilose livre, enquanto que altos valores implicam em cadeias ramificadas longas de amilopectina.

Peroni (2003) também calculou a distribuição do peso molecular tomando como base os açúcares totais, enquanto os valores de *blue value* foram usados para identificar as frações de amilose e amilopectina nos cromatogramas e calculou a relação BV/CHO no pico em que a amilopectina foi eluída (fração 27) para todos os amidos. Os valores de BV/CHO para o pico da amilopectina citados por Peroni (2003), podem ser

destacados em 3 grupos. O grupo com valores entre 0,22 a 0,46, que compreende as féculas de taro, mandioca, araruta e mandioquinha-salsa, o grupo de maior valor incluindo açafrão e biri (1,12 e 1,30 respectivamente) e o de valores intermediários, para féculas de batata-doce, gengibre e inhame, que variaram de 0,63 a 0,77. Já para os valores obtidos para pico da amilose, a autora inclui todos em dois grupos. Aquele formado pelas féculas de taro e mandioquinha-salsa, com menores valores e aquele formado pelas féculas de biri, açafrão, inhame e gengibre, com os maiores valores. Os valores elevados desta relação para as féculas de biri e açafrão, comparados aos demais, sugerem que a amilopectina destas féculas contém maiores proporções de cadeias ramificadas muito longas que poderiam ser B3 ou maiores, de acordo com Hizukuri (1981). Os maiores valores de *blue value* na fração da amilopectina obtidos para biri e açafrão podem ser atribuídos à formação de complexos destas cadeias muito longas com o iodo, podendo acarretar em uma superestimação do teor de amilose quando determinado por titulação potenciométrica. As féculas de biri e açafrão, inhame e gengibre apresentaram no trabalho de Peroni (2003) os mais elevados picos de *blue value* para a fração amilose, indicando que estes podem conter um elevado teor de amilose devido a sua grande afinidade pelo iodo, enquanto os amidos de mandioquinha-salsa e taro mostram os menores picos, indicando menores teores de amilose.

Observa-se no estudo de Peroni (2003) que os valores para pico de amilopectina diferenciaram grupos que coincidiram com os de amilose aparente. Assim, para as féculas que a autora analisou, aquelas que apresentavam maiores valores de amilose aparente também apresentaram maiores teores de BV/CHO para amilose. Estas féculas também vão se agrupar de forma semelhante pela autora, ao considerar quanto ao comprimento de cadeias da amilose e amilopectina, principalmente para os extremos como taro e biri.

Como os valores de amilose aparente do presente estudo ficaram distantes dos encontrados por Peroni (2003), principalmente para gengibre, inhame e batata doce, não se pode fazer a mesma afirmação em relação ao comprimento de cadeias, apesar de se tratar das mesmas matérias-primas estudadas. Apenas as féculas de gengibre e inhame estão no Grupo 5, mas junto a estas outras féculas que não deveriam estar agrupadas foram observadas, não havendo pois coincidência com dados da autora.

As féculas de açafrão e biri de Peroni (2003) apresentaram os maiores valores de BV/CHO para o pico da amilopectina, sendo o biri apontado como o que apresenta amilose de menor peso molecular. O taro também corresponde ao menor valor de BV/CHO nos picos da amilose e amilopectina, apresentando amilose de alto peso molecular e menor teor para amilose aparente. Estas féculas podem ser comparadas com as mesmas do presente estudo. Féculas de inhame, batata doce e gengibre podem ser destacadas em outro grupo, cujos valores de BV/CHO estiveram entre 0,63 e 0,77. Este poderia ser considerado um grupo que coincide com o formado pelos teores de amilose aparente na presente pesquisa. As três féculas foram incluídas no grupo em que os teores de amilose aparente estão na faixa de 18,4 e 20,74%. A batata-doce que é enquadrada neste grupo é a BD 292. Além destas três, o grupo engloba o amido de milho, e as féculas de araruta e de mandioca (DG 132, 163 e 135).

A fécula de araruta estaria junto com a de mandioca e de mandioquinha-salsa quanto aos valores de BV/CHO para Peroni (2003). Os resultados obtidos neste estudo enquadram a mandioquinha-salsa no grupo de uma cultivar de mandioca, a BSC, além da outra batata doce (BD 314), os amidos modificados e fécula de ahipa.

As mandiocas apresentam características mais variadas. Estão divididas em três grupos quanto ao teor de amilose aparente. Peroni (2003) avaliou apenas uma amostra de fécula de mandioca que é comercial. Possivelmente esse grupo de cultivares apresenta maior variabilidade que as citadas na literatura.

Comparando os grupos estabelecidos para o parâmetro comprimento de cadeia de Peroni (2003), com os de amilose aparente da presente pesquisa seria possível afirmar que a fécula de taro nos dois estudos formou um grupo isolado, com menor teor de amilose aparente, que poderia ser devido a menor porcentagem de cadeias B longas e maior porcentagem de cadeias curtas (A e B curtas). Portanto fécula de taro possivelmente apresenta as características descritas pela autora permanecendo em mesmo grupo para amilose aparente e comprimento de cadeia.

Uma relação semelhante poderia ser estabelecida para féculas de gengibre, inhame e BD 292, que estão no mesmo grupo de amilose aparente da araruta, milho, mandiocas DG 163,132 e 135 como já discutido, coincidindo com comprimento de cadeia de amilopectina que foi de 16-18% de cadeias B longas e 74-78% de cadeias A e B curtas. Até o momento poderíamos inferir que todas as féculas deste grupo teriam as mesmas características

de cadeia. Já para o grupo das féculas de mandioca DG 100, DG 135, DG 272, DG 387, taioba, zedoária, não existe aqui nenhum parâmetro de comparação com dados de Peroni (2003).

O grupo que compreende a fécula de mandioquinha-salsa inclui também a de batata-doce BD314 e a de mandioca BSC, as féculas modificadas e a fécula de ahipa. Para que esse grupo seja coerente, deveriam apresentar comprimento de cadeia longa B na faixa de DP igual a 7, como a mandioquinha-salsa e assim, como proporção média de cadeias curtas B e A (45%).

~~A distribuição dos comprimentos de cadeias ramificadas do amido é um importante parâmetro para a caracterização da estrutura molecular da amilopectina facilitando o entendimento da relação entre estrutura química e propriedades funcionais do amido (Peroni, 2003). A autora explica que a fração I dos cromatogramas que obteve, eluída no volume vazio da coluna continha principalmente, moléculas de amilose e algumas cadeias B muito longas de amilopectina (que poderiam ser B3 ou maiores). A fração II correspondeu às cadeias B2 da amilopectina (cadeias longas), e a fração III, era composta de cadeias A (mais externas) e cadeias B (mais externas) da amilopectina (citando Hizukuri, 1986).~~

4.1.3 Teor de fósforo

Um componente importante presente em amidos em geral é o fósforo, principalmente na forma de monoéster fosfato. A presença de fósforo em amidos desempenha um importante papel nas suas propriedades funcionais (LIM et al., 1994).

Em amidos modificados comercialmente, os fosfatados são recomendados para alimentos refrigerados ou congelados. Os grupamentos iônicos introduzidos na estrutura do amido repelem fisicamente a fração amido e reduzem a tendência à retrogradação. Por modificação pode ser obtido o amido mono-éster-fosfatado ou poliéster fosfatado. Suas propriedades o indicam para usos em gelatinas, gomas coloidais e conferem estabilidade ao congelamento (CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003).

Foram definidos quatro grupos a partir das médias dos teores de fósforo (Tabela 07). Os dados para análise estão no Apêndice 03.

Tabela 07. Grupos de féculas e amido definidos pelos valores médios do teor de fósforo.

Grupos	Fósforo g/100g	Féculas e amidos
Grupo 1	0,003 a 0,011	Amido de milho e féculas de mandioca modificadas e taioba
Grupo 2	0,015 a 0,023	Ahipa, BD 314, BSC, DGs 100,132, 135, 163, 272 e 387 e mandioquinha-salsa
Grupo 3	0,031 a 0,039	Araruta, biri, BD 292, gengibre e taro
Grupo 4	0,06 a 0,23	Açafrão, zedoária e inhame

A variação total foi de 0,03 a 0,23 g/100g. O Grupo 1 caracterizou-se pelos menores teores de fósforo, onde encontraram-se as féculas modificadas, amido de milho e fécula de taioba com valores de 0,003 a 0,011% (g/100g). O Grupo 2 compreende as féculas de ahipa, mandioquinha-salsa, batata doce (BD 314) e as de mandioca (BSC e DGs 100,132, 135, 163, 272 e 387), com teores de fósforo entre 0,015 a 0,023 %. Observa-se que este grupo englobou todas as féculas de mandioca. As féculas de araruta, biri, BD 292 e gengibre apresentaram valores de 0,031 a 0,039 % e formam o Grupo 3. O Grupo 4 foi caracterizado pelos maiores teores deste componente. Neste grupo estão as féculas de inhame com 0,06, zedoária com 0,15 e açafrão, com 0,23 %, o maior teor de fósforo.

O teor de fósforo foi determinado por Peroni (2003) também por método espectrofotométrico e a autora encontrou um grupo formado pelas féculas de mandioca e gengibre com valores de fósforo de 0,007%, as féculas de araruta, batata-doce e mandioquinha-salsa com valores de 0,014 a 0,018%, inhame e taro com 0,022 e 0,027% respectivamente e a fécula de biri com maior valor de 0,031%. A autora não fez determinação de fósforo no açafrão. Moorthy (2002) numa revisão de literatura realizada encontra valores de 0,045% para *Curcuma sp.*

Apenas para fécula de batata doce BD 314, o valor encontrado de 0,015% foi próximo aos 0,014% de Peroni (2003). No entanto, este fator não se faz tão relevante uma vez que o objetivo é apenas agrupar as féculas e amidos quanto aos seus teores. Em relação à ordem de grandeza também não ocorreu muita semelhança com dados de Peroni (2003), as féculas de mandioca tiveram valores próximos aos de batata doce para a autora.

Os dados de Peroni (2003) estão de acordo com Hoover (2001) e Gunaratne e Hoover (2002).

De modo geral e féculas avaliados no presente estudo apresentaram teores de fósforo superiores aos relatados na literatura. Alguns exemplos são a faixa de valores para fécula de mandioca relatada é de 0,007-0,012, para batata doce de 0,009-0,022, biri de 0,01-0,08 (MOORTHY, 2002). As diferenças podem ser resultado das metodologias de análise. Moorthy (2002) em artigo de revisão apresenta valores para várias tuberosas, no entanto, não é citada metodologia.

Uma suposta relação entre o grau de fosforilação e os comprimentos de cadeia da amilopectina foi estudada por Blennow et al.(1998), através de cromatografia de permeação em gel para féculas de araruta, batata e açafrão. Os autores encontraram que as cadeias derivadas de amidos altamente fosforilados foram eluídas primeiro na coluna, confirmando a presença de cadeias longas. Estes autores concluíram que amidos do tipo B e amidos com alto teor de amilose, com grande proporção de cadeias longas na amilopectina apresentam alto grau de fosforilação e elevados valores de GP.

Nos resultados obtidos na presente pesquisa, a fécula de açafrão (32,24% de amilose) se enquadra nesta afirmação, mas o mesmo não ocorre com a fécula de biri que também apresentou alto teor de amilose (29,99%). Já a fécula de inhame apresentou teor de fósforo mais elevado que a de biri e menor teor de amilose (20,47%). No grupo de comprimento de cadeias de amilopectina da literatura, inhame e biri estão no mesmo grupo com 16 a 18% de cadeias B longa e GP de 32 e 34, respectivamente, para féculas de inhame e biri.

Para McPherson e Jane (1999), as féculas de batata normal e *waxy* contêm mais fósforo que féculas de batata doce. Dextrinas de Nageli foram preparadas com fécula de batata, por hidrólise ácida a 25 °C e reteve 65,1% do total de fósforo e 45,2% do carboidrato original do amido nativo. Espectro obtido por ressonância magnética de fécula nativa e dextrina de Naegeli de batata em solução aquosa, mostraram que as estruturas dos grupos monoéster-fosfato foram preservadas durante a hidrólise prolongada. Estes resultados são consistentes com a presença de monoéster- fosfatos nas cadeias B da amilopectina, com um mínimo de 9 resíduos de glicose além dos pontos de ramificação $\alpha(1,6)$ (TAKEDA; HIZUKURI, 1982) e localizadas dentro das regiões cristalinas (MUHRBECK; ELIASSON, 1991; MUHRBECK, SVENSSON; ELIASSON, 1991).

4.1.4 Teor de carboxila

Na literatura existem poucas informações sobre a origem dos grupos carboxílicos nos amidos nativos e a influência destes grupos sobre as propriedades do amido.

Os amidos oxidados diferem de seus respectivos amidos nativos devido a viscosidade da pasta à quente mais baixa, menor peso molecular médio, baixas taxas de retrogradação de pastas aquecidas e aos radicais carboxil introduzidos na molécula de amilose; baixas temperaturas de pastas, taxas de geleificação mais rápidas e picos mais baixos de viscosidade; maior claridade das pastas, soluções e filmes; mais baixas tensões de estiramento de filmes secos; maior índice de brancura, melhoria de sabor e aroma, baixas contagens microbianas e caráter aniônico devido aos radicais carboxila (SWINKELS, 1996 apud CEREDA; VILPOUX;DEMIATE, 2003).

Os amidos foram classificados em 4 grupos quanto ao teor de carboxila, expresso em porcentagem de COOH por amido (% p/p). Os grupos podem ser visualizados na Tabela 08. Os dados da análise estão no Apêndice 03.

Tabela 08. Grupos de féculas e amido definidos pelos valores médios do teor de carboxila.

Grupos	Carboxilas (%)	Féculas e amidos
Grupo 1	0,27	Açafrão
Grupo 2	0,16 a 0,18	Mandioca mod 1 e inhame
Grupo 3	0,11 a 0,14	gengibre, DG 132, milho, zedoária, biri, taioba e BD 292
Grupo 4	0,07 a 0,09	Ahipa, araruta, BD 314, mandiocas BSC, DGs 100,135,163, 272,387, m.salsa, mandioca mod 2, taro

Quanto ao teor de carboxilas o açafrão forma novamente grupo isolado apresentando os maiores valores de porcentagem de carboxilas, com 0,27%.

Quanto ao teor de carboxilas o açafrão forma novamente grupo isolado apresentando os maiores valores de porcentagem de carboxilas, com 0,27%.

Não há muita literatura sobre o teor de carboxila das féculas avaliadas neste estudo. No entanto, Takisawa (2004) cita valores de 0,25; 0,17; 0,23; 0,27; 0,23 e 0,16 %, respectivamente para mandioquinha-salsa, mandioca, milho, batata, batata-doce e milho

ceroso. Esses valores são todos diferentes dos encontrados no presente estudo, embora se tenha utilizado a mesma metodologia. Como a quantidade de carboxilas nos amidos nativos é bem inferior àquelas das féculas ou amidos que recebem este tipo de modificação (adição de carboxilas) a determinação fica aquém dos limites da metodologia, o que ocasiona as flutuações encontradas.

4.1.5 Viscosidade

Os grânulos de amido são insolúveis em água fria, mas com aquecimento tornam-se mais solúveis e formam pastas com características importantes de aplicação tecnológica. As propriedades térmicas dos grânulos de amido são influenciadas pela cristalinidade, tamanho da partícula e estrutura fina da amilose e amilopectina (FUJITA et al., 1998).

Amidos com alta expansão sofrem grande inchamento quando aquecidos em água e as forças associativas internas do grânulo tornam-se frágeis com agitação mecânica e ação do calor, resultando em acentuada queda durante o cozimento (RICKARD et al., 1991).

Para avaliar as féculas das tuberosas amiláceas quanto suas propriedades de pasta e sua relação com outras características, os valores obtidos em aparelho RVA (*Rapid Visco Analyzer*) foram agrupados quanto aos parâmetros de propriedade de pasta.

Antes de estabelecer os grupos, foi verificada a possibilidade da existência de correlação entre os parâmetros obtidos pelo RVA. Observou-se uma correlação positiva alta para tendência à retrogradação e viscosidade final (0,97). Já para a queda de viscosidade e temperatura de pasta, a correlação também foi alta, mas negativa (-0,90), indicando que quanto maior um parâmetro menor o outro.

Uma análise de componentes principais (Figura 08), confirma que a viscosidade final e tendência à retrogradação apresentam proximidade e portanto comportamento semelhante. Observa-se também uma alta correlação negativa para queda de

viscosidade e temperatura de pasta. O componente principal 1 explica 59,206 e a CP 2 explica 36,967.

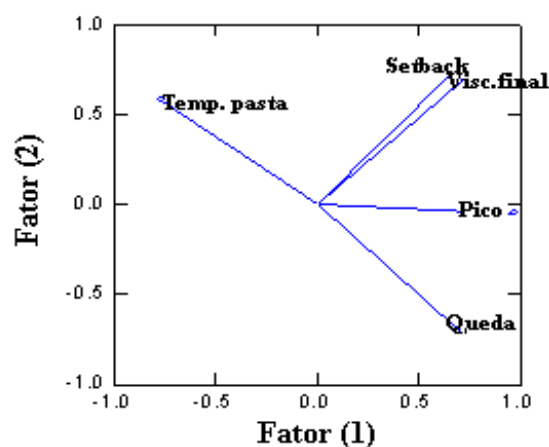


Figura 08. Análise de componentes principais dos parâmetros RVA

A partir da correlação e da análise de componentes principais foi possível selecionar dentre os parâmetros de viscosidade medidos pelo RVA, os mais significativos e dispensar aqueles que apresentam variação correlacionada. Dessa forma o agrupamento das féculas e amido de milho foi realizado a partir dos parâmetros de temperatura de pasta, viscosidade final e pico de viscosidade, que representam a variação dos demais parâmetros.

A Tabela 09 apresenta os valores obtidos pelo RVA para os grupos elaborados a partir dos parâmetros medidos para as féculas e amido analisados. Foram definidos 4 grupos.

Tabela 09. Parâmetros de viscosidade (RVA) medidos para féculas e amido e grupos formados definidos pelos valores médios.

Amidos e féculas	Viscosidade (Unidade RVU)				Tempo pico (min)	Temp.pasta (°C)
	Máxima	Queda	Final	Retrogradação		
Grupo 1						
Mod 1	340,1	37,2	386,9	195,8	5,0	61,8
Mod2	277,4	95,3	346,1	164,0	6,4	66,0
Zedoaria	311,9	33,8	442,9	164,8	9,8	79,7
Grupo 2						
Ahipa	196,0	130,0	103,5	37,5	5,3	65,6
Araruta	233,0	158,1	113,6	38,8	5,9	68,2
BD 292	188,1	88,2	128,5	28,5	6,2	73,9
DG 135	167,9	129,8	58,0	20,0	4,8	64,5
DG 163	181,3	121,3	94,4	34,5	4,9	64,4
DG 387	190,3	161,3	42,0	13,1	5,4	68,4
Grupo 3						
BD 314	263,0	120,3	218,0	75,4	5,9	72,6
Biri	246,0	147,8	160,0	61,8	5,8	68,2
BSC	279,2	188,2	134,7	43,7	5,3	61,6
DG 100	267,5	176,7	164,1	73,3	6,0	67,6
DG 132	268,7	163,0	187,0	81,1	5,9	64,8
DG 272	273,7	175,0	169,3	70,6	5,7	66,9
M. salsa	303,3	214,0	116,7	27,4	4,6	64,7
Grupo 4						
Açafrão	119,5	0,0	197,1	77,4	13,0	83,3
Gengibre	98,8	6,8	117,3	25,2	10,3	89,4
Inhame	59,0	6,3	71,5	18,8	10,8	86,9
Milho	130,5	37,2	136,9	43,6	8,8	87,4
Taioba	180,3	63,7	221,0	104,3	7,4	74,4
Taro	28,4	8,5	28,7	8,8	9,0	76,8

Hurtado (1997) analisou a viscosidade de pastas com viscógrafo Brabender, que embora seja um equipamento diferente medem variações equivalentes. O autor cita que os amidos de não cereais apresentam ampla gama de valores para a temperatura de pasta, de 48 °C para o amido de oca amarela a 84°C para o inhame. Também foi encontrada grande variação para a viscosidade máxima, desde 76 unidades Brabender (U.B) para o *bore* (*Xanthosoma robustum*) até 2080 U.B. para a batata parda (*Solanum tuberosum*). As féculas

de raízes e tubérculos andinos exibiram temperaturas de pasta menores que 68 °C e, em consequência, requerem menor consumo de energia durante sua cocção. Apresentam também viscosidades máximas maiores que 490 U.B., o que permite que com menores quantidades de amido seja possível obter uma viscosidade adequada. Os amidos com maiores tamanhos de grânulos como o biri, batata parda e oca, apresentaram as menores temperaturas de pasta (66,4; 46,8; 48,1 °C, respectivamente) e as maiores viscosidades máximas (1510, 2080 e 1150 U.B, respectivamente) em contraste com os amidos de menor tamanho de grânulos, como o bore e o taro. No entanto os valores obtidos para temperatura de pasta em RVA e tamanho de grânulos do presente estudo não foram concordantes com os resultados de Hurtado-Bermúdez (1997). A fécula de biri alcançou valores de 72,6 °C e 246 RVU, valor inferior de viscosidade comparado à fécula de mandioquinha-salsa e zedoária (303,3 e 311,90 U RVA, respectivamente) que apresentam menor tamanho de grânulos. A média de diâmetro maior foi de 25,46 µm para mandioquinha-salsa e zedoária e 56,90 µm para biri. Os dados obtidos para fécula de taro concordam com a hipótese do autor de que grânulos de menor tamanho apresentam maiores temperaturas de pasta e menores viscosidades máximas, pois atingiu baixo pico de viscosidade (28,40 RVU) e temperatura de pasta de 76,8 °C.

Amidos de cereais apresentam sempre temperaturas de pasta maiores que 86 °C e por isso requerem tempos prolongados para cocção. As viscosidades máximas desses amidos são menores que 60 U.B. e por isso são necessárias maiores quantidades para alcançar a viscosidade requerida à quente (HURTADO,1997).

A temperatura de pasta para amido de milho do presente estudo foi de 87,4 °C, concordando com o autor e pico de viscosidade de 130,5 RVU, um valor inferior a outras féculas em estudo (Tabela 09). Ao contrário, o milho ceroso e os amidos modificados mostraram uma viscosidade máxima de 530 U.B. e uma temperatura de pasta entre 60 e 72 °C (HURTADO, 1997). As féculas modificadas desta pesquisa apresentaram temperatura de pasta dentro da faixa citada pelo autor para amido de milho ceroso (61-66 °C) e viscosidade máxima de 277,40-340,10 RVU.

Dufour et al. (2002) citam 4 perfis de pastas quanto a viscosidade, o Tipo A: onde o pico de viscosidade durante o aquecimento foi alto (maior que 1000 unidades Brabender), mas o perfil apresentou a queda de metade a dois terços do valor do pico de viscosidade. Amidos de batata e mandioquinha-salsa (cultivar branca) apresentam este perfil.

Tipo B: caracterizado por alto pico e viscosidade final e zero de tendência à retrogradação. Este padrão foi observado para biri. Tipo C: com perfil intermediário entre os A, B e D, sendo representado pelo milho ceroso. Tipo D: todos os valores viscográficos foram baixos (abaixo de 200 unidades Brabender). Ocorreram no amido de trigo mole, milho e sorgo.

Este agrupamento verificado por Dufour et al. (2002) pode ser comparado ao perfil obtido para féculas e amido em RVA obtidos nesta pesquisa. O Grupo 2 e 3 apresentam as características citadas pelo autor como Tipo A. Os grupos englobam as mandiocas e destas apenas as DGs 135 e 387 não apresentam este perfil, com viscosidade final inferior a dois terços da viscosidade máxima. Mas como o autor inclui a fécula de madioquinha salsa, já a fécula de biri deste estudo não se enquadra do perfil de Dufour et al. (2002).

As féculas que compõem o Grupo 4 se enquadram mais no tipo B de Dufour et al. (2002), no entanto, com valores de tendência à retrogradação baixos mas diferentes de zero. O menor valor encontrado foi para fécula de taro. Para o autor esta fécula estaria enquadrado no tipo D devido aos baixos valores viscográficos. Já as féculas do Grupo 1 poderiam estar melhor enquadradas no Tipo C.

O Grupo1 inclui as féculas modificadas mod 1, mod 2 e zedoária, que caracterizam-se pelos valores elevados de pico de viscosidade e viscosidade final, apresentando também alta tendência à retrogradação. Para fécula de zedoária o alto teor de fósforo pode ter contribuído para a alta viscosidade a quente. Um elevado teor de fósforo em amidos de raízes e tubérculos pode contribuir para alta viscosidade (HOOVER, 2001; MOOTHY, 2001). Jane et al. (1999) citam que fécula de batata apresenta um alto pico de viscosidade como resultado da grande quantidade de grupos monoester-fosfato (0,089% base seca) e longas cadeias ramificadas. No entanto, a fécula de açafraão, que está classificada no Grupo 4, apresenta maior teor de fósforo e pico mais baixo que a fécula de zedoária, o que pode ser efeito de ligações fortes, que não permitem o inchamento. A fécula de zedoária apresenta também viscosidade final maior que a inicial e baixa queda (10,37%) em relação ao pico de viscosidade, o que caracterizaria alta retrogradação. A fécula de zedoária apresenta o segundo maior valor de amilose (25,02%) após o açafraão.

A viscosidade final é um parâmetro importante no uso de amido em alimento porque corresponde à viscosidade a ser desenvolvida no produto final, portanto,

apreciada pelo consumidor. Não se pode descartar um amido ou fécula por sua característica de viscosidade de pasta, pois de acordo com o tipo do alimento uma viscosidade maior ou menor pode ser desejável. Uma sopa pronta, por exemplo, não deve apresentar viscosidade final muito elevada que causaria uma sensação desagradável, mas para recheio de tortas a maior viscosidade evitaria que haja transbordamentos no transporte. Deve ser considerado também que o processamento industrial reduz a viscosidade e, portanto, essa queda deve ser considerada no cálculo da viscosidade desejada para o produto final. Outras características serão sempre desejáveis, tais como a estabilidade a altas temperaturas sob acidez e estabilidade mecânica, o que favorece o uso como ingrediente adequado em diversos alimentos.

O Grupo 1 difere do Grupo 4 (açafrão, gengibre, inhame, milho, taro e taioba) que também apresentou uma viscosidade final maior que o pico máximo. No entanto, os valores de queda foram menores e as féculas e o amido de milho apresentaram os maiores tempos necessários para se atingir o pico máximo e altas temperaturas de pasta. Corresponde ao grupo de menores valores de pico viscosidade. Para Peroni (2003) as féculas de açafrão, gengibre, inhame e taro apresentaram os maiores valores de temperatura de pasta (76,6 a >95°C) sendo agrupados da mesma forma que as féculas analisadas neste estudo, cuja faixa de temperatura foi 74,4 a 89,4 °C.

O Grupo 4 também apresentou o segundo menor valor de tendência à retrogradação, após o Grupo 1, o que caracteriza baixa tendência à retrogradação em relação a outros grupos. Destacam-se aqui aquelas féculas com alto teor de carboxilas como a de açafrão (0,27%) e féculas dos grupos 2 e 3, como apresentado na Tabela 08.

Fécula de inhame é relatada na literatura (PERONI, 2003), como de alta tendência à retrogradação. Já Franco, Wong e Jane (2002), avaliando amostras de amidos de trigo quanto a estrutura e propriedades, encontraram resultados que mostraram que o comprimento da cadeia ramificada de amilopectina influencia as propriedades térmicas e de pasta deste amido. A temperatura de pasta, pico de viscosidade da pasta e resistência ao cisalhamento aumentaram com o aumento do comprimento da cadeia ramificada de amilopectina. Mas o peso molecular da amilopectina e teor da amilose e fósforo das amostras de amido não diferiram significativamente a ponto de influir nas propriedades funcionais desta fécula. Para Peroni, (2003) o amido de taro apresentou temperatura de pasta elevada (77,5 °

C), indicando grânulos com ligações mais fortes, com pico de viscosidade máxima de 289 U RVA. A quebra foi acentuada, indicando pouca resistência a altas temperaturas e agitação mecânica. A autora cita que o baixo teor de amilose (10,2%) contribui para aumentar a resistência a retrogradação e o alto teor de fósforo (0,027%) pode ter contribuído para alcançar a alta viscosidade a quente. No presente estudo o perfil RVA para fécula de taro foi diferente, apesar de seu baixos teor de amilose como de Peroni (2003) e seu teor de fósforo superior (0,039%).

Peroni (2003) observou que féculas de gengibre, inhame e açafrão apresentaram perfis amilográficos de boa estabilidade térmica e mecânica. Tais resultados são compatíveis com forças de ligação fortes no interior dos grânulos, que resistem à quebra durante o período de cozimento (HOOVER, 2001).

Segundo McPherson e Jane (1999 apud PERONI, 2003) as moléculas lineares da amilose, fortemente associadas, mantêm a integridade do grânulo proporcionando maior resistência à agitação mecânica e temperatura de pasta mais elevada, porém proporciona baixo pico de viscosidade devido ao inchamento limitado dos grânulos. Espera-se alta tendência à retrogradação para as pastas dessas féculas.

No caso do amido de açafrão, a explicação para alta viscosidade a quente é dada por Sasaki e Matsuki, (1998 apud PERONI, 2003). As cadeias laterais muito longas da amilopectina podem contribuir para com o efeito, ao contrário do que acontece para inhame e gengibre. A presença de cadeias ramificadas muito longas (B3 ou maiores) presentes na amilopectina do amido de biri, assim como o elevado teor de fósforo (0,031%) podem ter contribuído para proporcionar alta viscosidade de pico (413 U RVA). Um maior número de ligações de hidrogênio pode ser estabelecido entre as cadeias de amilopectina mais longas e a água, contribuído para maior inchamento dos grânulos.

Estudos de viscosidade de fécula de açafrão mostraram variação entre duas espécies estudadas. A fécula de *Curcuma malabarica* apresentou alto pico de viscosidade comparado a fécula de outra espécie, a *C. zedoaria*. A remoção da curcumina da fécula de *C. zedoaria* resultou em aumento do pico de viscosidade desta fécula, que apresentou valores quase equivalentes aos da *C. malabarica*, confirmando a existência de complexo amido-curcumina em *C. zedoaria*. A queda de viscosidade foi baixa para géis de ambas as espécies, mas menor para *C. zedoaria*. Por esses resultados, os autores afirmaram que as duas féculas de

Curcuma assemelharam-se ao comportamento da fécula de inhame, mais do que da fécula de mandioca, que se caracteriza por considerável queda de viscosidade. Comparativamente, a alta tendência à retrogradação e a baixa queda de viscosidade das féculas de *Curcuma* podem ser devidos ao alto teor de fósforo. As ligações fosfato podem ser estabelecidas entre moléculas dos grânulos de amidos tornando-os mais estáveis (JYOTHI et al., (in press) apud MOORTHY, 2002).

Soni et al. (1985) e Hoover (2001) relata que féculas extraídas de inhame exibem alta temperatura de pasta (próximo 95 °C) e estabilidade térmica em relação a outras féculas, como batata doce (66-68 °C), mandioca (60-70 °C), taro (70-75 °C), araruta (72-75 °C). Com exceção da fécula de inhame, todas as demais apresentaram alto pico de viscosidade. A alta força do gel da fécula de inhame é desejável em muitas aplicações na indústria alimentícia.

Ainda segundo Peroni (2003), a fécula de gengibre foi a que apresentou a maior temperatura de pasta, com mais de 95 °C, seguida do açafrão com 84,5 °C. A maior proporção de cadeias longas na amilopectina foi, segundo a autora, responsável por esse aumento, pois essas cadeias formam duplas hélices longas e resultam em amplas regiões cristalinas. Com isso mais energia térmica seria necessária para romper a barreira cinética, para que ocorra completa dissociação (YUAN et al., 1993; FRANCO et al., 2002b). Conforme Peroni (2003), a fécula de açafrão apresentou alta porcentagem de cadeias longas. A fração III/II (% de cadeias de amilopectina ramificadas de cada fração, cadeias curtas e longas respectivamente) calculada pela autora mostrou uma proporção de ramificação de 4,81. Mas como se verifica nos resultados daquele trabalho, outras féculas como araruta, inhame, biri e batata doce apresentaram valores para esta fração de 4,58; 4,11; 4,81 e 4,75 respectivamente e temperaturas de pasta de 71,2 a 76,6 °C.

O Grupo 3 reuniu féculas de araruta, BD 314, biri, BSC e DGs 100,132, 272, com valores de pico de viscosidade entre 246,0 e 303,3 RVU. Peroni (2003) encontrou 413 RVU de pico para fécula de biri, explicando que esta fécula apresenta cadeias ramificadas muito longas (B3 ou maiores) na amilopectina, aliada a 0,031% de fósforo.

Valor intermediário de tendência à retrogradação foi obtido para Grupo 3, que engloba as féculas de açafrão, biri, batata doce (BD 314) e de mandiocas (DGs 100,132, 272). Peroni (2003) obteve o maior valor de tendência à retrogradação de (283 RVU)

para açafração, em relação a outras féculas, atribuindo este fato ao teor de amilose aparente da fécula (45,1%). Já para fécula de biri o valor tendência à retrogradação foi de 120 RVU e a autora explica que o valor de 33,7% de amilose poderia estar superestimado em função das longas cadeias de amilopectina, mas como o amido apresentou alto pico de *blue value* na fração amilose, isto indica que o alto teor da molécula presente provavelmente influenciou a retrogradação do amido.

Peroni (2003) justifica também a baixa tendência a retrogradação das féculas de mandioca, araruta e batata-doce (61,62 e 73 RVU) ao fato das mesmas apresentarem valores de amilose aparente de alto peso molecular de 21,8, 21,9 e 25,6%.

O Grupo 2 (ahipa, araruta, BD 292, mandiocas DGs 135, 163 e 387) caracterizou-se pelos mais baixos valores de tendência à retrogradação, viscosidade final e baixa temperatura de pasta. Destacou-se a fécula de mandioca DG 387 com baixa tendência à retrogradação (13,1 RVU).

Outras féculas com baixa tendência à retrogradação são as mandioca BSC, mandioquinha-salsa, taro e amido de milho. Para fécula de taro o resultado era esperado, devido ao baixo teor de amilose, o que é confirmado na literatura.

A fécula de mandioca mod 2, que é recomendada para preparo de alimentos congelados, apresentou alto valor de tendência à retrogradação enquanto a mod 1 recomendado por sua resistência à acidez, esterilização e agitação, apresentou a maior tendência à retrogradação. O amido de milho sem modificação possui menor tendência a retrogradação que as féculas modificadas.

4.1.6 Relação entre as características avaliadas

Os grupos formados para tamanho de grânulos, teores de amilose aparente, fósforo, carboxila e parâmetros RVA são encontram-se na Figura 09. Observa-se que não houve repetição quanto a formação de grupo.

Pelos agrupamentos feitos com os resultados de comprimento de cadeia estabelecidos por Peroni (2003), apenas as medidas dos grânulos de taro coincidem como um grupo isolado. A fécula, que possui grânulos de menor tamanho e menor teor de

amilose aparente, apresentou também a menor porcentagem de cadeias longas (B) e maior porcentagem de cadeias curtas (A + B curtas).

Os outros grupos estabelecidos para tamanho de grânulos não coincidem com os grupos estabelecidos por Peroni (2003) tendo como base o comprimento de cadeia. Féculas de açafrão e mandioquinha-salsa aparecem em grupos separados para comprimento de cadeia, mas no mesmo grupo para tamanho. As demais féculas que mostram características próximas de cadeia pela porcentagem encontrada (batata doce, araruta, inhame, biri e gengibre) também não se assemelharam aos mesmos grupos estabelecidos para tamanho.

Tamanho: Diâmetro maior (µm) G1: biri, G2: inhame, G3: açafrão, araruta, mandioquinha salsa e zedoaria G4: BSC, gengibre e taioba G5: BDs 292 e 314 DGs , 135, 163 e milho, mod 1, mod 2 G6: ahipa e DGs 100, 132 e 272 G7: taro	Amilose aparente G1: taro G2: ahipa, BD 314, BSC, m.salsa, mod 1 e 2 G3: araruta, BD 292, DGs 132, 163, gengibre, inhame e milho G4: DGs 100, 135, 272, 387, taioba e zedoaria G5: acafrao e biri
Fósforo G1: mod1, mod 2, milho e taioba G2: ahipa, BD 314, BSC, DGs, 100, 132, 135, 163, 272, 387 e mandioquinha salsa G3: araruta, BD 292, biri, gengibre e taro G4: açafrão, inhame e zedoaria	Carboxila G1: açafrão G2: inhame e mod 1 G3: BD 292, biri, DG 132, gengibre, milho, taioba, zedoaria G4: ahipa, araruta, BD 314, BSC, DGs 100, 135, 163, 272, mandioquinha salsa, mod 2, taro
RVA G1: Mod 1, mod 2, zedoaria G2: Ahipa, araruta, BD 292, DGs135,163 e 387 G3: Biri, BSC, BD 314, DGs100, 132, 272 e mandioquinha salsa G4: Açafrão, gengibre, inhame, milho, taro, BD e taioba	Comprimento de cadeia amilopectina (literatura) G1: açafrão G2: mandioquinha salsa G3: mandioca G4: araruta, batata doce, biri, gengibre e inhame G5: taro

Figura 09. Resumo dos grupos formados pelas características do amido.

Para teor de fósforo não ocorreu formação de grupo semelhante ao de comprimento de cadeia de amilopectina formados por Peroni (2003). A fécula de açafrão encontra-se em grupo isolado para comprimento de cadeia de amilopectina determinadas por Peroni (2003) e agrupado com as féculas de zedoaria e inhame neste estudo. O Grupo 3 do fósforo coincide com o Grupo 4 de comprimento de cadeia por Peroni (2003), excluindo-se a

fécua a fécula de inhame. No entanto, as batatas doces encontram-se em diferentes grupos para fósforo.

Da mesma forma que para fósforo não foi possível estabelecer muita semelhança entre os grupos formados pelo teor de carboxilas e os grupos de comprimento de cadeia formado pela amilopectina. Exceto a fécula de açafraão que formou grupo isolado, apresentando as maiores porcentagens de teor de carboxilas em relação aos outros amidos.

A fécula de açafraão, além de apresentar o maior teor de fósforo, apresentou também o maior teor de carboxila.

Os grupos formados pelas características avaliadas nesta pesquisa não foram iguais aos formados para comprimento de cadeia de amilopectina da literatura. Através de uma análise conjunta dos resultados das características até agora apresentadas, foi possível observar que não ocorreu correlação significativa para tamanho de grânulo, teor de amilose aparente, teor de fósforo, teor de carboxila ou RVA das féculas e amidos (Tabela 10).

Tabela 10. Correlação entre as características estudadas

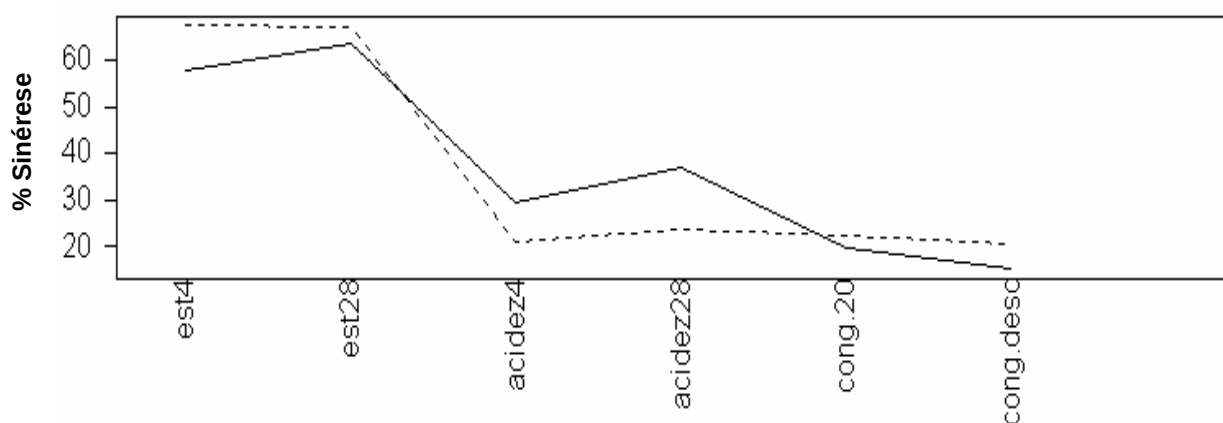
	Diâmetro maior	fósforo	carboxila	amilose	RVA Pico	Temperatura de pasta	Retrogradação
Diâmetro Maior	1,00						
Fósforo	0,36	1,00					
Carboxila	0,05	0,13	1,00				
Amilose	0,54	0,56	0,01	1,00			
RVA Pico	0,07	-0,20	0,10	0,02	1,00		
Temperatura de pasta	0,11	0,46	0,02	0,12	-0,70	1,00	
Retrogradação	0,02	0,04	0,42	0,05	0,46	-0,17	1,00

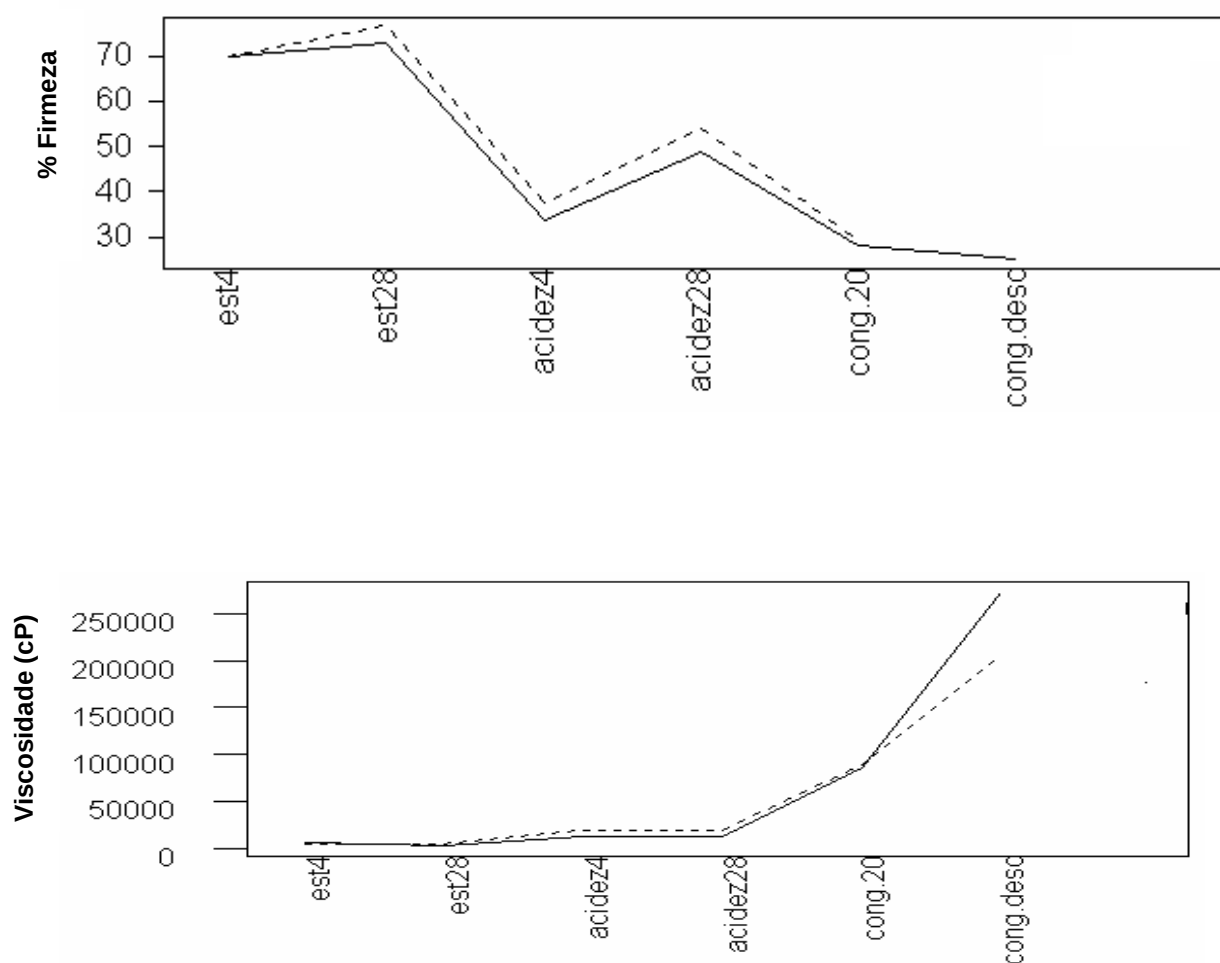
A possível relação destas características com os comportamentos dos géis das féculas será verificado mais adiante.

4.2 Estresses

Para avaliar as múltiplas situações, os géis de féculas e amido foram submetidos a tratamentos que incluíram acidez, esterilização, congelamento e um ciclo congelamento/descongelamento, que é a orientação que as empresas de alimento dão ao consumidor para não quebrar a cadeia do frio (GUERREIRO, 2002).

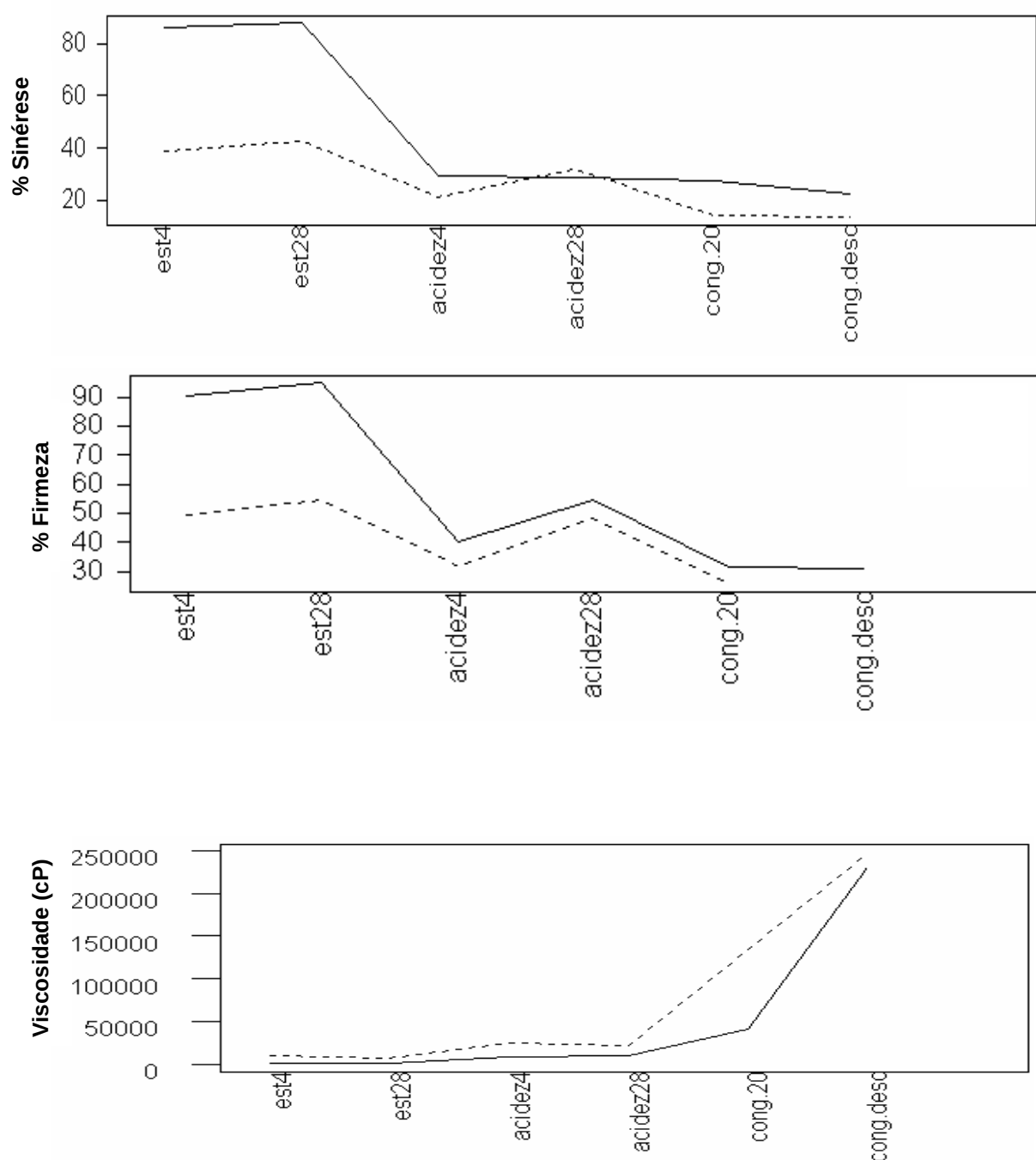
As avaliações foram feitas 24 horas após o preparo do gel e após 72 horas, segundo Guerreiro (2002), período que ocorrem as alterações mais acentuadas. No presente experimento, de modo geral não foram detectadas diferenças significativas entre as características avaliadas dos géis nos após 24 e 72 horas (Figura 10). O efeito do pH foi mais marcante (Figura 11) que o do tempo.





Legenda: ----- 24 h e — 72 h

Figura 10. Efeito do tempo no comportamento dos géis das féculas e amido avaliados sob condições de estresse para as análises de sinérese, firmeza e viscosidade.



Legenda: ----- pH natural e ___ pH 3,5

Figura 11. Efeito do pH no comportamento dos géis das féculas e amido avaliados sob condições de estresse para as análises de sinérese, firmeza e viscosidade.

Os géis em meio ácido (pH 3,5) apresentaram valores superiores de sinérese e porcentagem de redução de firmeza, significando perda da estrutura do gel, que se apresentou de forma geral mais liquefeito e sem firmeza.

No pH natural os valores de viscosidade medidos em unidades centipoise foram superiores aos dos géis submetidos à acidificação sob pH 3,5 nos quais ocorreu rompimento da estrutura do gel e conseqüente redução na viscosidade.

4.2.1 Estresse de acidez

A acidez foi usada para avaliar o estresse nas propriedades funcionais e de aplicação das féculas. Entre alimentos ácidos estão molhos de salada e mostarda (GUERREIRO, 2002).

O estresse de acidez permite avaliar o conjunto do efeito do pH natural e a 3,5 em duas temperaturas (ambiente e refrigerada). Neste caso não houve como nos outros tratamentos a esterilização ou efeito de um ciclo de congelamento e congelamento/descongelamento, tornando mais fácil separar os efeitos.

Em meio ácido, o amido pode ser totalmente hidrolisado provocando o colapso da estrutura do grânulo e do aspecto físico dos géis. Sob uma taxa de hidrólise de 25% o fenômeno induz, em primeiro lugar, a perda de água (sinérese) com aumento da viscosidade. Com o prolongamento da hidrólise, ocorre a destruição da estrutura da pasta, que é associada a uma forte queda da viscosidade (PINGAULT, 1995; CASTRO; ESCOBAR, 1984).

4.2.1.1 Sinérese

Os géis de amido formados durante a gelificação não são estáveis e sofrem transformações estruturais por resfriamento e/ou armazenamento que, no conjunto, são relatadas como retrogradação. A retrogradação ocorre quando as moléculas se reassociam e formam uma estrutura ordenada. Sob condições favoráveis, uma ordem cristalina aparece e ocorre separação da fase líquida. Durante essa reassociação, há liberação de água, processo que recebe o nome de sinérese (ATWELL et al., 1988).

A sinérese foi primeiramente atribuída às moléculas de amilose, agregadas através das ligações de hidrogênio intra ou intermoleculares (DREHER et al., 1983). Hoover e Sosulski (1991) sugerem, entretanto, que o fenômeno pode ser muito mais complicado e que a quantidade de sinérese pode ser atribuída à combinação do conteúdo de amilose, grau de associação entre os componentes do amido, comprimento de cadeias de amilopectina, grau de associação entre os componentes do amido e ao grau de polimerização da amilose e amilopectina.

Tradicionalmente, a literatura usa o termo sinérese apenas para definir a quantidade de água liberada devida à retrogradação. Mas não é apenas a sinérese que é indesejável nos alimentos processados, pois a textura também é um importante fator na qualidade do alimento. Por essa razão tanto a liberação de líquido como a alteração de textura, como dois extremos dos resultados foram considerados indesejáveis. Além da liberação de líquido e alteração de textura, a liquefação completa dos géis foi também considerada um comportamento indesejável. Neste caso, a sinérese não pode ser constatada, pois não havia mais fase sólida. Os amidos liquefeitos durante o estresse seriam por esse fato só desclassificados para uso em processamento, além daqueles onde a liberação de fase líquida durante o armazenamento é indesejada. Essa desqualificação foi aplicada também para géis de amidos com elevada sinérese (>90% de liberação de líquido), que também não são considerados desejáveis para uso em alimentos.

As percentagens de liberação de líquido pelos géis analisados são encontradas na Tabela 11 e dados da análise no Apêndice 04. Foram definidos cinco grupos em função dos valores médios de porcentagem de liberação de líquido.

Tabela 11. Classificação em grupos conforme valores médios de porcentagem de liberação de líquido, em géis de amido submetidos ao tratamento de acidez e armazenamento em temperatura ambiente e sob refrigeração.

Grupo	Amidos	pH natural		pH 3.5	
		4°C	28° C	4°C	28° C
1	Taro	82,50	79,50	91,00	71,00
2	Gengibre e inhame	64,50	34,30	54,80	36,50
3	Ahipa, BSC, DGs 132, 387	0,00	54,87	19,80	4,50
4	Araruta, BDs 292, 314, biri, DGs 100, 163, m.salsa, milho e taioba	9,20	4,90	9,30	6,60
5	Açafrão, DG 135, mod 1, mod 2, zedoária	25,80	15,30	24,50	51,80

O Grupo 1 inclui apenas a fécula de taro caracteriza pelas maiores porcentagens de liberação de líquido sob refrigeração ou temperatura ambiente. Quando foi acidificada e permaneceu sob temperatura de refrigeração o gel desestruturou com 91% de liberação de líquido. Peroni (2003) separou esta fécula das demais pelo baixo teor de amilose (10,2%) e alta porcentagem de ramificações curtas em relação ao comprimento de cadeia da amilopectina (86%). Wu e Seib (1990) relatam boa estabilidade ao estresse de congelamento/descongelamento para amido modificado de cevada cerosa que poderia ter como causa as cadeias curtas de suas amilopectinas. Para o estresse de acidez constatou-se pelos resultados expostos que a explicação de Wu e Seib (1990) não é válida para a fécula de taro, apesar também de seu baixo teor de amilose (10,71%) ser compatível com dados de Peroni (2003).

Caso fossem considerados apenas o teor de amilose e o perfil obtido em RVA para a fécula de taro, o comportamento esperado seria de baixa sinérese em função de baixa retrogradação característica dos amidos de baixo teor de amilose. O resultado de RVA neste estudo mostrou o menor valor de retrogradação 8,8 U RVA.

Hurtado (1997) avaliando a sinérese durante um período de 8 semanas de armazenamento a 4 °C notou que em pH 2,4 as féculas de *bore* (*Xanthosoma robustum*), *chigua* (*Ullucos tuberosos*) e taro (*Colocasia esculenta*) não apresentaram sinérese até a sexta semana, com variações pouco significativas da viscosidade. O autor considera que estas féculas apresentam resistência à acidez semelhante ao amido de milho ceroso e amidos

modificados que foram avaliados também. A resistência à acidez da fécula de *bore* e taro foram então atribuídas aos baixos teores de amilose (3 e 5%), comparáveis com o milho ceroso (<1%).

Uma possível explicação para desestruturação do gel poderia ser dada pelo teor e estrutura da amilopectina, mais que da amilose. Segundo Duprat et al. (1989) as fases amorfas dos grânulos de amido são rapidamente hidrolisadas em relação à fase cristalina que é muito mais resistente ao ataque do ácido. Castro e Escobar (1984) lembram que as moléculas de amilopectina (ligação α -1,6) são muito mais resistentes à hidrólise ácida que as moléculas de amilose (ligações α -1,4), entretanto, apresentam a mesma estabilidade nas moléculas lineares de amilose ou ramificadas de amilopectina. Esta constatação seria mais um fato que não explica o comportamento da fécula de taro que deveria apresentar resistência a este estresse.

O Grupo 2, formado pelas féculas de gengibre e inhame apresentou depois da fécula de taro, as maiores porcentagens de liberação de líquido, mas podem ser consideradas mais estáveis ao estresse de acidez em relação ao taro. Considerável liberação de líquido foi observada mesmo sob pH natural. A classificação destas féculas corresponde ao mesmo grupo formado para amilose aparente e RVA deste estudo, além do grupo estabelecido por Peroni (2003) em razão do comprimento de cadeia lateral de amilopectina. O comportamento destas féculas poderia ser em função das cadeias de amilopectina. Mas, como as outras féculas do grupo da autora, não estão demonstrando comportamento semelhante e outra explicação deverá ser encontrada.

O Grupo 3 é formado pelas féculas de ahipa, madiocas BSC, DGs 132 e 387, que se mostram resistentes quanto a acidez, não apresentando liberação de líquido sob pH natural e temperatura refrigerada, mas destacando-se pelo valor de 4,5 % em pH ácido sob temperatura ambiente. Foram féculas que de acordo com o perfil RVA apresentariam baixa retrogradação. Principalmente para a DG 387 que se destacou pela baixa tendência à retrogradação (13,1 U RVA).

O Grupo 4 é formado pelo amido de milho e as féculas de araruta, batata-doce (BD 292 e 314), biri, mandioquinha-salsa, taioba e as féculas de mandioca DGs 100, 163 e destaca-se pelas menores porcentagens de liberação de líquido tanto para géis de

pH natural como acidificado. O perfil RVA inclui esta fécula no Grupo 3 desta análise, junto de outras féculas com característica de baixa tendência à retrogradação.

Hurtado-Bermúdez (1997) cita que as féculas de mandioca e mandioquinha-salsa (*Aracacia xanthorrhiza*) com pH ajustado para 2,4 não apresentaram sinérese durante as oito semanas de armazenamento a 4 °C, não sendo essa resistência à acidez atribuída ao teor de amilose pelo autor.

O Grupo 5 (açafraão, DG 135, mod 1, mod 2, zedoaria) seguido do 4 foi o que apresentou os melhores resultados para sinérese. Neste mesmo grupo foram encontradas as féculas modificadas e a fécula de zedoária, o que coincide com o grupo formado com os resultados da análise de viscosidade por RVA, cujas féculas foram caracterizadas pelo alto pico de viscosidade. Para as féculas de mandioca modificadas era esperado este comportamento, assim como para DG 135 que se apresenta no Grupo 2, RVA com baixo valor de retrogradação. Já para a fécula de açafraão era prevista uma maior sinérese se levado em conta o grupo formado pelo RVA (Grupo 4) com uma maior tendência à retrogradação.

Foi observado em relação ao teor de amilose que a fécula de biri que tem o maior teor de amilose ficou no grupo de melhor resistência ao estresse, o que não seria esperado por esse atributo. As féculas de açafraão e biri estão ambas nos Grupo 4 e 5, os que demonstram os menores valores para liberação de líquido. Estas féculas apresentam comportamento não explicado pelo alto teor de amilose, pois o açafraão (32,24%) apresenta maior teor de amilose (32,24%), seguido do biri (29,99).

Não foram encontradas maiores semelhanças de grupos de féculas e amido com os estabelecidos para comprimento de cadeia de amilopectina da literatura, com exceção das féculas de taro, gengibre e inhame. Grupos diferentes também foram observados considerando-se tamanho de grânulo, fósforo e carboxilas que demonstraram não estar diretamente relacionados com o comportamento das féculas e amido em condições de aplicação.

4.2.1.2 Firmeza

Em função do tipo de alimento que tem amido como ingrediente ou aditivo, as características de textura e corpo podem variar. Tais características são fatores tão

importantes quanto o próprio *flavor* e uma firmeza adequada é essencial para obter um produto de qualidade quando este atributo for desejável.

Certas aplicações, em particular em molhos, apresentam exigências particulares, por exemplo, a textura. Deve ser cremosa, apresentar um efeito de recobrimento da boca e proporcionar a persistência da sensação que o produto deixa na boca. A textura não dever ser gelatinosa nem viscosa. O alto grau de reticulação alcançado mediante tratamentos químicos permite que os amidos modificados satisfaçam muitas das exigências de produtos que serão refrigerados, congelados e esterilizados. Uma das desvantagens dos amidos modificados é a imagem que tem por parte do consumidor e porque são considerados como aditivos e devem ser declarados no rótulo (PRAZOS, 1996).

Os valores de firmeza do gel apresentados se referem à porcentagem de redução de firmeza, onde quanto maior o valor, maior a porcentagem de redução de firmeza e portanto, mais deformado o gel (Tabela 12). Foram definidos cinco grupos de acordo com os valores médios e os dados da análise encontram-se no Apêndice 05.

Tabela 12. Grupos obtidos dos valores médios de porcentagem de redução de firmeza de géis de amido submetidos ao tratamento de acidez

Grupo	Amidos	pH natural		pH 3.5	
		4°C	28° C	4°C	28° C
1	Araruta, BD 292, biri, milho e taioba	12,53	15,98	22,96	33,48
2	Açafrão e zedoária	11,50	11,91	44,32	88,61
3	Ahipa, BD 314, mandiocas BSC, DGs 100, 135, 272 e gengibre	33,57	59,18	39,18	61,62
4	Mandiocas DGs 163, 387, inhame, m.salsa, mod 1 e mod 2	64,77	78,38	71,39	72,97
5	Taro	59,27	100,0	100,0	100,0

O Grupo 1 (araruta, BD 292, biri, milho e taioba) caracterizou-se na análise de firmeza por apresentar-se estável sob condições de armazenamento mesmo sob pH ácido. Sob pH 3,5 ocorreu aumento na porcentagem de redução de firmeza, no entanto valores baixos foram mantidos (22,96 e 33,48 respectivamente para temperatura refrigerada e

ambiente). As féculas de araruta e biri fazem parte do Grupo 1, concordando com o grupo estabelecido por Peroni (2003) para comprimento de cadeia de amilopectina. Para estas duas féculas não ocorrem semelhanças para teores de amilose, tamanho de grânulos ou carboxila, mas estão no mesmo grupo em relação ao teor de fósforo (0,031 a 0,039). A BD 292 se enquadra em grupos com biri para fósforo e carboxila. Peroni (2003), enquadra a batata doce no grupo de biri e araruta para comprimento de cadeia de amilopectina.

A outra fécula de batata doce (BD 314) apresentou, assim como a de gengibre, características que levaram a sua classificação no Grupo 3, no que houve concordância com o grupo estabelecido para comprimento de cadeia de amilopectina estabelecido por Peroni (2003). No entanto, esse mesmo grupo (Peroni, 2003) engloba as féculas de batata-doce, araruta, inhame, biri e gengibre, que não apresentaram o mesmo comportamento para firmeza e, portanto, não poderiam ser explicadas pelo mesmo atributo. Assim não se pode dizer que uma das féculas de batata doce aqui avaliadas poderia apresentar característica de cadeia semelhante à batata doce avaliada por Peroni (2003).

O amido de milho e as féculas de araruta e BD 292 foram também classificadas juntas no grupo de amilose aparente (18,4 e 20,74%), fécula de taioba no grupo de 21,19 a 25% e biri naqueles com mais de 25%. Portanto o teor de amilose aparente não explica os grupos formados pela consistência após estresse. Em relação aos resultados encontrados para viscosidade expressa em RVU o comportamento dos amidos e féculas também foi diferente.

Féculas de açafrão e zedoária (Grupo 2) apresentaram firmeza semelhante àquelas do Grupo 1, mas apenas no que se refere pH natural, pois não se mostraram resistentes sob condições de acidez. As féculas de açafrão e zedoária apresentam teores distantes de amilose aparente, mas ambas apresentaram os valores mais altos de porcentagem de fósforo em relação aos outros amidos (0,23 e 0,15% respectivamente). Portanto o teor de amilose não explica o comportamento de firmeza destas féculas, assim como o tamanho de grânulo e carboxila, mas o fósforo poderia estar interferindo neste comportamento. Sobre comprimento de cadeia de cadeia não é possível verificar interferência no comportamento de firmeza pós-estresse.

O Grupo 3 foi formado pelas féculas de ahipa, BD 314, BSC, DG 272, DGs 100,135 e gengibre, e se caracterizou por apresentar firmeza média (33,57 a 61,62%),

com valores semelhantes no pH natural e 3,5, porém melhor comportamento sob condições de armazenamento a 4 °C (33,57 e 39,18). Os valores foram superiores no armazenamento temperatura ambiente de 28 °C e pH 3,5 (59,18 e 61,62%). Pode-se afirmar que é um grupo intermediário. Este grupo apresenta características mais semelhantes quanto ao teor de fósforo e carboxila, mas não em relação ao perfil RVA, amilose e sendo inadequada sua comparação com os grupos formados na literatura, pois inclui diversas variedades de mandioca entre féculas não avaliadas para comprimento de cadeia de amilopectina.

Já o Grupo 4 (DGs 163, 387, inhame, mandioquinha-salsa, mod 1 e mod 2) apresentou valores altos (64,77 a 78,38%) de porcentagem de redução de firmeza em todas condições avaliadas. Em relação à comparação com comprimento de cadeia de amilopectina da literatura, a mesma afirmação dada ao Grupo 3 é feita para as mandiocas. O Grupo 4 não apresenta semelhanças com grupos formados em amilose aparente, tamanho de grânulo, fósforo, carboxila ou perfil de RVA, enfatizando que esses parâmetros não explicam o comportamento de firmeza das féculas.

A fécula de taro destaca-se no grupo isolado pelo valor elevado de porcentagem de redução de firmeza do seu gel sob condições de acidez atingiu 100%, ou seja, sem firmeza ou liquefeito. Apresenta-se como fécula de comportamento mais desfavorável após ser submetida a estresse, como verificado também na análise de sinérese.

4.2.1.3 Viscosidade Brookfield

O amido desempenha papel importante no desenvolvimento de textura e viscosidade adequados a um determinado alimento. Muitos amidos e féculas nativos utilizados comercialmente não suportam as condições de processamento a que os alimentos são submetidos na indústria e não proporcionam viscosidade adequada. Esse fato ocorre com molho, sobremesas, iogurtes. Para contornar esse defeito são feitas modificações nos amidos e féculas nativos.

A viscosidade é um dos principais parâmetros estudados quando se visa aplicação na área de tecnologia de alimentos. Conforme descrito anteriormente, a viscosidade pode ser avaliada pelo perfil de RVA. Nesta avaliação de uma suspensão da fécula ou amido obtém-se um perfil da amostra quanto a viscosidade máxima, queda, tendência à

retrogradação, temperatura de pico, tempo para se atingir esse pico. A avaliação de viscosidade em aparelho Brookfield, diferentemente da RVA, representa apenas valores pontuais de viscosidade para um produto pronto, no caso o gel de fécula ou amido e não a evolução da viscosidade com o tempo e temperatura.

Nesta análise, os géis cujos valores de viscosidade foram extremos foram considerados de pior desempenho. Os que apresentaram valores muito baixos ou nulos de viscosidade caracterizaram perda de estrutura, o que é mais comumente observada para o tratamento de esterilização. Já a viscosidade muito elevada, com valores em torno de 520000 cP (centipoise) também foram caracterizados como de baixo desempenho. Tais valores foram observados para o estresse de congelamento e congelamento/descongelamento. Esse valor de viscosidade foi estipulado apenas para diferenciar os materiais que não formaram gel (líquidos), daqueles que obtiveram valores de viscosidade. Os valores altos referem-se aos géis que formaram esponja.

Fora esses extremos não se pode selecionar ou descartar as féculas e amido apenas pelo valor de sua viscosidade, pois deve ser considerado o tipo de alimento e sua viscosidade desejável. Outro fator a ser lembrado deve-se ao fato que o alimento é um sistema complexo com mais substâncias além de amido e que a concentração deste no produto, delimitada pela legislação, é menor da utilizada para este estudo. Portanto, a variação de viscosidade foi considerada como um índice de resistência do gel ao estresse.

Os resultados obtidos para a viscosidade dos géis permitiram formar os grupos como apresentados na Tabela 13. Foram estabelecidos quatro grupos e os dados de análise estão apresentados no Apêndice 06.

Tabela 13. Grupos obtidos pelas médias de viscosidade (cP) de géis de amido em pH natural e submetidos ao tratamento de acidez e armazenamento sob temperatura ambiente e refrigerada.

Grupo	Amidos	pH natural		pH 3.5	
		4°C	28° C	4°C	28° C
1	DG 272	5900	21700	5900	2390
2	Araruta, taioba e zedoária	48267	18333	41733	39716
3	Ahipa, açafrão, BD 314, mandiocas BSC, DGs 100, 135, 163, 387, gengibre, inhame, m.salsa, milho, mod 1, mod 2 e taro	6638	7080	4957	2796
4	Mandioca DG 132 e BD 292	180500	93375	3225	27637

A DG 272 se mostrou em grupo isolado mantendo valores iguais de viscosidade sob refrigeração mesmo em pH 3,5, mas sob temperatura ambiente neste pH houve redução da viscosidade. Valor mais alto (21700,00 cP) foi verificado sob pH natural e temperatura ambiente.

Os Grupos 2 (araruta, zedoária e taioba) e 3 (ahipa, açafrão, BD 314, BSC, DGs 100, 135, 163, 387, gengibre, inhame mandioquinha-salsa, milho, mod 1, mod 2, taro) e 4 (DG 272 e DG 132) apresentaram em comum a queda de viscosidade quando os géis foram ajustados a pH 3,5, mas com grandezas de valores diferentes.

Uma observação deve ser feita para o Grupo 3, onde as féculas de açafrão, taro, e mandiocas DGs 100 e 387 estão entre aquelas que não resistiram a condição de acidez não formaram géis sob pH 3,5 e foram descartadas para avaliação da média neste grupo e nesta condição de acidez. Portanto estas féculas estão agrupadas devido viscosidade alcançada sob pH natural.

Não é possível associar os resultados de viscosidade apresentados neste item com os RVA. Comparando-se as duas formas de medir viscosidade, nota-se que a fécula de zedoária apresentou o alto valor de pico em análise RVA (311,9 U RVA). Apesar de ser claro que em condições de acidez o gel se desestruturou resultando em baixa viscosidade não ocorreu muita diferença para pH natural e outras féculas como as do Grupo 3 apresentaram valores de viscosidade maiores.

As féculas de batata-doce (BD 292) e de mandioca (DG 132) formam o Grupo 4, de viscosidade mais elevada sob pH natural a 4 °C, mas com redução quando o armazenamento foi feito a 28 °C. Sob acidificação a pH 3,5 e refrigeração houve redução de viscosidade para os géis das duas féculas. Comparando-se as situações conclui-se que houve perda de estrutura do gel sob pH ácido.

Os grupos formados para viscosidade sob o estresse de acidez não apresentam semelhanças com grupos de comprimento de cadeia de amilopectina descritos por Peroni (2003). Também ocorrem poucas semelhanças com os grupos caracterizados pelos teores de amilose, carboxila, fósforo, tamanho dos grânulos ou RVA. Apenas a fécula de araruta e zedoária puderam ser classificadas juntas no grupo por tamanho de grânulos. Ainda para o grupo formado pelo estresse de acidez, não foi possível estabelecer semelhança com os grupos formados para as demais análises realizadas, sinérese e firmeza.

4.2.2 Estresse de esterilização pelo calor

A resistência de géis de amidos à esterilização de 2h a 121 °C é de interesse industrial para vários produtos alimentícios. Essas condições são mais extremas porque são principalmente para alimentos para bebês. Alimentos infantis e conservas são exemplos de alimentos que utilizam amido em suas formulações e passam pelo estresse de esterilização (HURTADO, 1997).

4.2.2.1 Sinérese

Foram estabelecidos quatro grupos para a análise de sinérese após a esterilização, com base nos valores médios de porcentagem de liberação de líquido (Tabela 14). Os dados da análise encontram-se no Apêndice 07.

Tabela 14. Grupos obtidos dos valores médios de porcentagem de liberação de líquido, em géis de amido submetidos ao tratamento de esterilização com pH natural e 3,5 e armazenados sob temperatura ambiente e refrigerada.

Grupo	Amidos	pH natural		pH 3.5	
		4°C	28° C	4°C	28° C
1	DG 132	0,00	99,50	99,00	94,00
2	Ahipa, BSC, DG100, 163, 387, mod 1, mod 2 e taro	83,65	72,71	97,47	97,29
3	Açafrão, araruta, BD 314, biri, DGs 135, 272, gengibre, milho, taioba e zedoária,	8,53	0,42	90,95	96,63
4	BD 292, Inhame e mandioquinha-salsa	78,50	32,50	14,67	24,67

A fécula DG 132 apresenta-se como único componente do Grupo 1 caracterizando-se por não liberar líquido sob pH natural a temperatura de 4 °C, mas foi quase completamente liquefeito nas condições de gel acidulado e armazenado em temperatura ambiente. Tal comportamento é difícil de ser explicado apenas em função de teor de amilose aparente, comprimento de cadeia de amilopectina, RVA, tamanho de grânulo ou outras análises realizadas, apresentado aqui uma característica isolada que separa essa fécula dos demais grupos.

O Grupo 2 (Ahipa, BSC, DGs 100, 163, 387, mod 1, mod 2 e taro) reuniu amidos cujos géis apresentaram valores altos de sinérese, liberando mais de 70% de seu peso em líquido, em todas as condições de tratamento. Estes amidos não seriam adequados para uso em alimentos processados que são submetidos a altas temperaturas e seguidos por armazenamento em temperatura ambiente ou refrigerada. O curioso é observar que mesmo amidos modificados recomendados pela indústria para esse tipo de estresse não apresentaram boa performance. Para a fécula de mandioca mod 2 o mesmo era esperado tal comportamento pois, na ficha técnica esta é recomendada para estresse de congelamento mas a fécula mod 1 era para suportar as condições de acidez, conforme na recomendação do fabricante. As féculas de mandiocas em função do teor de amilose deveriam se comportar melhor, pelo menos sob refrigeração, o que não aconteceu, a não ser para a DG 132. Neste grupo observam-se féculas cujos grupos formados para outros parâmetros como as características físicas, químicas e RVA são distintos. Assim para amilose aparente apesar de mandiocas que se enquadram dentro do mesmo grupo existem outras féculas com valores muito distintos, o mesmo é válido para os

tamanho de grânulos ou RVA, sendo que estes parâmetros não explicam o comportamento sob estresse.

O Grupo 3 (açafração, araruta, BD 314, biri, gengibre, milho, taioba, zedoária, DGs 135 e 272) reúne géis com os menores valores de sinérese no pH natural, mas que em pH 3,5 se apresentaram parcialmente líquidos, com pouco gel, o que explica os altos valores de liberação de fase líquida. Este grupo engloba algumas féculas cujos valores de tendência à retrogradação variaram de 20,0 a 164,8 U RVA. O menor valor de retrogradação foi para a DG 135 e maior para a zedoária. Este grupo não pode ser explicado pelo teor de amilose aparente, apesar das féculas de biri e açafração se enquadrarem no mesmo grupo para esta análise. Apenas as féculas de zedoária e açafração estão localizadas no mesmo grupo de fósforo, que também não poderia explicar o comportamento dos géis. Da mesma forma, tamanho de grânulos e teor de carboxilas não explicam tal comportamento.

Dos quatro grupos formados, o Grupo 4 (inhame, mandioquinha-salsa e BD 292) reúne os géis de féculas que apresentaram menores valores de porcentagem de liberação de líquido, resistindo ao pH ácido mesmo quando a maioria dos géis se liquefez. Este seria um grupo de féculas que resistem à esterilização extrema, mantendo uma estrutura de gel e liberando uma quantidade de líquido relativamente menor que as outras (14,67% e 24,67% no pH 3,5 sob temperatura refrigerada e ambiente, respectivamente). Este grupo, nestas condições apresenta menor liberação de água que o amido modificado recomendado para este uso. A BD 292 atinge o valor de 0% de liberação de água no pH 3,5, segundo a Apêndice 07. O teor de amilose, tamanho de grânulos, fósforo e carboxila foram diferentes para cada uma das féculas do mesmo grupo, ou melhor, não puderam ser encontradas em um mesmo grupo para cada análise.

Guerreiro (2002) avaliando géis de féculas de araruta, batata doce, inhame e mandioca sob condições de estresse utilizando a mesma metodologia deste estudo, encontrou dois grupos. Um formado por uma fécula de mandioca e mandioquinha-salsa que apresentaram sinérese nula e outro formado pelas féculas de araruta, inhame, batata doce e biri, que apresentaram sinérese mais elevadas.

Para todos os grupos formados não ocorreu a mesma separação dos grupos conforme comprimento de cadeia de amilopectina da literatura sendo que este parâmetro também não explicou o comportamento dos géis deste estresse.

4.2.2.2 Firmeza

A Tabela 15 apresenta os grupos formados pela firmeza dos amidos submetidos ao tratamento de esterilização sob pH natural e acidificado. Os dados de análise apresentam-se no Apêndice 08.

Tabela 15. Grupos obtidos dos valores médios de porcentagem de redução de firmeza de géis de amido submetidos ao tratamento de esterilização com pH natural e 3,5 e armazenados sob temperatura ambiente e refrigerada.

Grupo	Amidos	pH natural		pH 3.5	
		4°C	28° C	4°C	28° C
1	BD 292	100,00	100,00	16,53	30,76
2	Inhame, DG135	63,12	64,36	17,68	87,35
3	Açafrão, BD 314, gengibre , milho, taioba e zedoária	17,26	22,95	100,00	100,00
4	Araruta, BSC, biri, DGs 100, 132, 163, 272, 387, mandioquinha-salsa, mod 1, mod 2 e taro	72,41	74,80	96,86	97,47

A fécula BD 292 ficou isolada no Grupo 1 por sua resistência na esterilização sob condições ácidas, como ocorreu com a viscosidade no estresse de acidez.

O Grupo 2, com as féculas de inhame e DG 135, caracterizou-se por baixa porcentagem de redução de firmeza em pH 3,5 sob refrigeração. Sob pH natural os valores de firmeza se mantiveram idênticos, independente da condição de armazenamento.

Os géis que compõem o Grupo 3 (açafrão, BD 314, gengibre, milho, taioba e zedoária), apresentaram bom comportamento apenas quando a esterilização foi feita em pH natural, com valores que foram semelhantes aos obtidos para fécula BD 292 em condição de pH ácido. No entanto a fécula de gengibre apesar de ter se enquadrado no Grupo 3 no pH 3,5 sob refrigeração apresentou uma porcentagem de redução de firmeza de 50,30% portanto, porcentagem inferior às demais.

O Grupo 4 (araruta, BSC, biri, DGs 100, 132, 163, 272, 387, mandioquinha-salsa, mod 1, mod 2 e taro) apresentou valores altos de porcentagem de redução

de firmeza mesmo no pH natural, mas os valores foram ainda superiores no pH 3,5. Seria o grupo com menor resistência ao estresse de esterilização para a análise de firmeza se comparado aos demais. Observam-se os amidos modificados com performance inferior a féculas de tubérculos nativos. Isto foi verificado comparando este grupo aos demais e dentro do mesmo. Em destaque a fécula de mandioquinha-salsa que alcançou firmeza levemente superior as demais em condições de acidez, com 68,60% sob refrigeração e 71% a 28 °C. Já a fécula de taro foi a pior com valores de 100% (dados no Apêndice 08).

Não foram observados grupos que sejam explicados pelos seus comprimentos de cadeia lateral de amilopectina como dado obtido na literatura. Os grupos formados para firmeza neste tratamento não permitiram observar nenhuma relação com grupos formados com tamanho de grânulos, teor de amilose, fósforo carboxila ou RVA.

4.2.2.3 Viscosidade Brookfield

As viscosidades Brookfield obtidas para os géis de amidos e féculas avaliados sob estresse de esterilização, com pH natural e 3,5 encontram-se na Tabela 16. Os dados de análise encontram-se no Apêndice 09.

Tabela 16. Grupos obtidos dos valores médios de viscosidade cP de géis de amido submetidos ao tratamento de esterilização com pH natural e 3,5 e armazenados sob temperatura ambiente e refrigerada.

Grupo	Amidos	pH natural		pH 3.5	
		4°C	28° C	4°C	28° C
1	DG 163 e taioba	34112	24400	24500	22750
2	BD 292 e inhame	18012	17200	7600	45
3	Ahipa, açafrão, araruta, BD 314, DGs 132,135, 272 e 387, mod 2, zedoária	6549	5191	0	0
4	BSC, biri, DG 100, gengibre, mandioquinha-salsa, mod 1, milho, e taro	55333	426	0	0

O Grupo 1 formado pela fécula de mandioca DG 163 e de taioba. A DG 163 caracterizou-se por manter a viscosidade mesmo em condição de maior acidez. A

taioaba se agrupou com esta fécula de mandioca em função dos valores de viscosidade encontrados para o pH natural, no entanto, esta fécula não resistiu ao tratamento de esterilização com o pH 3,5 perdendo totalmente a viscosidade o que pode ser verificado no Apêndice 09.

O Grupo 2 (BD 292 e inhame) manteve valores de viscosidade inferiores ao Grupo 1, valores de 7600 cP a 18012,5 mas com mesmo perfil.

Os Grupos 3 (ahipa, açafraão, araruta, BD 314, mod 2, zedoária e as mandiocas DGs 132,135, 272 e 387) e 4 (BSC, biri, DG 100, gengibre, mandioquinha-salsa, mod 1, milho e taro) também apresentaram perfil semelhante por manter valor de viscosidade apenas para o pH natural sendo que em pH ácido a viscosidade foi totalmente perdida. Como os dois primeiros grupos a diferença ocorreu em função dos valores de viscosidade alcançados para pH natural. Grupo 4 apresentou os menores valores de viscosidade sob temperatura ambiente para pH natural (55333 e 426 cP para temperaturas refrigerada e ambiente respectivamente).

Dufour e Hurtado (1996) avaliaram amido de mandioca, araruta, ulluco (*Ullucus tuberosus*), mandioquinha-salsa, pachyhzus (*Pachyrhizus erosus*), inhame e oca. Os amidos foram avaliados em condições de esterilização a 121°C por 2 horas. A sinérese e viscosidade dos géis obtidos foram comparadas com a de amidos comumente usados como milho, milho ceroso, batata e arroz. Féculas de inhame e *Pachyrhizus erosus* apresentaram estabilidade a quente superior ao amido de milho. Os autores analisaram diversos amidos em condições extremas e concluíram que para esterilização, o amido de milho apresentou uma pequena queda de viscosidade depois da esterilização, sendo por isso o amido comercial mais estável ao calor em uso corrente. Amidos de arroz e batata apresentam uma queda superior a 90% de sua viscosidade inicial. A fécula de mandioca que é amplamente utilizado na América Latina e na Ásia, não apresentou estabilidade ao calor e o gel obtido foi totalmente destruído, formando um líquido. As féculas de inhame e *Pachyrhizus erosus* apresentam uma forte resistência à temperatura elevada. Houve um aumento da viscosidade depois de duas horas de esterilização a 121 °C, devido provavelmente a retrogradação dos géis. Estas féculas apresentam maior estabilidade ao calor que amido de milho. Por esses resultados e segundo os autores, uma menor quantidade de fécula de inhame poderia ser utilizada nos processos industriais, para se obter a mesma viscosidade final.

Os produtos alimentícios esterilizados devem manter as propriedades de viscosidade e textura quando submetidos a longos períodos de armazenamento. O autor avaliou um grupo de amidos sob variações de temperatura e tempo de armazenamento. Gel de amido de *bore*, um amido extraído de uma palmeira, foi armazenado a temperatura ambiente de 28°C e de refrigeração a 4°C por um período de 4 meses. O amido mostrou uma excepcional estabilidade nestas condições, semelhante àquela exibida pelo amido de milho ceroso *ER-Z Heat*, da American Maize-Products Company EE.UU (recomendado para suportar condições extremas de calor e ciclos de congelamento/descongelamento), com a vantagem de poder ser rotulado como produto natural, mas com viscosidade quatro vezes maior (HURTADO, 1997).

Não foi possível relacionar os grupos formados para o estresse de esterilização em pH natural e acidificado com os grupos formados na análise do comprimento de cadeia lateral de amilopectina, conforme a literatura (PERONI, 2003) ou com os outros parâmetros avaliados como tamanho de grânulo, teor de amilose, fósforo, carboxilas e viscosidade RVA.

4.2.3 Estresse de congelamento e congelamento/descongelamento

Molhos de alimentos, os molhos para saladas, sobremesas e pratos prontos utilizam amidos em suas formulações e podem passar pelo estresse de congelamento (FERREIRO; MARINO; ZARITZKY, 1994). A retrogradação é freqüentemente intensificada quando os géis de amido são submetidos a ciclos de congelamento e descongelamento. O congelamento do gel leva à formação de cristais de gelo e concentra o amido na fase não gelo. Os ciclos de congelamento e descongelamento agravam a fase de separação e conduzem à formação de grandes cristais de gelo embebidos numa matriz com aparência de esponja, fortemente agregado a rede de amido. Após o descongelamento, a água pode ser facilmente removida, resultando num fenômeno conhecido como sinérese (YUAN; THOMPSON, 1998).

Guerreiro et al. (2001) no estudo do processo de congelamento/descongelamento encontrou várias metodologias, mas a intenção foi usar uma metodologia semelhante ao que ocorre no ciclo de produção industrial e no consumo final. Os

autores verificaram que as temperaturas de congelamento variavam de -10 a -70 °C. Os autores propõe uso de apenas 1 ciclo de congelamento/descongelamento por se aproximar da realidade do consumidor. A -20 °C a retrogradação do amido é muito forte conferindo a pasta uma estrutura de *esponja* capaz de liberar e de absorver a água (ELIASSON;KIM, 1992; PRAZOS, 1996). No entanto com a temperatura de -70 °C, todos amidos apresentariam boas característica e não seria possível detectar diferenças.

A estabilidade do gel de amido durante o congelamento e descongelamento favorece seu uso em produtos alimentícios.

4.2.3.1 Sinérese

A sinérese é um dos atributos de qualidade mais importante em pastas de amido submetidas a tratamentos de congelamento/descongelamento (ELIASSON; KIM, 1992; PRAZOS, 1996).

Como já mencionado uma interpretação cuidadosa deve ser dada aos valores de sinérese. A sinérese nula (sem liberação de fase líquida), aparentemente desejável, ocorreu em alguns géis no estresse de congelamento e congelamento/descongelamento como será relatado. Essa liberação pode ser consequência de formação de uma estrutura esponjosa. Neste caso, a estrutura esponjosa absorve parte ou totalmente a fase líquida, permitindo a confusão com a avaliação de sinérese nula que é sempre considerada vantajosa na aplicação em preparo de alimentos. Dufour et al. (2000) relata que resultados muito baixos de sinérese podem estar relacionados com formação de uma estrutura esponjosa que prejudica a textura de um alimento.

A formação de *esponja* é um comportamento resultante da sinérese e da redução da viscosidade aparente durante o congelamento, conforme já mencionado em revisão bibliográfica.

Os valores de porcentagem de liberação de água para géis submetidos aos estresses de congelamento e congelamento/descongelamento em pH natural e acidificado (pH 3,5), são apresentados na Tabela 17, os dados desta análise estão no Apêndice 10.

Tabela 17. Grupos obtidos de valores médios de sinérese de géis de amido submetidos ao tratamento de congelamento e congelamento/descongelamento sob pH natural e 3,5.

Grupo	Amidos	Congelamento		Congelamento/descongelamento	
		pH natural	pH 3,5	pH natural	pH 3,5
1	Açafrão e Taro	32,17	19,67	65,17	89,17
2	Araruta, BDs 292, 314, biri DGs 100, 132, 135, 163, 272, milho e taioba	1,74	6,21	9,00	5,23
3	Ahipa, DG 387, gengibre, inhame, mod 1 e mod 2	22,21	26,07	29,21	30,79
4	BSC, mandioquinha-salsa e zedoária	55,40	9,20	66,40	24,80

A melhor resposta ao estresse conjunto de congelamento seguido de um ciclo de congelamento/descongelamento seria o Grupo 2 composto pelas féculas de araruta, BDs 292 e 314, biri, taioba e as de mandioca DGs 100, 132, 135, 163, 272. O amido de milho também foi incluído neste grupo. No entanto, o congelamento afetou a estrutura do gel de alguns destes amidos que formaram estrutura esponjosa. Estas féculas com características de esponja poderiam ser desclassificadas por afetar a textura. Deste grupo apenas as féculas de mandioca DG 272, e DG 100 formaram géis com boa firmeza, DG 132 formou pouca esponja e obteve valor zero para sinérese.

Para fécula de batata doce Hurtado (1997), que avaliou géis com pH natural a -20 °C por 6 semanas, o gel apresentou sinérese constante em torno de 50% do início ao fim de estocagem. Guerreiro (2002) obteve valores de 11,69 a 15,43 para pHs natural e 3,5, que também foram baixos comparados a outras féculas avaliadas pela autora, provavelmente devido a formação de esponja.

Já o Grupo 3 composto pelos géis das féculas de ahipa, DG 387, inhame, modificado 1 (mod 1), modificado 2 (mod 2) e gengibre foram mais estáveis ao estresse combinado que o Grupo 2, mesmo quando foram acidificados. Além da maior resistência houve também mais uniformidade. Apesar da literatura relatar a fécula de inhame com tendência para sinérese elevada, o fato não foi constatado neste estresse. Observa-se também a resposta das féculas modificadas que atenderam os objetivos da modificação sendo

que mod 2 é recomendado para resistir processo de congelamento e mod 1 às condições de acidez, temperatura e agitação.

Para a fécula de araruta apenas nos primeiros 5 dias de armazenamento, Guerreiro (2002) relata para o gel 70% de sinérese.

Féculas de açafrão e taro (Grupo 1) formaram grupo com pouca ou nula estrutura esponjosa e alcançaram valores de sinérese de 19,67% no pH 3,5 sob congelamento a 89,17% no pH 3,5 após um ciclo de congelamento. Destaque é dado ao taro que pelos estresses anteriores sempre apresentou valores de sinérese altos, sendo maiores que 71 e 72 % para todas as condições de pH e armazenamento no estresses de esterilização e acidez respectivamente.

As duas féculas do Grupo 1 apresentam teores de amilose extremos com 32,24 para açafrão e 10,67 para taro e apresentaram-se num mesmo grupo. Baker e Rayas-Duarte (1998) relatam que géis de amidos com maiores proporções de amilose apresentam maiores graus de sinérese. Além disso, Wu e Seib (1990) também relatam boa estabilidade de congelamento/descongelamento para o amido modificado de cevada ceroso que poder ter como causa as cadeias curtas de amilopectina. O comportamento do gel da fécula de taro apesar de ser relatado por Peroni (2003) como uma fécula de grande proporção de cadeias de amilopectina ramificadas curtas não demonstrou o mesmo comportamento que o amido modificado ceroso de Wu e Seib (1990).

O Grupo 4 foi formado pelos géis de mandioca (BSC), mandioquinha-salsa e zedoária, com pouca formação de esponja, mas foi o grupo cujos valores de sinérese foram mais altos no pH natural (55,40% e 66,40% para congelamento e congelamento/descongelamento respectivamente), no entanto com a maior resistência para o pH 3,5 com valores de 9,20 e 24,80% para os respectivos estresses de congelamento e congelamento/descongelamento.

Os grupos formados não apresentaram correspondência com comprimento de cadeia da literatura ou qualquer outro parâmetro avaliado. Assim tamanho dos grânulos, teor de amilose, teor de fósforo ou carboxilas e RVA não explicam o comportamento dos géis sob estes estresses.

4.2.3.2 Firmeza

Os valores médios de porcentagem de redução de firmeza sob estresses de congelamento e congelamento/descongelamento são apresentados na Tabela 18 (dados Apêndice 11).

Tabela 18. Grupos obtidos de valores médios de porcentagem de redução de firmeza de géis de amido submetidos ao tratamento de congelamento e congelamento/descongelamento sob pH natural e 3,5.

Grupo	Amidos	Congelamento		Congelamento/descongelamento	
		pH natural	pH 3,5	pH natural	pH 3,5
1	Açafrão, araruta, BDs 292 e 314, biri, BSC, DGs 100, 132, 387, gengibre milho, taioba e zedoaria	18,90	16,39	16,80	18,50
2	Ahipa, DGs 135, 163, 272 e inhame	23,70	34,00	26,90	42,00
3	mandioquinha-salsa	40,67	46,66	23,69	45,72
4	Mod 1, mod 2 e taro	61,02	42,26	64,62	56,24

Sob estresse de congelamento e congelamento/descongelamento, o Grupo 1 as féculas de açafrão, araruta, gengibre, taioba, zedoária, batata-doce (BD 292 e 314), biri, e as de mandioca BSC e DGs 100, 132, 387, assim como o amido de milho se destacaram com os valores mais baixos firmeza, mas que se manteve inclusive no pH 3,5. A formação de esponja pode ter colaborado para baixa porcentagem de redução de firmeza, constatada por algumas féculas conforme descrito na análise de sinérese.

O Grupo 2 (Ahipa, DGs 135, 163, DG 272 e inhame) se comporta bem com valores de porcentagem de redução de firmeza de 23,7 e 26,9 para no pH natural para congelamento e um ciclo de congelamento respectivamente e com valores maiores no pH 3,5 (34,00 e 42,00 %), mas ainda com uma porcentagem de redução de firmeza.

O Grupo 3 foi formado pela fécula de mandioca-salsa que se caracterizou por valores medianos em relação aos outros grupos e melhor desempenho a pH, 3,5 sob refrigeração.

O grupo que menos resistiu à condição do estresse foi o da fécula de taro e amidos modificados (Grupo 4), com os maiores valores. O grupo se comportou um pouco melhor sob pH ácido. O amido de milho sem modificação se comportou melhor que os modificados.

O comportamento dos géis para a análise de firmeza não pode ser explicado pelo tamanho dos grânulos de amido, teores de amilose, carboxila, fósforo ou RVA. Novamente não foram formados grupos semelhantes quanto ao comprimento de cadeias de amilopectina da literatura.

4.2.3.3 Viscosidade Brookfield

A quantidade, distribuição e mobilidade da água na pasta de amido afetada pelo congelamento são importantes para o estabelecimento das propriedades físicas. E a taxa de congelamento tem um forte efeito sobre a viscosidade aparente da pasta de amido (FERRERO; MARINO; ZARITZKY, 1994).

Embora em geral sejam desejáveis géis de elevada viscosidade, o que implica em economia por ser necessária menor quantidade de amido para se atingir uma viscosidade desejada, foi constatado que os géis que formaram estrutura esponjosa no congelamento ou no processo de congelamento/descongelamento também se caracterizaram por viscosidade elevada. Os géis que apresentaram valor extremo de 520000 cP apresentaram estrutura esponjosa.

A Tabela 19 apresenta os valores médios de viscosidade (cP) para os géis de amido submetidos aos estresses de congelamento e congelamento/descongelamento sob pH natural e ácido (dados no Apêndice 12).

Tabela 19. Grupos obtidos conforme valores médios viscosidade cP de géis de amido submetidos ao tratamento de congelamento e congelamento/descongelamento sob pH natural e 3,5.

Grupo	Amidos	Congelamento		Congelamento/descongelamento	
		pH natural	pH 3,5	pH natural	pH 3.5
1	Milho	1385000	96000	520000	154000
2	Taioba	520000	3600	520000	8300
3	Araruta, BDs 292, 314, gengibre e zedoária,	44747	7004	520000	12901
4	BSC, mandiocas DGs 100, 135, 163, 272, 387, mod 1, mod 2 e taro	15301	2934	11853	3169
5	Ahipa, açafrão, biri, mandioca DG 132 e m.salsa	44411	4806	125622	520000
6	Inhame	520000	520000	520000	520000

Neste estresse foram observados os maiores valores de viscosidade em relação aos outros estresses sendo que o fato está relacionado com a estrutura formada pelos géis nas condições de estudo.

O Grupo 1 formado pelo amido de milho, Grupo 2 (taioba) e Grupo 6 (inhame) apresentaram altos valores de viscosidade devido a estrutura esponjosa obtida de seus géis, em pH 3,5. Neste caso a alta viscosidade não é desejável em função desta estrutura formada. Valores menores foram observados para o pH 3,5 que ajuda desestruturar o gel e portanto, diminuir a viscosidade. O fato mostra que as féculas não resistiram às condições de acidez.

O Grupo 4 (mod 1, mod 2, taro e as féculas de mandioca BSC, DGs 100, 135, 163, 272, 387) manteve valores de viscosidade na faixa de 3169,20 a 11853,30 cP e como os Grupos 1 e 2 não demonstrou uma resistência sob pH ácido. Foi o grupo com menores valores de viscosidade.

Os Grupos 3 (Araruta, BDs 292, 314, gengibre e zedoária) e Grupo 5 (Ahipa, açafrão, biri, DG 132 e m.salsa) apresentaram-se com valores de viscosidade próximos para congelamento e pH natural (44748 e 44411 cP, respectivamente) e em ambos grupos a

viscosidade diminuiu sob pH 3,5. Para congelamento/descogelamento o Grupo 3 em pH natural se caracterizou pela alta viscosidade (520000 cP) e valor bem inferior em pH ácido, já para o Grupo 5 a situação foi inversa.

4.3. Resumo do comportamento dos géis sob condições de etresses

Acidez

- As féculas de batata doce e de mandioca de variedades não comerciais apresentam variabilidade quanto comportamento sob estresses avaliado para sinérese, firmeza e viscosidade;
- A fécula de taro apresentou desempenho inferior às demais féculas em estresse de acidez para sinérese e firmeza. Para sinérese apresentou porcentagem de liberação de líquido de 71,00 a 82,50%, na análise de sinérese apresentou no pH 3,5 valores de 100% (porcentagem de caimento);
- Destacaram-se com baixos valores de sinérese (6,60 a 9,20 %), as féculas de batata doce (BD 292 e 314), as de mandioca (DGs 100, 163 e 272), araruta, ahipa e mandioquinha-salsa. O gel de amido de milho permaneceu neste mesmo grupo;
- Quando analisado apenas em pH natural, baixos valores de sinérese (25,80% a 4 °C e 15,30% sob temperatura ambiente), portanto os melhores desempenhos foram observados para os géis das féculas de açafrão, mandioca DG 135 e zedoária. Os géis das féculas modificadas permaneceram neste grupo;
- Em géis com pH 3,5 destacaram-se por bom desempenho, com sinérese de (19,80% a 4 °C e 4,5% a 28 °C) féculas de mandioca (BSC, DG 132 e 387), ahipa e gengibre;
- As féculas apresentaram géis de viscosidade Brookfield com valores que variaram de 2390 a 180500 cPs;
- Os géis das féculas de açafrão, taro e das mandiocas DGs 100 e 387 não resistiram ao pH ácido e apresentaram viscosidade nula (ficaram líquidos).

Esterilização

- As féculas de batata doce e as de mandioca não comerciais apresentam variabilidade quanto comportamento sob estresses avaliado para todas as análises (sinérese, firmeza e viscosidade) permanecendo em grupos diferentes;
- As féculas de inhame e mandioquinha-salsa e batata doce BD 292 apresentaram géis resistentes ao estresse sob pH ácido na análise de sinérese (14,67 a 24,67%);
- Sob pH natural observou-se de sinérese entre 8,53% a 4 °C e 0,42% a para os géis das féculas de açafrão, araruta, batata doce BD 314, biri, gengibre, fécula de mandioca, taioba e zedoária e as de mandioca DGs 135 e 272. Além dessas, também apresentaram boa resistência, o amido de milho que ficou no mesmo grupo. Já as féculas de mandioca modificada (mod1), recomendada para esse estresse não apresentou boa performance estando no grupo de maior valor de sinérese (72,71 a 97,47%).
- A fécula de mandioca DG 132 apresentou sinérese nula (0% de sinérese) somente sob refrigeração e no pH 3,5.
- De forma geral todos os géis apresentaram altos valores de caimento (63,12% a 100 %) para firmeza o que indica desestruturação do gel;
- Valores mais baixos (17,26 e 22,95 %) foram encontrados para os géis das féculas de açafrão, batata doce (BD 314), gengibre, taioba e zedoária sob pH natural. O gel de amido de milho também apresentou melhor desempenho permanecendo neste mesmo grupo;
- Em pH 3,5 destacaram-se as féculas de batata doce (BD 292) com 16,53 % a 4 °C e 30,76% a 28 °C, e as féculas de mandioca DG 135 e inhame com 17,68 sob temperatura de refrigeração;
- As féculas mandioca (DG 163), taioba, batata doce (BD 292) e inhame mantiveram de 7600 a 34113 cPs, valores esses superiores ao da féculas modificada indicada para esse tipo de estresse;
- Para viscosidade sob o estresse de esterilização os valores foram de 45 a 55333 cPs, valores esses inferiores aos apresentados para os géis submetidos apenas a estresse de acidez (testemunha).

- Foram descartadas da possibilidade de uso os géis que se apresentaram viscosidade nula por haver perdido toda a estrutura com liquefação;
- As féculas de ahipa, açafraão, araruta, BD 314, DGs 132,135, 272 e 387, mod 2, zedoária apresentaram bom comportamento sob pH natural com valores de viscosidade de 6549,33 a 5191,35 cPs;
- A DG 163 apresentou-se mais estável em todas condições sendo que seu gel não se liquefez sob pH ácido.

Congelamento e congelamento/descongelamento

- Ocorreu formação de gel *esponjoso* após este estresse principalmente para gés de fécula de mandioca (DG 135, 163), géis das féculas de batata doce (BD 292 e 314), araruta, biri e taioba;
- Na análise de sinérese destacaram-se como resistente ao estresse com valores de 22,21 a 30,79 % os géis das féculas de mandioca (DGs 100, 387 e 132), gengibre, ahipa e inhame. As féculas de mandioca modificadas também se enquadraram neste grupo;
- Em firmeza destacaram-se os géis das féculas de açafraão, araruta, BDs 292, e 314, biri, BSC , DGs 100, 132 e 387, gengibre, milho, taioba e zedoária com melhor performance neste estresse (16,39 a 18,90% no congelamento e 16,80 a 18,50% no congelamento/descongelamento);
- Em congelamento/ descongelamento foram encontrados valores superiores de viscosidade (520000,00 cPs).

Em relação às amostras avaliadas vale lembrar que há pouca literatura sobre influencia de variedade ou cultivar sobre comportamento dos géis. Sarmiento (1997) estudou algumas variedades durante o tempo de cultivo avaliando as propriedades de pasta para verificar melhor época de colheita da raízes, no entanto não fez avaliação de comportamento dos géis sob condições de estresse. O esperado seria comportamento

semelhante para todas as féculas de mandioca. Possíveis diferenças podem ser explicadas através do banco de germoplasma.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Há na literatura resultados de pesquisa sobre a caracterização de amidos e féculas quanto às suas propriedades funcionais em água, no entanto faltam pesquisas que avaliem esses amidos e féculas em condições mais próximas das reais condições de aplicação na indústria de alimentos. Neste estudo, os géis foram avaliados apenas preparados com água, pois o objetivo da pesquisa era caracterizá-los quanto suas propriedades em condições de estresse e verificar relação com outras características. No entanto, deve-se considerar a interferência de vários outros componentes como açúcar, gordura, sal e outros ingredientes que alteram o comportamento do gel. Apesar de alguns trabalhos simularem as condições de estresses a que os alimentos são submetidos na indústria, não consideram que o alimento é um sistema mais complexo, onde outras substâncias podem interagir com o amido e afetar suas propriedades. Portanto, apesar da intenção de se aproximar das condições de aplicação nas indústrias de alimentos, sabe-se que as condições escolhidas ainda estão longe de refletir a realidade.

Apesar da grande quantidade de féculas e amidos estudados e do número de análises realizadas, não foi possível identificar nenhum parâmetro que pudesse

justificar o comportamento dos géis nas condições de estresses selecionadas. Quando se formaram os grupos para parâmetros de comprimento de cadeias de amilopectina, tamanho de grânulos, teor de amilose aparente, fósforo e carboxila ou RVA esperava-se que houvesse formação de grupos semelhantes nas condições de estresse e que algum parâmetro explicasse os comportamentos. Se não foi possível encontrar pontos comuns para as féculas nativas, observou-se performance semelhante e em alguns casos mesmo inferior por parte das féculas modificadas. O Amidomax 5500 (mod1) é recomendado para resistir a altas temperaturas, agitação e acidez, enquanto que Amidomax 4500 (mod 2) foi recomendado pelo fabricante por resistir ao congelamento. O tipo de modificação realizada nestas féculas não é disponibilizado na ficha técnica do fabricante. Em relação à recomendação da empresa, seria esperado que apenas o Amidomax 4500 não resistisse à condição de pH ácido e esterilização.

Na análise de sinérese, o esperado eram menores valores para grupo que tivesse maior teor de carboxila, no caso as féculas de açafraão, mod 1 ou inhame, uma vez que se trata de modificação introduzida em amidos para que resistam melhor à retrogradação. Os resultados de comportamento de estresse e da análise RVA mostraram que isto não ocorreu. Provavelmente embora o grupo tenha um teor mais elevado de carboxilas que outras féculas nativas, essa porcentagem não foi suficiente para garantir resultados equivalentes aos dos amidos modificados (carboxilados) que tenham esta finalidade.

Para todos estresses, observa-se que as féculas de mandiocas apresentaram comportamento diferente, sendo impossível estabelecer um único grupo para elas. As diferenças entre as características das féculas de mandioca podem ser explicadas na particularidade da coleção a que pertencem. Diferentemente das demais variedades de mandioca que foram selecionadas visando usos comerciais, estas foram selecionadas por pequenos agricultores (caiçaras) e nações indígenas com outras finalidades. Portanto, no caso das diferenças nas características de féculas extraídas as informações que as explicam poderiam ser buscadas na variabilidade genética desta coleção. Essa maior variabilidade poderá ocasionar também diferentes características físico-químicas e comprimentos de cadeias. Essa hipótese deverá ser confirmada. Entre as características que apresentaram maior diversidade, estão o tamanho de grânulos e teor de amilose que permitiram a classificação em três grupos. Para carboxila, a variação foi menor e apenas um grupo, com teor de 0,07 a 0,09%, deixou de fora apenas uma fécula, a DG 132. Já para fósforo, as féculas de mandioca

ficaram enquadradas no mesmo grupo. Se realmente essa variabilidade for maior para coleções de variedades coletadas em diferentes ambientes, poderão se constituir em fontes de amidos não convencionais.

Também é amplamente relatado na literatura que o teor de amilose é um dos principais fatores a influenciar as propriedades do amido. Embora menos citado, no presente estudo foi possível constatar féculas com teores próximos de amilose (mesmo grupo), mas com comportamento bem distinto frente aos estresses, o que subteve que o teor de amilose (e de amilopectina) não é o suficiente para explicar propriedades ou comportamento das féculas.

Os resultados obtidos não permitiram correlacionar a resistência das féculas às condições de estresse com tamanho de grânulo, físico-químicas, propriedades de pasta, amilose aparente. Embora o tamanho de cadeia lateral de amilopectina tenha sido obtido por via indireta, a literatura apresenta citações de que essa característica depende da fonte botânica. Pelos resultados obtidos não foi evidente que o comportamento dos géis face às condições de estresse possam ser explicados pelas características selecionadas, assim como não foi possível identificar qual característica comum seria responsável pelo comportamento do amido ou fécula sob condições de estresse.

A viscosidade pelo RVA de modo geral não conseguiu prever a sinérese de uma fécula analisada e féculas com valores próximos de amilose apresentaram comportamento bem distinto para essa viscosidade. O grupo com valores mais baixa tendência à retrogradação (ahipa, araruta, batata-doce (BD 292) e féculas de mandioca (DG 135, 163 e 387) não correspondeu sempre aos grupos de baixa sinérese para os estresses.

Ainda que pouco evidente, algumas pistas foram identificadas. Observou-se que as féculas de açafraão e zedoária, apresentaram em comum o tamanho de grânulos e o comportamento do gel principalmente para firmeza de gel. As mesmas féculas apresentam também os maiores teores de fósforo e carboxila. Já o teor de amilose aparente não explicaria este comportamento para consistência uma vez que estão em grupos diferentes.

A fécula de taro apesar do baixo teor de amilose não apresentou características desejáveis de gel de pouca sinérese, como esperado. Por outro lado, a fécula de birí apresentou boa performance em todos os estresses, inclusive na sinérese, onde era esperada uma alta liberação de líquido. Neste caso, a explicação poderia estar no fato que o

alto teor de amilose aparente encontrado teria sido superestimado em função das suas longas cadeias de amilopectina. Apesar da maior possibilidade de retrogradar, o arranjo não é totalmente igual ao da amilose, portanto o efeito negativo é menor. Já para féculas de açafrão e biri, ambas com altos teores de amilose aparente, a literatura cita que as cadeias laterais de amilopectina são diferentes, razão pela qual diferiram nos comportamentos.

Observou-se que quando se avalia o comportamento dos géis de amido sob condições de estresse o desempenho do amido pode ser diferente do esperado pelos resultados da literatura.

Provavelmente não haverá uma única característica do amido que possa prever seu comportamento num alimento submetido a um determinado tipo de estresse, mas essas mesmas características podem explicar o comportamento funcional dos amidos ou féculas, fato esse bem relatado na literatura. Assim como muitas características físicas e químicas do amido variam não apenas de acordo com a fonte botânica, mas também conforme a época do ano, clima, temperatura, estágio de desenvolvimento, possivelmente ocorra variação quanto ao comprimento de cadeias. Desta forma, mesmo que o comprimento de cadeia possa explicar o comportamento das féculas sob as condições de estresse, outros fatores que possam estar interferindo neste comportamento deverão ser investigados.

6 CONCLUSÕES

Nas condições em que as avaliações foram feitas foi possível concluir que:

- ✓ As características de comprimento de cadeia lateral de amilopectina obtidos na literatura não conseguiram explicar os padrões de tamanho de grânulo, % de amilose aparente, % fósforo, % carboxila, RVU.
- ✓ Os grupos formados pelos estresses de acidez, esterilização, congelamento e congelamento/descongelamento não foram explicados pelas características já citadas e nem pelo comprimento de cadeia lateral de amilopectina da literatura.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVEZ, R.M.L. GROSSMANN, M.V.E., SILVA, R.S.S.F. Gelling properties of extruded yam (*Dioscorea alata*) starch. **Food Chemistry**, Oxford, v.67, p.123-127, 1999.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis**. 13 ed. Washington, 1980. 109p.

ATICHOKUDOMCHAI, N., VARAVINIT,S., CHINCHOTI, P. A study of annealing and freeze-thaw stability of acid-modified tapioca starches by differential scanning calorimetry (DSC). **Starch/Stärke**, Weinhein, v.54, p.343-349, 2002.

ATWELL, W.A., et al. The terminologia anda methodology associated with basic starch phenomena. **Cereal Foods World**, v.33, p.306-311. 1988

BALL, S. et al. From Glycogen to amilopectin: A model for biogenesis of the plant starch granule. **Cell**, v.86, p.349-352, 1996.

BANKS, W., GREENWOOD, C.T. **Starch and its components**. Edinburgh: Academic Press, 1975.

BAKER, L.A., RAYAS-DUARTE, P. Freeze-thaw stability of amaranth starch and the effects of salt and sugars. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v.75, n.3, p.301-307, 1998.

BELLO-PÉREZ, L.A., LÓPEZ-PAREDES, RÓGER, P., COLONNA. Amylopectin-properties and fine structure. **Food Chemistry**, Oxford, v.56, n.2, p.171-176, 1996.

BILIADERIS, C.G. Structures and phase transitions of starch in food systems: Analysis of molecular structures can lead to improvements in the quality and shelf life of starch-containing foods. **Food Technology**, Chicago, p.98-109, 1992.

BILIADERIS, C.G. The structure and interactions of starch with food. **Canadian Journal of Physiology and Pharmacology**, Cracow, v.69, p.60-78, 1991.

BLANSHARD, J.M.V. Starch granule structure and function. In: GALLIARD, T. **Starch properties and potential**. Chichester: Wiley, p.16-54, 1987. (Critical Reports on Applied Chemistry, 13).

BLEMOW, A. et al. Starch molecular structure and phosphorylation investigated by a combined chromatographic and chemometric approach. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v.41, n.2, p.163-174, 2000.

BORUCH, M. Transformations of potato starch during oxidation with hypochlorite. **Starch/Stärke**, Weinheim, v.37, p.91-9, 1985.

BRASIL. Resolução nº 12/78 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. Aprova as normas técnicas especiais do Estado de São Paulo, revistas pela CNNPA, relativas a alimentos (e bebidas). **Diário oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, jul.1978. Seção 1, pt I.

BRÍTO, B.G.; ESPÍN, S. Evaluacion del conteúdo de almidon total de raices e tuberculos andinos del banco de germoplasma del iniap-ecuador. In: CONFERÊNCIA INTERNACIONAL. ALMIDON. PROPRIEDADES FÍSICO QUIMICAS, FUNCIONALES E NUTRICIONALES., 1. Quito, 1996. **Resumenes...**, Quito: Escola Politecnica Nacional – Instituto de Investigation Tecnológica, 1996 p.53-60.

CABRAL ,G.B., CARVALHO, L.J.C.B, SCHAAAL, B.A. The formation of storage root in cassava. In: CARVALHO, L.J.C.B., THRO, A.M., VILARINHOS, A.D. **IV Interantional Scientific Meeting** – CBN. Brasília: Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia/CBN, 2000, p.345-356.

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

CEREDA, M.P.; VILPOUX, O.F. O amido com aplicação em produtos para alimentação saudável. In: CEREDA, M.P.; VILPOUX, O.F. (Cord). **Tecnologia, Usos e Potencialidades de Tuberosas Amiláceas Sul Americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, v. 3, Cap. 14, 2003. p.355-376.

CEREDA, M.P.; VILPOUX, O.F.; DEMIATE, I.M. Amidos modificados. In: CEREDA, M.P.; VILPOUX, O.F. (Cord). **Tecnologia, Usos e Potencialidades de Tuberosas Amiláceas Sul Americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, v. 3, Cap. 12, 2003. p.246-333.

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

CURÁ, J.A., JANSSON, P.G., KRISMAN, C.R. Amylose is not strictly linear. **Starch/Stärke**, Weinhein v.47, n.6, p. 207-209, 1995.

CURY, R. **Distribuição da diversidade genética e correlações de caracteres em etnovariedades de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) provenientes da agricultura tradicional do Brasil.** Piracicaba, 1998. 163p. Tese (Doutorado em Agronomia/Genética e Melhoramento de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.

DAIUTO, E.R. **Desenvolvimento dos grânulos de amido durante o crescimento secundário das raízes de mandioca das cultivares Mico e Branca de Santa Catarina.** Botucatu, 2000. 140p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Horticultura)- Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista.

DAIUTO, E.R. et al. Effects of extraction methods on yam (*Dioscorea alata*) starch characteristics. **Starch/Stärke**, Weinheim, v.57, p.153-160, 2005.

DEANG, L.M., DEL ROSARIO, R.R. Physicochemical characteristics of starches from some root crops. **The Philippine Agriculturist**, v.76, n.4, p.443-455, 1993.

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

DIAS, A.R.G. **Efeito de oxidantes na propriedade de expansão do amido de mandioca fermentado e seco artificialmente.** Campinas, 2001. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos), Universidade de Campinas.

DINTZIS, F.R.; BAGLEY, E.B. Effects of thermomechanical processing on viscosity behavior of corn starches. **Journal Rheology**, v.39, n.6., 1995

DREHER, M.I., et al. Buffalo gourd root starch. II. Rheologic behaviour, freeze-thaw stability for use in food products. **Starch/Stärke**, Weinheim, v.35, p.157-162, 1983.

DUFOUR, D.; BERMUDEZ, J.J.H. Perspectivas de uso de almidones nativos de raíces y tubérculos en relación con sus propiedades específicas. In: CONFERENCIA INTERNACIONAL. ALMIDON. PROPIEDADES FISICO QUIMICAS, FUNCIONALES Y NUTRICIONALES., 1. Quito, 1996. **Resúmenes...**, Quito: Escuela Politécnica Nacional – Instituto de Investigación Tecnológica, 1996 p.149-158.

DUFOUR, D.; HURTADO, J.J.B.; RUALES, J.; MESTRES, C. Functional properties of starches from tropical roots and tubers: starch behaviour under different agro-industrial stress conditions. In: INTERNATIONAL SOCIETY OF TUBER AND ROOTS CROP, 12., 2000, Tsukuba. **Proceedings...** Tsukuba: International Society of Tuber and Roots Crop, 2002. p.21-24.

DUPRAT et al. L'amidon. In: **Polymères Végétaux: polymères pariétaux et alimentaires non azotés**. Gauthier-Villars, Ed C.Coste, 1980, 176-231.

ELIASSON, A. KIM, H.R. **Changes in rheological properties of hydroxypropyl potato starch pastes during freeze-thaw treatments. I. A rheological approach for evaluation of freeze-thaw stability**. 1992. p1-19. PhD Thesis, Department of Food Technology Chemical Center, University of Lund, Sweden.

ELIASSON, A.C., LARSSON, K., ANDERSON, S. HYDE, S. T., NESPER, R., SCHENERING, H.G. On the structure of native starch – an analogue to the quartz structure. **Starch/ Stärke**, Weinheim v.39, n.5, p.147-152, 1987.

EGGLESTON, G., SWENNEN, R., AKONI S. Physicochemical studies on starches isolated from plantain cultivars, plantain hybrids and cooking bananas. **Starch/Stärke**, Weinheim, v.44, n.4, p.121-128. 1992.

EVANS, I.D., HAISMAN, D.R. Rheology of gelatinized starch suspensions. **Journal of Texture Studies**, v.10, p.347-370, 1979.

FERRERO, C., MARINO, M.N., ZARITKY, N.E. Corn starch-xanthan gum interaction and its effect on the stability during storage of frozen gelatinized suspensions. **Starch/Stärke**, Weinheim v.46, p.300-308. 1994.

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

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

FRANCO et al. **Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas:Propriedades Gerais do Amido**. Campinas, Fundação Cargill, 2001, v.1. 224p.

FISHMAN, M.L. et al. Size distributions of amylase and amylopectin solubilized from corn starch granules. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v.26, p.245-253, 1995

FONTAINE, T. et al. Toward a understanding of biogenesis of the starch granule. **Biochemistry and molecular Biology**, v.268, n.22, p.16223-16230, 1993.

FUJITA et al. Thermal and crystalline properties of waxy wheat (*Triticum aestivum* L.) starch. **Journal of Cereal Science**, v.27, p.1-5, 1998.

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

GALLIARD, D. J., BOWLER, P. Morphology and composition of starch. In: GALLIARD, D.T., ed. **Starch properties and potential**. Chichester: Willey, 1987. p.55-78.

GARCIA, V. et al. Structural changes of cassava starch granules after heating at intermediate water contents. **Starch/Stärke**, Weinheim v.49, n.5, p.171-179, 1997.

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

GOERING, K.J., DE HAAS, B. New starces. VII. Properties of the small granule starch from *Colocasia esculenta*. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v.49, n.6, p.712-719, 1972.

GONZÁLES, G., CARRASCO, R.R. Extraction Del almidon de peruvian carrot (*Arracacia Xanthorrhiza* Bancroft) y su resistência a tratamientos tecnológicos. In; SIMPOSIO LATINO AMERICANO DE RAICES Y TUBERCULOS, 2, 2001, Lima. **Anais...**Lima: 2001. FS-O-12.

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

GUERREIRO, L.M. **Avaliação de amidos nativos em condições de estresse adaptados ao processamento de alimentos**. Botucatu, 2002. 180p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura)- Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista.

GUERREIRO, L.M., CEREDA, M.P.; VILPOUX, O F. Natives starches stress evaluation for viscosity and synerisis. CONGRESO IBEROAMERICANO DE INGENIERÍA DE ALIMENTOS, 3., Congreso Español de Ingeniería de Alimentos, 1., 2001, Valencia, España. **Libro de Resúmenes** p 7B-05. Valencia: Universidad Politecnica de Valencia, 2001.

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

HEBEISH, A., EL-THALOUTH, I.A., REFAI, R., RAGHEB, A. Synthesis and characterization of hypochlorite oxidized starches. **Starch/Stärke**, Weinheim v.41., p.293-298, 1989.

HERMANN, M. Arracacha and achira processing and product development. **CIP Progress report 6310-1994**, Quito, Ecuador. 8p. 1995

HERMANSSON, A-M.; SVEGMARK, K. Developments in the understanding of starch functionality. **Trends in Food Science e Technology**, v.7, p.345-353, 1996.

HIZUKURI, S.. Polymodal distribution of the chain lengths of amylopectins and its significance. **Carbohydrate Research**, Amsterdam, v.147, n.2, p.342-347, 1986.

HIZUKURI, S. Relationship between the distribution on the chain length of amylopectin and the crystalline structure of starch granules. **Carbohydrate Research**, Amsterdam, v.141, p.295-306, 1985.

HIZUKURI, S., KANECO, T, TAKEDA, Y. Measurement of the chain length of amylopectin and its relevance to the origin of crystalline polymorphism of starch granules. **Biochimica et Biophysica Acta**, n.760, p.181-191, 1983.

HIZUKURI, S., TAKEDA, Y., YASUDA, M. Multi-branched nature of amylose and the action of debranching enzymes. **Carbohydrate Research**, Amsterdam, v.94, n.2, p.205-213, 1981.

HIZUKURI, S. et al. Estimation of glucose 6-phosphate residues in starch and the presence of other bound phosphates. **Starch/Stärke**, Weinheim v.22, p.338-341, 1970

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

HOOD, L.F., SEIFRIED, A.S., and MEYER, L. Frozen storage on the microstructure and syneresis of modified tapioca starch-milk gels. **Journal of Food Science**, Chicago v.39, p.121-127, 1974.

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

HOOVER, R., SOSULSKI, F.W. Composition, structure, functionality and chemical modification of legume starches: a review. Canadian **Journal of Physiology and Pharmacology**, v.69, p.79-92, 1991.

HOOVER, R., HANNOUZ, D. Effects of hidroxypopylation on thermal properties, starch digestibility and freeze-thaw stability of field pea (*Pisum sativum* cv Trapper) starch. **Starch/Stärke**, Weinhein, v.40, n.10, p.383-387, 1988

HURTADO, J.J.B. **Valorización de las Amiláceas “No-Cereales” Cultivadas en los Países Andinos: Estudio de las Propiedades Fisicoquímicas y Funcionales de sus Almidones y de la Resistencia a Diferentes Tratamientos Estresantes**. Trabajo de Grado, Facultad de Ingeniería de Alimentos, Universidad de Bogotá, Colombia, 1997. 150p.

INFOMETRIX. **Description of Pirouette algorithms**. Chemometrics Technical Note. 4p.1993

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Norme Internationale: _Riz** determination de la teneur en amylose. Suisse, 1987, 4p. (ISO, 6647)

JACOBSON, M.R., OBANI, M., BEMILLER, J.N. Retrogradation os starches from different botanical sources. **Cereal Chemistry**, Saint Paul v.74, n.5, 1997.

JANE, J. et al. Effects of amylopectin branch chain length and amylose content on the gelification and pasting properties of starch. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v.76, n.5, p.629-637, 1999.

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

JANE, J., CHEN, J.F. Effect of amylase molecular size and amylopectin branch chain length on paste properties of starch. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v.69, n.1, p.60-65, 1992.

KASEMSUWAN, T., JANE, J. Quantitative method for survey starch phosphate derivates and starch phosfolipds by ^{31}P nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v.73, n.6, p.702-707, 1996.

KOKINI, J.L., LAI, L., CHEDID, L.L. Effects of starch structure on starch rheological properties: Kinetic models describe transformations in starch and their effect on viscosity. **Food Technology**, Chicago, p.124-139, 1992.

KOIZUMI, K. et al. Estimation of the distributions of chain lenggth of amylopectins by high-performance liquid chromatography with pulsed amperometric detection. **Journal of Cromatography**, v.585, p.233-238, 1991.

KNUTSON, C.A.; KHOO, U., CLUSKEY, I.E., INGLETT, G.E. Variation in enzyme digestibility and gelatinization behavior of corn starch fractions. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v.59, p.512, 1982.

KUROTJANAWONG, K., SANTISOPASRI, V. , SRIROTH, K. , OATES, C.G. Preliminary Evaluation of a Model for Investigating Starch Structure-Function Relationships in Cassava Starch. In: Annual Meeting of the Thai Society for Biotechnology, 9., Nakhonratchasima, 1977. **Proceedings...** Nakhonratchasima, 1997. Disponível em: http://www.cassava.org/CSTRU/pub/1997/1997_07.htm. Acesso em 4 de Janeiro de 2004.

LAGARRIGUE, S.; ALVAREZ, G. The rheology of starch dispersions at high temperatures and high shear rates: a review. **Journal of Food Engineering**, England, v.50, p.180-202, 2001.

LANGLEY-DANYSZ. Les amidons natifs de retour sur scène. In **Revue de l'industrie agro-alimentaire**, France, n.539, p.39-45, 1995.

LEONEL, M. et al., Avaliação de cultivares de batata-doce como matéria-prima para extração de amido. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v.7, p.47-55, 2004.

LEONEL, M.; CEREDA, M. P. Caracterização físico-química de algumas tuberosas amiláceas. In: SIMPÓSIO LATINO DE CIÊNCIA DE ALIMENTOS-DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO E A INOVAÇÃO NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS, 4., Campinas. Campinas:Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, **Anais...**, 2002. CD-ROM.

LEONEL, M. Determination of shape and size starch granules from different plants using image analyzer system. In: FOOD SCIENCE SIMPOSIUM, 2., 2003, Florianópolis. **Proceedings...** Florianópolis:UFSC, 2003, p.871-874

LEONEL, M., CEREDA, M.P., SARMENTO, S. Arrowroot (*Maranta arundinacea*) as a possible raw material for starch industries. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v.5, p.151-155, 2002.

LEONEL, M.; SARMENTO, S.B.S.; CEREDA, M.P., GUERREIRO, L.M.R. Extraction and characterization of biri starch (*Canna edulis*). **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v.5, p.27-32, 2001.

LIM, S., KASEMSUWAN, T., JANE, J. Characterization of phosphorus in starch by ^{31}P -nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v.71, p.488-493, 1994

LINDEN, G., LORIENT, D. **Bioquímica Agroindustrial Revelación alimentare de la producción agrícola**. Ed. Acribia. S. A. Paris, cap.11, p.283-293, 1997.

LIU, Q.; THOMPSON, D.B. Effects of moisture content and different gelification heating temperatures on retrogradation of cerose-type maize starches. **Carbohydrate Polymer**, Barking, v.314, p.221-235. 1998.

MALAVOLTA, E. VITTI, G.L., OLIVEIRA, S.A. de. **Avaliação do estado nutricional das plantas; princípios e aplicações**. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fósforo, p.143-147, 1989

MADSEN, M.H.; CHRISTENSEN, D.H. Changes in viscosity properties of potato starch during growth. **Starch/Stärke**, Weinheim, v.48, n.7/8, p.245-249, 1996.

McPHERSON, A. E. JANE, J. Comparison of waxy potato with other root and tuber starches. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v.40, n.1, p.57-70, 1999.

MALI, S.; FERRERO, C.; REDIGONDA, V.; BELEIA, A.P.; GROSSMANN M.V.E.; ZARITZKY, N.E. Influence of pH and hidrocolloids addition on yam (*Dioscorea alata*) starch pastes stability. *Lebensm-Wiss. U. – Technology*., 2003 (aceito para publicação)

MANNERS, D.J. Starch. In: MANNERS, D.J. **Biochemistry of storage carbohydrates in green plants**. Edinburg:Academic Press, 1985. cap. 4, p. 149-19

MÉLO, E.A., et al. Funcional properties of yam beam (*Pachyhzus erosus*) starch. **Bioresource Technology**, v.89, p.103-106, 2003.

MEREDITH, P., DENGATE, H.N., MORRISON, H.R. The lipids of various sizes of wheat starch granules. **Starch/Stärke**, Weinheim v.30, p.119-122, 1978.

MILANEZ, C.R.D. **Morpho-anatomical characterization of vegetative organs of *Pachyrhizus ahipa* (Wedd.) Parodi (Fabaceae).** 2002. 116p. (Mestrado em Ciências Biológicas)- Instituto de Biociências, Botucatu, 2002.

MILES, M.J. et al. The roles of amylose and amylopectin in gelatinization and retrogradation of starch. **Carbohydrate Research**, Amsterdam ,v.135, 271-281. 1985

MOORTHY, S.N. Physicochemical and functional properties of tropical tuber starches: a Review. **Starch/Stärke**, Weinheim, p.559-592. 2002

MOORTHY, S.N. Tuber crops starches, Technology Bulletin, n.18, Central **Tuber Crops Research Institute**, Triruvananthapuram, p.52, 2001.

MOORTHY,S.N. Tuber crops starches, Technology Bulletin, n.18, Central **Tuber Crops Research Institute**, Triruvananthapuram, 1994, 40p.

MOORTHY,S.N., NAIR, S.G. studies on *Dioscorea rotundata* starch. **Starch/Stärke**, Weinheim,, v.41, n.3, p.81-83, 1989.

MOORTHY, S.N. Effect of various treatments on cassava flour quality. **Journal Food Science Technology**, v.20, p.302-305. 1983.

MORRISON, W.R. Starch lipids and how they related granule structure and functionality. **Cereal Foods World**, Saint Paul, n.40,p.437-445, 1995

MOORE,C.O.,et al.. Applications of starches in foods. In: WHSITLER, R.L., BeMILLER, J.N., PASCHALL, E.F. **Starch: chemistry and technology**. New York, Academic Press, 1984, p.575-591.

MUHRBECK, P.; ELIASSON, A.C. Influence of pH and ionic strength on the viscoelastic properties of starch gels. A comparison of potato and cassava starches. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v.7.p.291-300. 1987.

NAVARRO, A.S.; MARTINO, M.N.; ZARITZKY, N.E. Viscoelastic properties of frozen starch-triglycerides systems. **Journal of Food Engineering**, v.34, p.411-427. 1997.

NODA, T., TAKAHATA, Y., NAGATA, T. Properties of sweet potato starches from different tissue zones. **Starch/Stärke**, Weinheim v.44, n.10, p.365-368, 1992.

ORTEGA, F.; ALVARADO; J. de D. Adaptación de un modelo para explorar el fenómeno de gelification de almidones por medida de la viscosidad aparente. In: CONFERENCIA INTERNACIONAL. ALMIDON. PROPIEDADES FISICO QUIMICAS, FUNCIONALES Y NUTRICIONALES., 1. Quito, 1996. **Resúmenes...**, Quito: Escola Politecnica Nacional – Instituto de Investigation Tecnológica, 1996 p.77-94.

PARDO, C.A., QUITIAN, N. Caracterization de los almidones de plátano hartón, dominico-hartón y achira com relación al de maíz. **Revista Del Instituto de Investigaciones Tecnológicas**, Quito, v.46, n.9, p.30-44, 1967.

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

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

PINGAULT, P. **Caractérisation d'amidon de racines et tubercules andins: étude de la synérese et de la résistance à différentes contraintes**. Projet de fin d'études. Université de technologie de Compiègne, Compiègne, France. 73p.

PRAZNIK, W., MUNDIGLER, N., KOGLER, A., PELZL, B., HUBER, A. Molecular background of technological properties of selected starches. **Starch/Stärke**, Weinheim, v.51, n.6, p.197-211, 1999.

PRAZOS, C.G. Propriedades del almidon y su uso en alimentos. In: CONFERENCIA INTERNACIONAL. ALMIDON. PROPIEDADES FISICO QUIMICAS, FUNCIONALES Y NUTRICIONALES. USOS, 1. Quito, 1996. **Resumenes...**, Quito: Escola Politecnica Nacional – Instituto de Investigation Tecnológica, 1996 p. 17-22.

RAEKER, M.O., GAINES, C.S., FINNEY, P.L., DONELSON, T. Granule size distribution and chemical composition of starches from 12 soft wheat cultivars. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v.75, n.5, p. 721-728, 1998.

RASPER, V. Investigation of starches from major crops grown in Ghana. III. Particle size and particle distribution. **Journal of Science, Food and Agriculture**, London, v.22, n.11, p.572-580, 1971.

REYS, F.G.R. et al. Characterization of starch from ginger root (*Zingiber officinale*). **Starch/Stärke**, Weinheim v.34, n.2., p.40-44, 1982.

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

RICKARD, J.E., BEHN, K.R. Evaluation of acid and enzyme hydrolytic methods for determination of cassava starch. **Journal of Science of Food and Agriculture**, Ghana,v.41, n.4, p.373-9, 1987.

ROSENTHAL, F.R.T.;, BARBOSA, C.M., MELLO, A.P., SILVA, S.M.O. Amidos de mandioca. I. Características dos grânulos de 11 variedades procedentes do Estado de Minas Gerais. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, Rio de Janeiro, v.44, n.1, p.55-60, 1972.

ROSENTHAL, F.R.T.; NAKAMURA, T; ESPINDOLA, A. M.C.; JOCHIMEC, M.R. Structure of Starch Granules: Part 3. Some considerations on leguminosae and tuberosae. **Starch/Stärke**, Weinheim v.26, n.2, p.50-56, 1974.

RUALES, J. Almidón, complejos amilo-lípidos e interacciones almidon-proteína. Simpósio em Carbohidratos, 4-6 de outubro de 1993. Escuela Politécnica Nacional (EPN), Quito, Ecuador, p.17-21.

SANTIN, M. **Funcional properties of starches**. In: International Symposium on tropical Root and Tuber Crops, ISOTCIII, 2000, Kerala, India– Abstracts of papers: Ithiruvanthapuram, 2000

SARMENTO, S.B.S. **Caracterização da fécula de mandioca (Manihot esculenta C.) no período de colheita de cultivares de uso industrial**. São Paulo, 1997. 162p. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, Faculdade de Ciências Farmacêuticas.

SCHOCH, T.J.; MAYWALD, E.C. Microscopic examination of modified starches. **Analytical Chemistry**, v.28, n.3, p.382-387, 1956.

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

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**, Barking, v.38, p.161-170, 1999.

SONI, P.L. et al. The starches of *Dioscorea balophylla* and *Amorphophallus conopsea*. **Starch/Stärke**, Weinheim v.37, n.1, p 6-9, 1985.

SWINKELS, J.J.M. **Industrial starch chemistry: Properties, modifications and applications of starches**. Veendam: AVEBE, 1996.48p.

SWINKELS, J.J.M. Composition and properties of commercial and native starches. **Starch/Stärke**, Weinheim v.37, p.1-5, 1985.

SOMOGY, M. Determination of blood sugar. **Journal of Biological Chemistry**, Baltimore, n.160, p.69-73, 1945.

SONI, P.; SHARMA, H.; SRIVASTAVA, H.; GHARIA, M. Physical-chemical properties of *Canna edulis* starch. Comparison with maize starch. **Starch/Stärke**, Weinheim v 42, n.12, p.460-464, 1990.

SUBRAMANIAN, V.; HOSENEY, R.C.; BRANMEL-COX, P. Shear thinning properties of sorghum and corn starches. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v.71, n.3, p.272-275. 1994.

TAKEDA, Y.; HIZUKURI, S. Structures of branched molecules of amylase of various origins, and molar fraction of branched and unbranched molecules. **Carbohydrate Research**, Amsterdam, v.165, n.1, p.139-145, 1987.

TAKISAWA, F.F. et al. Characterization of tropical starches modified with potassium permanganate and lactic acid. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.47, n.6, p.921-931, 2004.

THOMAS, D.J., ATWEL, W. A. **Starches: Practical Guides for the Food Industry**. Minnesota: Eagan Press, 1999. 94p.

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

VAN DER KAMP, J.W., BOOT, M.J., BAKHUIZEN, R., PATER, B.S. de. Biotechnology as tool for modification of starch composition and starch granule size in cereal crops. In: **Starch 96 – the book**, (H.A. van Doren and A.C.P.M. van Swaaij, Eds.), 1997, Carbohydrate Research Foundation, The Hague, p.89-96.

VARAVINIT, S. et al. Freezing and thawing conditions affect the gel stability of different varieties of rice flour. **Starch/Starke**, Weinheim, v.54, p.31-36, 2002.

VILLACRÉS, E., ESPÍN S. Evaluación del rendimiento, características y propiedades del almidón de algunas raíces y tubérculos andinos. In: CONFERENCIA INTERNACIONAL. ALMIDON. PROPIEDADES FISICO QUIMICAS, FUNCIONALES Y NUTRICIONALES., 1. Quito, 1996. **Resúmenes...**, Quito: Escuela Politécnica Nacional – Instituto de Investigación Tecnológica, 1996 p.61-76.

WANG, L.Z.; WHITE, P.J. Structure of amylose, amylopectin, and intermediate materials of oat starches. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v.71, n.3, p.263-268. 1994.

WU, Y., SEIB, P.A. Acetylated and hydroxypropylated distarch phosphate from waxy barley: paste properties and freeze-thaw stability. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v.67, n.2, p.202-208, 1990.

WURZBURG, O.B. **Acetylation**. In: WHISTLER, R.L. Methods in Carbohydrate Chemistry. New York: Academic Press, v.4, 1964. p.286-288

WHITE, P.J., ABBAS, I.R., JOHNSON, L.A. Freeze –thaw stability and refrigerated –storage retrogradation of starches. **Starch/Stärke**, Weinheim, v.41, n.5, p.176-180, 1989.

YUAN, R.C., THOMPSON, D.B. Freeze-thaw stability of three waxy maize starch pastes measured by centrifugation and calorimetry. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v.75, n.4, p.571-573, 1998.

YAMADA, T. et al. The effect of phosphoric acid bound with potato starch on its starch gelatinization. **Starch/Stärke**, Weinheim v.39, p.208-211, 1997

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

ZIEMBA, J.V. Food starches. **Food Engineering**. New York, v.37, n.10 p.71-79, 1965.

ZOBEL, H.F. Gelatinization of starch and mechanical properties of starch pastes. In: **Starch: Chemistry and Technology**, 2nd ed. Whistler, J.N. BeMiller and E.F. Paschall (Academic, San Diego), p.285-309. 1984

APÊNDICE

Apêndice 01. Composição das féculas e amido.

Amido e fécula	Umidade (%)	Amido (%)	Amilose aparente (%)
Batata-doce			
BD 292	7,50	92,86	18,55
BD 314	10,56	92,83	17,11
Mandiocas			
DG 100	10,50	88,15	24,17
DG 132	10,59	87,07	21,64
DG 135	11,60	83,30	22,00
DG 163	10,96	87,53	21,35
DG272	12,54	85,67	23,64
DG 387	9,78	81,01	23,92
BSC	12,95	93,96	16,33
Mod 1	11,62	85,91	16,54
Mod 2	11,30	85,01	17,01
Outros			
Ahipa	8,19	85,91	16,61
Acafrão	11,62	83,88	32,24
Araruta	13,03	95,52	20,34
Birí	11,02	88,11	29,99
Gengibre	8,27	85,74	20,38
Inhame	11,72	84,94	20,47
M.Salsa	6,56	90,28	14,93
Milho	11,18	85,16	19,16
Taioba	10,65	88,98	24,22
Taro	5,67	57,82	10,71
Zedoária	9,67	87,78	25,02

Apêndice 02. Tamanho dos grânulos de amido.

Amido e fécula	Área (µm)	Diâmetro maior (µm)	Diâmetro menor (µm)
Batata-doce			
BD 292	127,85	14,97	12,63
BD 314	141,52	15,30	12,63
Mandiocas			
DG 100	95,29	12,66	10,68
DG 132	99,07	13,2	10,68
DG 135	114,16	14,01	11,66
DG 163	131,15	14,82	12,63
DG272	95,29	12,66	10,68
DG 387	99,07	13,20	10,68
BSC	170,30	16,70	14,11
Mod 1	155,68	15,92	13,60
Mod 2	264,15	20,20	16,51
Outros			
Ahipa	93,41	12,66	10,10
Acafrão	342,49	25,32	19,23
Araruta	450,05	28,56	21,37
Birí	1725,19	52,90	42,84
Gengibre	173,60	17,29	14,57
Inhame	574,59	32,6	25,21
M.Salsa	264,15	20,20	16,51
Milho	116,99	14,01	11,66
Taioba	188,70	17,91	14,86
Taro	37,40	8,20	3,19
Zedoária	423,63	27,75	21,29

Apêndice 03. Teores de fósforo e carboxila.

Amido e fécula	Fósforo (%)g/100g	Carboxilas (%)
Batata-doce		
BD 292	0,031	0,13
BD 314	0,015	0,07
Mandiocas		
DG 100	0,019	0,09
DG 132	0,018	0,11
DG 135	0,019	0,06
DG 163	0,018	0,08
DG272	0,016	0,07
DG 387	0,015	0,08
BSC	0,020	0,10
Mod 1	0,003	0,18
Mod 2	0,004	0,07
Outros		
Ahipa	0,023	0,09
Açafrão	0,23	0,27
Araruta	0,032	0,08
Birí	0,039	0,12
Gengibre	0,031	0,11
Inhame	0,060	0,16
M.Salsa	0,018	0,06
Milho	0,009	0,11
Taioba	0,01	0,13
Taro	0,039	0,08
Zedoária	0,15	0,14

Apêndice 04. Dados da análise de sinérese para o estresse de acidez

Amostras	T4°C,pH natural	T28°C,pH natural	T4°C,pH 3,5	T28°C, pH 3,5
BD 314	18,94	12,3	46,11	76,62
BD 314	12,69	12,3	51,87	73,5
DG 132	0	56,05	30,67	84
DG 132	0	47,68	20,65	94,19
DG 163	36,85	0	88,28	82,66
DG 163	47,47	20,3	85	82,06
DG272	0	0	2,03	84,24
DG272	0	0	15,09	87,4
mod 1	18,31	0	15,78	35,52
mod 1	16,7	9,62	57,26	28,71
mod 2	21,37	29,18	36	41,32
mod 2	24,75	40,13	29,58	68,39
Milho	0	0	15,73	12,5
Milho	0	0	26,09	26,06
Gengibre	60,81	40,69	56,54	26,53
Gengibre	58,51	38,55	41,62	72,23
DG 135	0	0	25,66	74,7
DG 135	2,1	0	22,89	71,09
Taioba	8,72	4,44	59,4	32,2
Taioba	19,76	0	59,36	32,24
Araruta	0,83	0	61,56	59,13
Araruta	0	0	61,46	56
DG 100	0	0	0,79	59,38
DG 100	0	0	0,76	59,42
Zedoaria	27,41	3,76	42,38	55,58
Zedoaria	17,03	0	41,75	54,53
Biri	0	0	77,33	65,05
Biri	1,21	0		
Açafrão	42,33	35,76	73,61	75,13
Açafrão	41,98	37,56		
Taro	82,22	80,91	55,83	94,6
Taro	83,85	79,4	55,52	94,32
BD 292	0	2,33		
BD 292	0	0		
BSC	0	56,06	0	41,56
BSC	0	82,76		
DG 387	83,74	89,49	39,23	45,83
DG 387	84,41	88,95		
P.ahipa	0	10,48		
P.ahipa	0	11,13		
Msalsa	12,57	30,24	92,73	95,68
Msalsa	13,12	30,17	89,57	95,56
Inhame	73,14	61,96	68,76	63,64
Inhame	67,92	61,75	71,95	63,68

Apêndice 05. Dados da análise de firmeza para o estresse de acidez.

Amostras	T4°C,pH natural	T28°C,pH natural	T4°C,pH 3,5	T28°C, pH 3,5
BD 314	15,38	65,22	50	77,78
BD 314	9,09	85,19	31,82	86,21
DG 132	50	69,7	37,5	67,47
DG 132	33,33	62,5	41,66	75
DG 163	75	50	34,38	69,44
DG 163	68,57	54,84	55,88	56,76
DG272	53,33	67,5	45,16	62,07
DG272	45,16	71,05	37,5	65,71
mod 1	57,14	63,88	63,33	79,41
mod 1	69,44	65	68,75	65,63
mod 2	65,63	75	73,53	71,43
mod 2	67,74	69,44	77,42	63,89
Milho	10	12,9	31,03	34,48
Milho	7,14	9,38	29,03	28,57
Gengibre	26,92	59,26	12	40
Gengibre	14,29	54,84	13,79	48,15
DG 135	34,62	35	51,72	62,5
DG 135	25	44,83	55,56	66,66
Taioba	16	34,29	15,38	25,93
Taioba	34,48	29,63	16	19,23
Araruta	13,04	10,71	14,81	25,92
Araruta	7,14	13,33	4,35	19,23
DG 100	34,62	58,06	32	44,83
DG 100	44,44	62,5	42,86	33,33
Zedoaria	13,33	10	38,71	75,86
Zedoaria	7,41	9,09	17,65	78,57
Biri	3,33	13,33	32,14	40
Biri	7,14	4,17	15,63	59,26
Açafrão	17,86	21,88	55,55	100
Açafrão	7,41	6,67	65,38	100
Taro	65,2	100	100	100
Taro	53,33	100	100	100
BD 292	23,33	16,67	33,33	50
BD 292	3,7	15,38	37,93	32,14
BSC	18,52	65,63	40,63	60
BSC	34,38	58,06	57,14	71,88
DG 387	55,17	100	46,43	51,72
DG 387	53,33	100	58,06	53,13
P.ahipa	23,08	37,5	42,86	54,83
Msalsa	75	68,57	65,62	72,97
Msalsa	71,43	75	69,7	75,76
Inhame	69,7	71,43	77,42	72,73
Inhame	70,27	75,76	71,87	80

Apêndice 06. Dados da análise de viscosidade para o estresse de acidez

Amostras	T4°C,pH natural	T28°C,pH natural	T4°C,pH 3,5	T28°C, pH 3,5
BD 314	6500	310	2700	2000
BD 314	7000	285	2300	2000
DG 132	56500	0	9800	11400
DG 132	53500	0	11000	12200
DG 163	3750	700	11000	25400
DG 163	4200	1880	8900	11900
DG272	44000	0	46800	17800
DG272	47500	0	48000	17000
mod 1	3000	4850	1900	1030
mod 1	2700	5000	2120	1060
mod 2	1960	1820	1140	1100
mod 2	1880	2120	1130	1110
milho	0	22000	0	11600
milho	0	23500	0	10600
gengibre	9000	1125	1300	900
gengibre	8200	1137	1300	930
DG 135	3600	22000	5200	28600
DG 135	3800	22400	5100	23200
taioaba	4200	2280	11000	52000
taioaba	4000	1960	11500	48000
araruta	0	5300	11200	11000
araruta	0	5500	11600	11600
DG 100	5200	1400	8000	125
DG 100	5100	1400	8000	125
zedoaria	18000	28000	1150	1387.5
zedoaria	16400	26000	1060	1325
biri	4100	1700	660	0
biri	4000	1750	660	0
acafrão	4600	12000	1000	0
acafrão	4750	11600	1020	0
taro	1475	0	0	0
taro	1525	0	0	0
BD 292	232000	214000	2050	29500
BD 292	224000	204000	2075	28750
BSC	4700	5400	0	0
BSC				
DG 387	8600	0	0	0
DG 387				
P.ahipa	20800	10300	2500	295
Msalsa	6900	140	300	150
Msalsa	3000	140	300	150
Inhame	8000	105	230	150
Inhame	7000	110	230	155

Apêndice 07. Dados da análise de sinérese para o estresse de esterilização.

Amostras	T4°C,pH natural	T28°C,pH natural	T4°C,pH 3,5	T28°C, pH 3,5
BD 314	0	0	0	1,18
BD 314	0	0	0	0
DG 132	0,12	100	0	99,39
DG 132	0,08	99,38	0	98,9
DG 163	94,03	72,93	2,49	94,08
DG 163	68,41	58,41	4,46	90,28
DG272	0	0	0	0
DG272	0	0	0	90,97
mod 1	67,64	61,82	85,66	80,87
mod 1	67,9	50,03	63,68	67,83
mod 2	74,9	81,56	84,1	86,5
mod 2	84,9	62,43	80,17	86,29
Milho	2,79	0	0	0
Milho	0	0	0	0
Gengibre	30,67	2,29	36,38	0
Gengibre	33	3,85	31,43	0
DG 135	0	0	0	0
DG 135	0	0	0	27,02
Taioba	0	0	0	0
Taioba	0	0	0	0
Araruta	0	0	0	0
Araruta	0	0	5,52	0
DG 100	86,57	79,93	0	0
DG 100	83,05	76,39	0	0
Zedoaria	12,17	1,95	9,66	0
Zedoaria	97,18	1,66	9,17	0
Biri	9,19	0	5,87	0
Biri	6,21	0	5,07	0
Açafrão	33,16	1,39	15,48	7,63
Açafrão	37,18	1,21	11,38	7,24
Taro	83,89	88,49	87,21	87,09
Taro	82,36	85,32	85,53	92,19
BD 292	97,28	97,57	86,45	97,92
BD 292	98,21	98,23	97,78	96,44
BSC	80,28	85,85	86,06	84,03
BSC	88,18	86,51	87,21	100
DG 387	91,62	82,34	86,61	86,29
DG 387	86,79	80,74	82,92	96,55
P.ahipa	97,28	96,18	95,24	93,96
P.ahipa	95,95	94,37	91,19	93,51
Msalsa	89,63	0	0	2,84
Msalsa	91,36	0	0	3,15
Inhame	48,81	0	47,14	0
Inhame	48,52	0	48,39	0

Apêndice 08. Dados da análise de firmeza para o estresse de esterilização.

Amostras	T4°C,pH natural	T28°C,pH natural	T4°C,pH 3,5	T28°C, pH 3,5
BD 314	8,7	6,67	100	100
BD 314	33,33	45,16	100	100
DG 132	62,07	70,97	100	100
DG 132	59,38	75	100	100
DG 163	71,88	74,19	100	100
DG 163	78,79	62,5	100	100
DG272	61,76	62,5	100	100
DG272	57,58	66,67	100	100
mod 1	65,52	100	100	100
mod 1	67,86	100	100	100
mod 2	78,13	63,36	100	100
mod 2	74,19	66,67	100	100
Milho	20,69	24,14	100	100
Milho	18,52	25	100	100
Gengibre	18,52	39,29	58,33	100
Gengibre	12	27,59	42,31	100
DG 135	58,06	63,33	15,38	100
DG 135	57,14	51,72	21,43	100
Taioba	31,25	32,14	100	100
Taioba	28,57	22,22	100	100
Araruta	40	55,17	100	100
Araruta	31,03	50	100	100
DG 100	73,33	67,74	100	100
DG 100	68,96	62,07	100	100
Zedoaria	0	9,67	100	100
Zedoaria	3,23	20,69	100	100
Biri	26,09	58,06	100	100
Biri	25	50	100	100
Açafrão	6,67	6,67	100	100
Açafrão	25,71	16,13	100	100
Taro	100	100	100	100
Taro	100	100	100	100
BD 292	100	100	26,67	39,29
BD 292	100	100	6,45	22,22
BSC	66,67	51,61	100	100
BSC	66,67	69,7	100	100
DG 387	51,72	66,67	100	100
DG 387	39,28	59,26	100	100
P.ahipa	100	100	100	100
Msalsa	67,86	68,75	64,52	79,31
Msalsa	75,76	67,65	72,73	70
Inhame	66,67	72,97	16,67	72
Inhame	70,59	69,44	17,14	77,42

Apêndice 09. Dados da análise de viscosidade para o estresse de esterilização.

Amostras	T4°C,pH natural	T28°C,pH natural	T4°C,pH 3,5	T28°C, pH 3,5
BD 314	4500	10400	0	0
BD 314	4000	10000	0	0
DG 132	5950	9800	0	0
DG 132	5950	9700	0	0
DG 163	11900	9400	5800	10600
DG 163	26000	12800	5650	13000
DG272	21000	4850	0	0
DG272	22250	4500	0	0
Mod 1	970	1175	0	0
Mod 1	1020	1137.5	0	0
Mod 2	2500	2600	0	0
Mod 2	2575	2400	0	0
Milho	420	0	0	0
Milho	400	0	0	0
Gengibre	3500	1600	0	0
Gengibre	3900	1660	0	0
DG 135	4700	16800	0	0
DG 135	4950	16000	0	0
Taioba	4450	4450	0	0
Taioba	4200	42000	0	0
Araruta	2060	4700	0	0
Araruta	2140	4900	0	0
DG 100	1300	1575	0	0
DG 100	1300	1587.5	0	0
Zedoaria	5.650	6000	0	0
Zedoaria	5.600	6050	0	0
Biri	120000	0	0	0
Biri	120000	0	0	0
Açafrão	10400	5100	0	0
Açafrão	9800	5000	0	0
Taro	0	0	0	0
Taro	0	0	0	0
BD 292	5400	10000	0	0
BD 292	5650	10200	0	0
BSC	0	0	0	0
BSC				
DG 387	4600	6050	0	0
DG 387				
P.ahipa	9500	5800	0	0
Msalsa	50	47.5	0	0
Msalsa	50	45	0	0
Inhame	600	320	20000	0
Inhame	600	340	20250	0

Apêndice 10. Dados da análise de sinérese para o estresse de congelamento e congelamento/descongelamento.

Amostras	Cong.,pH natural	Cong./Descong., pH natural	Cong., pH 3,5	Cong./Descong., pH 3,5
BD 314	0	9,41	0	1,87
BD 314	0	7,29	0	2,44
DG 132	0	26,09	9,73	0
DG 132	0	14,78	14,99	0
DG 163	0	0	22,6	0
DG 163	0	0,62	15,53	0
DG272	0	5,48	19,31	4,13
DG272	0	0	26,44	22,85
mod 1	16,37	24,25	36,46	25,62
mod 1	4,2	21,03	30,86	41,75
mod 2	25,89	32,25	31,46	39,47
mod 2	22,26	40,61	38,55	38,94
milho	0	6,24	3,2	3,51
milho	0	7,41	0	5,77
gengibre	30,73	33,93	8,22	33,78
gengibre	7,8	33,78	11,65	33,93
DG 135	10,17	4,79	46,53	78,12
DG 135	3,63	25,24	45,43	79,07
taioba	0	0	4,88	37,97
taioba	0	0	0	1,87
araruta	7,67	19,4	0	12,9
araruta	0	18,99	0	13,28
DG 100	2,48	7,52	39,87	7,52
DG 100	23,06	6,27	39,02	6,27
zedoaria	80,09	0,06	61,87	35,96
zedoaria	86,3	0,06	72,81	36,78
biri	9,99	0,1	0	0,05
biri	13,1	0,05	16,4	0,17
acafrão	45,3	54,35	77,94	87,32
acafrão	32,79	35,83	80,1	97,84
taro	54,21	0,19	70,53	97,42
taro	49,85	0,2	72,85	97,75
BD 292	0	0,05	0	0
BD 292	2,88	0,06	4,89	0,07
BSC	7,96	33,43	64,36	14,65
BSC	18,55	30,14	92,12	14,42
DG 387	44,99	10,82	0	29,31
DG 387	42,31	3,21	0	34,55
P.ahipa	10,49	28,22	30,85	28,33
P.ahipa	8,85	28,22	31,56	24,39
Msalsa	47,23	8,2	55,03	20,89
Msalsa	46,47	8,65	52,41	19,61
Inhame	37,8	36,11	47,83	45,03
Inhame	36,32	38,19	44,94	42,89

Apêndice 11. Dados da análise de sinérese para o estresse de congelamento e congelamento/descongelamento.

Amostras	Cong.,pH natural	Cong./Descong., pH natural	Cong., pH 3,5	Cong./Descong., pH 3,5
BD 314	7,41	3,57	12,12	12,12
BD 314	12,9	16,67	14,28	11,431
DG 132	41,94	5,88	58,62	86,67
DG 132	30	25,81	63,64	71,43
DG 163	53,33	50	47,05	43,75
DG 163	45,16	53,59	50	50
DG272	39,47	43,33	60	66,67
DG272	50	41,18	37,5	41,94
mod 1	73,08	41,94	69,7	57,57
mod 1	68,97	62,5	65,79	57,67
mod 2	63,33	48,48	12,12	10
mod 2	65,79	50	6,67	9,68
milho	34,29	10,34	2,86	10,34
milho	6,9	20	3,22	6,45
gengibre	33,33	48,28	21,87	22,86
gengibre	17,86	40,74	31,43	12,12
DG 135	21,43	68,75	27,78	20,59
DG 135	22,58	60,87	23,34	31,43
taioaba	3,45	2,86	16,13	3,22
taioaba	21,87	27,77	8,82	8,82
araruta	10	34,38	6,25	7,89
araruta	22,58	10,34	7,32	9,09
DG 100	34,38	10	3,33	6,45
DG 100	28,57	48,28	3,22	6,673
zedoaria	22,22	51,72	51,61	54,84
zedoaria	21,43	26,67	45,16	48,39
biri	6,25	3,13	5,55	2,86
biri	18,18	0		
acafrão	7,69	23,08	65,71	71,43
acafrão	3,7	32,14		
taro	53,57	64,52	6,67	6,67
taro	62,96	70	13,33	3,33
BD 292	23,33	40		
BD 292	24,14	6,67		
BSC	41,38	6,25	44,11	47,06
BSC	38,46	9,68		
DG 387	26,92	24,32	73,68	73,68
DG 387	20	23,53		
P.ahipa	40	31,03		
Msalsa	20,59	42,24	72,73	69,7
Msalsa	17,14	46,65	71,87	72,73
Inhame	40,62	37,5	37,5	35,48
Inhame	39,39	37,5	40,62	40,62

Apêndice 12. Dados da análise de sinérese para o estresse de congelamento e congelamento/descongelamento

Amostras	Cong.,pH natural	Cong./Descong., pH natural	Cong., pH 3,5	Cong./Descong., pH 3,5
BD 314	520000	520000	520000	520000
BD 314	520000	520000	520000	520000
DG 132	2500	4700	12200	520000
DG 132	3500	4500	12300	520000
DG 163	520000	110000	52000	2120
DG 163	520000	107000	55000	2200
DG272	4100	4700	22800	210
DG272	4400	4900	22000	220
mod 1	2040	245	1760	4900
mod 1	2100	255	1880	5200
mod 2	1060	1075	1130	10000
mod 2	1060	1137.5	1170	9600
milho	82000	520000	216000	520000
milho	84000	520000	204000	520000
gengibre	108000	116000	6000	520000
gengibre	114000	119000	6600	520000
DG 135	2800	10000	2100	890
DG 135	2650	10000	2300	840
taioaba	49500	520000	54000	1920
taioaba	50000	520000	51000	2020
araruta	4100	100000	110000	520000
araruta	3800	104000	114000	520000
DG 100	21000	4200	400	29000
DG 100	21500	4050	400	28750
zedoaria	29000	520000	2550	520000
zedoaria	27500	520000	2850	520000
biri	800	520000	1000	520000
biri	810	520000	1000	520000
acafrão	108000	520000	0	520000
acafrão	109000	520000	0	520000
taro	5300	2950	0	215
taro	5100	2875	0	222.5
BD 292	520000	520000	0	520000
BD 292	520000	520000	0	520000
BSC	10400	4200	210	820
BSC				
DG 387	47200	480000	200	520000
DG 387				
P.ahipa	10900	202000	540	520000
Msalsa	700	700	1700	520000
Msalsa	950	900	1600	520000
Inhame	520000	520000	0	520000
Inhame	520000	520000	0	520000

