

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
FACULDADE DE FARMÁCIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE ALIMENTOS**

**MODIFICAÇÃO DE FÉCULA DE MANDIOCA COM ULTRASSOM E RADIAÇÃO
UV**

OLÍVIA REIS TEIXEIRA

**SALVADOR – BA
2016**

OLÍVIA REIS TEIXEIRA

**MODIFICAÇÃO DE FÉCULA DE MANDIOCA COM ULTRASSOM E RADIAÇÃO
UV**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos da Universidade Federal da Bahia, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Renato Souza Cruz.

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Geany Peruch Camilloto.

SALVADOR – BA

2016

Sistema de Bibliotecas - UFBA

Teixeira, Olívia Reis.

Modificação de fécula de mandioca com ultrassom e radiação UV / Olívia Reis Teixeira. -
2016.

62 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Renato Souza Cruz.

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Geany Peruch Camilloto.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Faculdade de Farmácia, Salvador,
2016.

1. Manihot esculenta Crantz. 2. Mandioca. 3. Amido - Propriedades. 4. Macromoléculas.
I. Cruz, Renato Souza. II. Camilloto, Geany Peruch. III. Universidade Federal da Bahia.
Faculdade de Farmácia. IV. Título.

CDD - 633.682

CDU - 633.493



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
FACULDADE DE FARMÁCIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE ALIMENTOS

TERMO DE APROVAÇÃO

OLÍVIA REIS TEIXEIRA

MODIFICAÇÃO DE FÉCULA DE MANDIOCA COM ULTRASSOM E RADIAÇÃO UV

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos (nível Mestrado Acadêmico) da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Ciência de Alimentos.

Aprovada em 29 de março de 2016.

BANCA EXAMINADORA

Dr. Renato Souza Cruz
Universidade Estadual de Feira de Santana
Orientador

Dr.ª Luciana Alves de Oliveira
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

Dr. Sérgio Eduardo Soares
Universidade Federal da Bahia

Dedico este trabalho a mamãe e a vovó Beta como uma pequena demonstração do meu amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida e por luz e sabedoria nos momentos de dificuldade.

Agradeço aos meus pais a oportunidade de estudo e confiança em morar tão longe. Em especial à minha mãe por todo amor e esforço para que meus estudos sejam sempre prioridade. Aos meus tios, Aninha, Sandra, Geraldinho, Carlinhos e Claudio, por todo apoio e ajuda: a vocês toda minha gratidão! À Carol, simplesmente, por ser a melhor irmã! Às minhas madrinhas, Clea e Da Luz, por todo incentivo.

Ao Prof. Dr. Renato Souza Cruz e à Prof^a. Dr^a. Geany Peruch Camilloto por todo profissionalismo, paciência e conhecimento a mim transmitido, que fizeram desta uma orientação ímpar.

Às colegas de mestrado Emília e Gislane pela convivência, ajuda e experiências trocadas em laboratório. Ao Allan pela disponibilidade e atenção ao me receber na UFV. E Agradeço a todos os outros que me auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho.

À Mirna, Ana Paula, Alex, Jamille Santana e Ana Amélia que de companhias de almoços e rodízios tornaram-se amigos especiais!

À Simone, Jamile Marques, Juli e Vanessa que fizeram os dias de trabalho em laboratório mais leves e divertidos!

À Jéssica pela amizade e confiança.

A Túlio, Fred, Manu, Ismara, Érika e Graci agradeço pelos momentos de estudo, resenha, passeios e viagens, que fizeram do período de mestrado especial e divertido!

Aos amigos que encontrei ao longo da vida! Em especial ao Quarteto Fantástico (Monique, Munic e Camila) e aos amigos do Rio (Paranaíba) (Akemi, Talita e Rodolfo): cada conversa e história compartilhadas via whatsapp tornaram a distância menor e os meus dias mais alegres. E a Lucas por toda disponibilidade.

À Fapesb pela concessão da bolsa (BOL 1834/2014).

“Formar seres com conhecimento e, acima de tudo, seres humanos.”
(VI Congresso Diocesano de Educação – A. E. C. Ponta Grossa, jul. 2007)

RESUMO

A modificação de amido tem se tornado cada vez mais interessante, pois na forma nativa apresenta-se instável mediante algumas condições de processos industriais. O método químico é o mais comum no processo de modificação, no entanto, gera alguns problemas como resíduos químicos e poluição ambiental. Assim, vários estudos têm sido realizados sobre métodos físicos de modificação. O presente trabalho estudou o efeito do ultrassom e da luz UV nas propriedades do amido de mandioca. O tratamento no banho ultrassônico seguiu um planejamento fatorial com três variações de tempo e três temperaturas e, posteriormente, o amido foi submetido a 60 minutos de radiação UV. Foram realizadas análises de teor de amilose pelo método colorimétrico, índice de solubilidade e poder de inchamento em 50, 60, 70 e 80 °C, clareza da pasta, estabilidade ao congelamento, TG, DSC, FTIR e DRX. A interação da potência com o tempo foi significativa para o teor de amilose e em todas as temperaturas na qual o índice de solubilidade foi estudado. Para o poder de inchamento, a interação foi significativa nas temperaturas de 50, 60 e 70 °C. E para a clareza da pasta a interação também foi significativa. Todos os tratamentos perderam água após o descongelamento, sendo a menor perda do amido nativo. Com as análises térmicas, verificou-se que os amidos modificados começam a se degradar posteriormente ao amido nativo e iniciam antes a gelatinização. Os espectros de FTIR foram semelhantes para todos os tratamentos e a houve redução no índice de cristalinidade. Assim, os processos físicos causaram modificações nas propriedades do amido.

Palavras-chave: *Manihot esculenta* Crantz, amido modificado, propriedades tecnológicas, amilose.

ABSTRACT

The starch modification is interesting because in native for mis presented by some unstable conditions of industrial processes. The chemical method is more common in the modification process, however, raises some problems as chemical waste and environmental pollution. Thus, several studies have been conducted on physical methods of modification. This presente studied the effect of ultrasound and UV light in cassava starch properties. The treatment in the ultrasonic bath followed a factorial design with three variations of time and three different temperatures and subsequently the starch was subjected to 60 minutes of UV radiation. Amylose contente analyzes were performed by the colorimetric method, solubility index and swelling at 50, 60, 70 and 80 °C, transmittance, stability to freezing, TG, DSC, FTIR and XRD. The interaction of the power with time is significant for the amylose anda t all temperatures at which the solubility rate was studied. For the swelling, the interaction was significant at temperatures of 50, 60 and 70 °C. The transmittance interaction it was also significant. All treatments lost water after thawing, with the smallest loss of native starch. In the thermal analysis, it was found that modified starches are more stable to degradation by heat and gelation begin prior to native starch. FTIR spectra were similar for all treatments decreased and the crystallinity index. The modification processes caused changes in starch properties.

Keywords: *Manihot esculenta* Crantz, starch modification, technological properties, amylose.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química da amilose (a) e amilopectina (b).	16
Figura 2: Representação esquemática das regiões amorfas e cristalinas em um grânulo de amido.....	17
Figura 3: Difrátogramas de raios-X para diversos tipos de amido.....	17
Figura 4: Fotomicrografia de grânulos de amido de mandioca (a) e distribuição de tamanho (b).	21
Figura 5: Diagrama dos processos estável e transiente da cavitação.....	26
Figura 6: Poros na superfície de grânulos de amido sonicado.....	27
Figura 7: Processo de inchamento e gelatinização dos grânulos de amido.	28
Figura 8: Fluxograma de extração de amido de mandioca em laboratório.....	30
Figura 9: Solubilidade (%) do amido de mandioca, variedade Amansa Burro, nativo e modificado por ultrassom e luz UV.	40
Figura 10: Poder de inchamento (g.g^{-1}) do amido de mandioca, variedade Amansa Burro, nativo e modificado por ultrassom e luz UV.....	40
Figura 11: Ciclo de congelamento e descongelamento do amido de mandioca, variedade Amansa Burro, nativo e modificado por ultrassom e luz UV.	42
Figura 12: Clareza da pasta (% transmitância) em amido de mandioca, variedade Amansa Burro, nativo e modificado por ultrassom e luz UV.....	43
Figura 13: Curvas TG (a, b, c) e DTG (d, e, f) dos amidos de mandioca, variedade Amansa Burro, nativo (A0) e modificados por ultrassom e luz UV.	45
Figura 14: Curvas DSC dos amidos de mandioca, variedade Amansa Burro, nativo (A0) e modificados por ultrassom e luz UV.	47
Figura 15: Espectros de infravermelho médio das amostras de amidos de mandioca, variedade Amansa Burro, nativo (A0) e modificados por ultrassom e luz UV.	49
Figura 16: Difrátogramas de raios X das amostras de amidos de mandioca, variedade Amansa Burro, nativo (A0) e modificados por ultrassom e luz UV.	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição da raiz de mandioca.....	15
Tabela 2: Tipos de modificação do amido e técnicas de preparação.	22
Tabela 3: Propriedades e aplicações de amido modificado.....	24
Tabela 4: Parâmetros de Tratamento de amido de mandioca no banho ultrassônico.	31
Tabela 5: Volumes para preparo da curva analítica.	32
Tabela 6: Comparação de médias da interação potência x tempo de ultrassom para teor de amilose (%) em amido de mandioca, variedade Amansa Burro, sonicado e irradiado por luz UV.....	36
Tabela 7: Comparação de médias da interação potência x tempo de ultrassom para solubilidade do amido de mandioca, variedade Amansa Burro, sonicado e irradiado por luz UV.....	37
Tabela 8: Comparação de médias da interação potência x tempo de ultrassom para poder de inchamento do amido de mandioca, variedade Amansa Burro, sonicado e irradiado por luz UV.....	38
Tabela 9: Comparação de médias da interação potência x tempo de ultrassom para clareza da pasta (% transmitância) em amido de mandioca, variedade Amansa Burro, sonicado e irradiado por luz UV.....	44
Tabela 10: Temperaturas <i>onset</i> (T_o), de pico (T_p) e <i>endset</i> (T_e) e entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}) obtidas por DSC das amostras de amidos de mandioca, variedade Amansa Burro, nativo (A0) e modificados.	48
Tabela 11: Índice de cristalinidade (%) dos tratamentos de amidos de mandioca, variedade Amansa Burro, nativo (A0) e modificados por ultrassom e luz UV.	53

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
2.1 Objetivo geral	13
2.2 Objetivos específicos	13
3 REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1 Mandioca	14
3.2 Amido	15
3.2.1 Propriedades do amido	18
3.2.1.1 Solubilidade e poder de inchamento	18
3.2.1.2 Gelatinização e retrogradação	19
3.3 Amido de mandioca	20
3.4 Amido modificado	21
3.5 Tecnologia de ultrassom	25
3.6 Radiação UV	29
4 MATERIAL E MÉTODOS	30
4.1 Matéria-prima	30
4.2 Extração de amido	30
4.3 Modificação do amido de mandioca	30
4.4 Caracterização do amido modificado	31
4.4.1 Determinação do teor amilose	31
4.4.2 Índice de Solubilidade e Poder de Inchamento dos Grânulos	33
4.4.3 Estabilidade ao ciclo de congelamento-descongelamento	33
4.4.4 Claridade da pasta	33
4.4.5 Análise térmica	34
4.4.6 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	34
4.4.7 Difração de Raios-X (DRX)	34
4.4.8 Análise dos dados	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 Amilose	36
5.2 Índice de solubilidade e poder de inchamento dos grânulos	37
5.3 Estabilidade ao ciclo de congelamento-descongelamento	41

5.4 Claridade da pasta	42
5.5 Análise térmica.....	44
5.6 FT-IR.....	48
5.7 Difração de raio-X	51
6 CONCLUSÃO.....	54
REFERÊNCIAS.....	55

1 INTRODUÇÃO

A mandioca, também conhecida como aipim ou macaxeira, possui uma cultura versátil, na qual é possível o aproveitamento de todas as suas partes. As folhas têm aproveitamento na alimentação humana, como suplemento, e, juntamente com as hastes na alimentação animal. A raiz é utilizada como uma importante fonte de carboidrato na alimentação humana, além de seu uso pela indústria e também para alimentação animal (CONAB, 2014).

Devido às facilidades de se adaptar às mais diversas condições edafoclimáticas, a cultura de mandioca vem conquistando lugar de destaque em vários países do mundo. Segundo a FAO – Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação – a produção mundial de mandioca segue em ritmo acelerado de crescimento, sendo a principal contribuição do continente africano (SEAB/DERAL, 2014). O Brasil, em 2013, ficou em quarto lugar como maior produtor mundial dessa raiz, perdendo em produção, apenas, para a Nigéria, Tailândia e Indonésia (CONAB, 2014; SEAB/DERAL, 2014).

Sua cadeia produtiva possui mercado estável, principalmente nas regiões em que é produzida, mas condições intrínsecas do produto restringem o seu transporte a médias distâncias. Para expansão do mercado, é necessário o desenvolvimento de novos métodos de preparo e agregação de valor, como por exemplo, o processamento mínimo (CAMARGO FILHO; ALVES, 2004) e a produção de amidos modificados.

Segundo a RDC nº 263, de 22 de setembro de 2005, amidos são produtos amiláceos extraídos de partes comestíveis de cereais, tubérculos, raízes e rizomas (BRASIL, 2005).

O amido é empregado nas indústrias de cosméticos, farmacêutica, de papel e têxtil, mas é na indústria alimentícia que se destaca, sendo utilizado como matéria-prima, ingrediente ou aditivo em diversos alimentos processados. E quando novos produtos são desenvolvidos, amidos com propriedades específicas são utilizados para conferir funcionalidade desejada ao alimento (SHIRAI et al., 2007).

Os amidos nativos são usados no processamento de alimentos como espessantes, estabilizante coloidal, agente gelificante e de retenção de água. No entanto, apresentam-se estruturalmente fracos para aplicações em tecnologias atuais. Dessa maneira, a produção de amidos modificados é uma alternativa que vem sendo desenvolvida com o objetivo de superar uma ou mais limitações dos

amidos nativos e, assim, aumentar a utilidade deste polímero nas aplicações industriais. Essas modificações podem ser por métodos químicos, físicos ou enzimáticos (APLEVICZ; DEMIATE, 2007; BENINCA et al., 2013; DIAS et al., 2011a; LIU et al., 2014).

O método mais comum utilizado para a modificação de amido é o químico, que muitas vezes causa alguns problemas, tais como resíduos químicos e poluição ambiental. Por isso, nos últimos anos, ao método de modificação física tem sido dada muita atenção. Como um desses métodos, destaca-se o ultrassom (HU et al., 2013), considerado uma tecnologia verde, que não causa danos ao meio ambiente e ao consumidor. Outro método físico utilizado na modificação de amido é a radiação UV, que em muitas pesquisas está associada a modificações químicas com ácidos orgânicos para o estudo da propriedade de expansão, como as publicadas por Garcia e Leonel (2005) e Vatanasuchart et al. (2005). Assim, torna-se interessante a junção de dois métodos físicos de modificação para o estudo das propriedades do novo amido modificado.

Visando agregar valor à mandioca produzida no Brasil e obter um amido com propriedades úteis para o setor industrial, este trabalho foi conduzido com o objetivo de modificar através da tecnologia de ultrassom com posterior tratamento em luz UV o amido de mandioca e caracterizá-lo quanto às suas propriedades tecnológicas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo principal do trabalho foi avaliar o efeito da modificação física por ultrassom e radiação UV, nas propriedades tecnológicas do amido de mandioca.

2.2 Objetivos específicos

- Estudar a interação da potência com o tempo de tratamento em ultrassom, seguido de exposição à luz UV, na modificação do amido;
- Avaliar o efeito da modificação sobre o teor de amilose;
- Avaliar as propriedades físico-químicas e propriedades da pasta do amido modificado;
- Avaliar os efeitos da modificação sobre a estabilidade térmica e índice de cristalinidade do amido.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Mandioca

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz), originária da América do Sul, constitui-se em uma das principais fontes energéticas para mais de 700 milhões de pessoas, principalmente nos países em desenvolvimento.

No Brasil, essa cultura tem a característica de ser produto de subsistência e também matéria-prima agroindustrial, sendo desta forma produzida em todas as regiões do país (FELIPE; ALVES; CAMARGO, 2010). É conhecida pela importância social que desempenha no setor agrícola familiar, pois contribui para o sustento de muitas famílias do meio rural, ao gerar renda ao ser comercializada *in natura* ou processada, na forma de farinha e fécula (DENARDIN et al., 2009).

Outro fator que contribui para o cultivo em todas as regiões do país é a adaptabilidade da planta, considerada tolerante às condições de seca e de baixa fertilidade do solo (SOUZA et al., 2010).

Segundo dados do IBGE, em 2013, a raiz de mandioca foi a quarta cultura mais produzida no país, com 21,2 milhões de toneladas atrás apenas da cana-de-açúcar, soja e milho (CONAB, 2014). A estimativa da produção de mandioca em 2016, no Brasil, alcança 23,7 milhões de toneladas, com um aumento de 4,2% comparado a 2015. Esse aumento na estimativa de produção se deve ao aumento do plantio em alguns estados da Região Norte, em função, principalmente, de que as lavouras de mandioca demandam menores investimentos que outras espécies agrícolas e de um melhor clima em 2016 na Região Nordeste, o que também deve incrementar o rendimento médio das lavouras (IBGE, 2016).

Durante a pós-colheita, a vida útil da mandioca apresenta tempo curto devido aos vários tipos de deterioração a qual está susceptível. Quando armazenada em condições ambientais a deterioração primária e a ação de enzimas são facilitadas. A deterioração primária envolve fatores como respiração e transpiração, amadurecimento e senescência. Dessa forma, enzimas como poligalacturonase, pectinametilesterase e celulasas atuam sobre os componentes da parede celular levando ao amolecimento da polpa (CARVALHO; SECCADIO; FERREIRA, 2010).

Outro fator que relaciona diretamente com a deterioração é o teor de água que apresenta-se superior a 60%. Essa alta quantidade de água favorece o desenvolvimento de bactérias e fungos que intensificam transformações e

fermentações que levam ao apodrecimento da raiz (CARVALHO; SECCADIO; FERREIRA, 2010).

O amido é o principal constituinte da raiz em base seca, como observado na tabela 1. Apesar de pobre em proteínas e alguns nutrientes, a raiz de mandioca é de grande importância no processo alimentar, uma vez que detém quantidade significativa de cálcio (50 mg/100 g), fósforo (40 mg/100 g) e vitamina C (25 mg/100 g) (CONAB, 2014).

Tabela 1: Composição da raiz de mandioca.

Componentes	% massa seca
Amido	82,5
Açúcares redutores	0,20
Fibras	2,70
Proteínas	2,60
Matéria-graxa	0,30
Cinzas	0,40

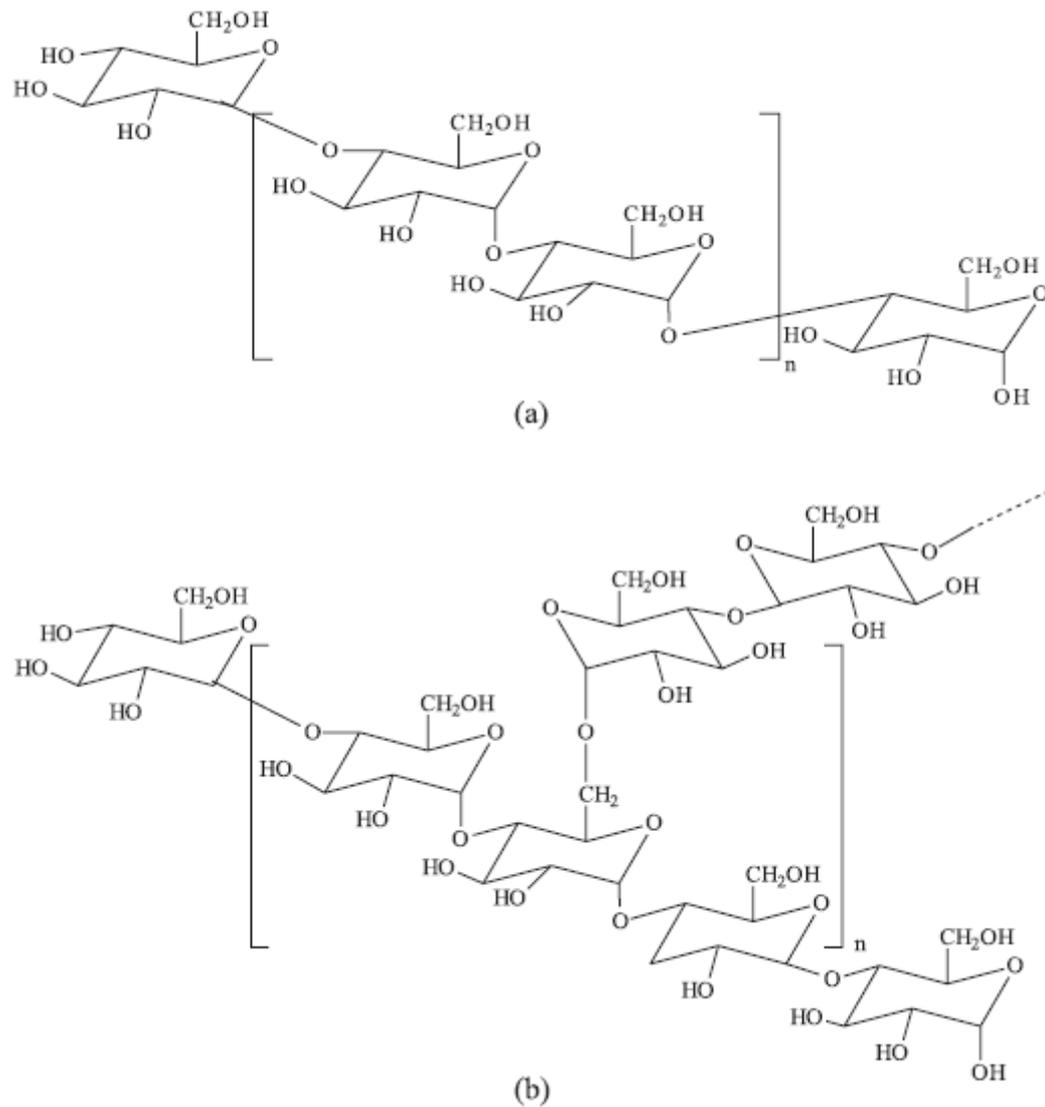
Fonte: CEREDA; VILPOUX (2003).

3.2 Amido

O amido é um carboidrato complexo encontrado abundantemente como nutriente de reserva das plantas e representa uma importante fonte de calorias para a alimentação humana. Apresenta-se na forma de grânulos com formatos e tamanhos que variam de acordo com a fonte botânica (LIMBERGER et al., 2008).

Amilose e amilopectina (figura 1) são as macromoléculas que compõem os grânulos de amido e são diferentes estruturalmente, principalmente quanto ao grau de ramificação. Ambas as moléculas são formadas por unidades de glicose, unidas por ligações glicosídicas α -1,4, sendo que a amilose é essencialmente linear e a amilopectina apresenta de 5 a 6% de ramificações unidas na posição α -1,6 (ROCHA; DEMIATE; FRANCO, 2008).

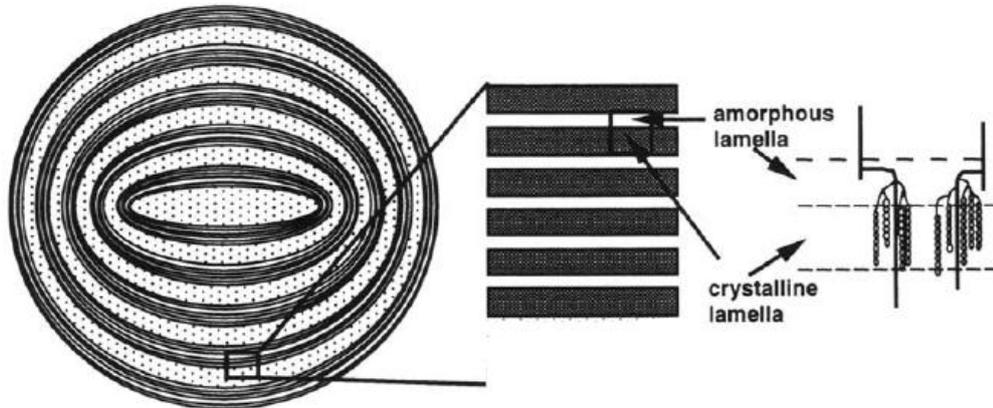
Figura 1: Estrutura química da amilose (a) e amilopectina (b).



Fonte: CORRADINI et al. (2005).

Essas macromoléculas estão associadas paralelamente e formam ligações de hidrogênio entre si, o que resulta na formação de regiões cristalinas (micelas) alternadas a regiões não cristalinas (amorfas), conforme ilustrado na figura 2 (RIBEIRO, 2011), tornando o amido um polímero semicristalino. Acredita-se que a nível molecular, as partes externas das cadeias de amilopectina interagem umas com as outras e também com moléculas de água para formar duplas hélices que são, posteriormente, cristalizadas (ZHU, 2015a).

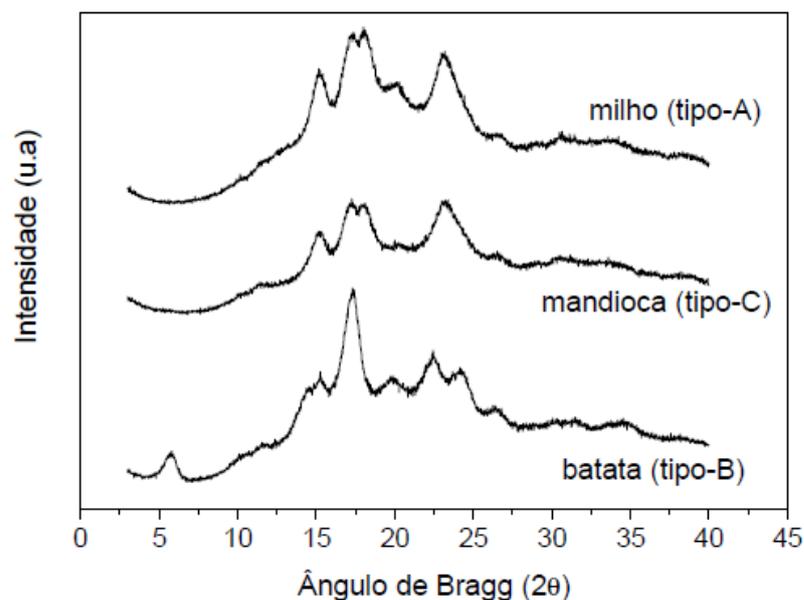
Figura 2: Representação esquemática das regiões amorfas e cristalinas em um grânulo de amido.



Fonte: Adaptado de Vandeputte e Delcour (2004).

Esses cristais apresentam-se de maneiras diferentes como tipo A ou B ou uma mistura de ambos, denominado tipo C, os quais apresentam ângulos de difração específicos e que se manifestam devido ao empacotamento em dupla hélice das cadeias ramificadas da amilopectina. Esses polimorfos são revelados através da análise de difração de raios-X (TEIXEIRA, 2007; ZHU, 2015a) e tendem a variar de acordo com a fonte do vegetal, visualizados em difratogramas como o da figura 3. De acordo com Zhu (2015a), diferentes estudos com amido de mandioca o classificaram como polimorfo tipo A ou C.

Figura 3: Difratogramas de raios-X para diversos tipos de amido.



Fonte: TEIXEIRA (2007).

A amilose e a amilopectina se distribuem no grânulo sob a forma de uma estrutura de camadas no qual o ponto inicial denomina-se hilo que pode estar no centro do grânulo ou deslocado lateralmente (RIBEIRO, 2011). A região cristalina dá ao grânulo sua estrutura e facilita a identificação de um amido nativo. Ao microscópio, na presença de luz polarizada, os grânulos de amido mostram uma característica típica conhecida como Cruz de Malta, cruz negra que se observa no hilo responsável pelo fenômeno da birrefringência (PEREIRA, 2008).

A estrutura e composição dos grânulos interferem no comportamento das propriedades tecnológicas do amido, natural ou modificado, utilizado em processos industriais. Segundo Denardin e Silva (2009), várias pesquisas sobre a estrutura molecular e algumas propriedades físico-químicas do amido sugerem que diversas características estruturais, tais como teor de amilose, distribuição das cadeias de amilopectina e grau de cristalinidade do grânulo, poderiam estar relacionados aos eventos associados à gelatinização e retrogradação, como o inchamento do grânulo, lixiviação das macromoléculas e perda da birrefringência.

A aplicação industrial de amido se deve às suas características peculiares que pode ser utilizado diretamente na forma de grânulos – intumescidos ou não, na forma dispersa ou modificada. Dependendo da forma como se apresenta, o amido pode ser utilizado como espessante em formulações de sopas e caldos, ligante em embutidos cárneos, estabilizantes e molhos para saladas ou ainda como forma de proteger o alimento durante o processamento (SILVA et al., 2006).

3.2.1 Propriedades do amido

O amido é considerado um produto de grande potencial, tanto para alimentação humana e animal, quanto para uso no setor industrial. Com isso, faz-se necessário o conhecimento de suas propriedades, tais como solubilidade, inchamento, gelatinização (RIBEIRO, 2011) e retrogradação.

3.2.1.1 Solubilidade e poder de inchamento

Os grânulos de amido nativo são insolúveis em água a temperatura ambiente. Porém, quando moléculas de amido são aquecidas em excesso de água, a estrutura cristalina é interrompida e as moléculas de água ligam-se através de ligações de

hidrogênio com os grupos hidroxilas expostos de amilose e amilopectina, provocando um aumento na solubilidade e inchamento dos grânulos. O poder de inchamento e a solubilidade demonstram a magnitude da interação entre cadeias de amido dentro dos domínios amorfos e cristalinos (SHING et al., 2003).

A proporção do inchamento depende do tipo de amido e da temperatura utilizada. Quando a temperatura do meio aumenta, as moléculas de amido são ativadas termodinamicamente, aumentando a mobilidade granular e, conseqüentemente, a penetração de água, facilitando a capacidade de inchamento (RIBEIRO, 2011). À medida que se hidratam, os grânulos perdem a compactação original e tornam-se cada vez mais suscetíveis à desintegração por cisalhamento. O aumento no volume os torna mais sensíveis à ação mecânica fazendo com que liberem material solúvel na medida em que se desintegram (SILVA, 2011).

A diferença entre a solubilidade e o poder de inchamento de amidos de diferentes fontes botânicas também pode ser devido a diferenças na estrutura morfológica dos grânulos de amido (SHING et al., 2003).

3.2.1.2 Gelatinização e retrogradação

A gelatinização é o processo de transformação do amido granular em pasta. Quando suspensões de amido são aquecidas tem-se, a princípio, o inchamento dos grânulos, até temperaturas nas quais ocorre o rompimento dos mesmos, com destruição da ordem molecular e mudanças irreversíveis nas suas propriedades. É denominada de temperatura de gelatinização a temperatura na qual ocorre essa transformação (SOUZA; ANDRADE, 2000).

A gelatinização começa no hilo do grânulo e segue rapidamente para a periferia. Esse processo inicia-se nas regiões amorfas, onde as ligações de hidrogênio são enfraquecidas quando comparadas às ligações das regiões cristalinas (SINGH et al., 2003).

Os amidos de diferentes fontes botânicas, diferindo em composição, apresentam diferentes temperaturas e entalpias de gelatinização. Isso pode ser explicado devido a diferenças em quantidades de cadeias mais longas presentes nas moléculas de amilopectina. As cadeias mais longas necessitam de maiores temperaturas para dissociarem-se (SINGH et al., 2003).

Após a gelatinização do amido, quando a temperatura é reduzida à temperatura ambiente, as moléculas se reorganizam por ligações de hidrogênio, favorecendo a retrogradação. Esse fenômeno deve ser minimizado por se tratar da reconstrução de uma estrutura mais rígida devido às cadeias de amilose ficarem disponíveis para reagruparem-se, liberando água do sistema. No caso de produtos alimentícios, a retrogradação resulta em endurecimento do produto final (MUNHOZ; WEBER; CHANG, 2004).

3.3 Amido de mandioca

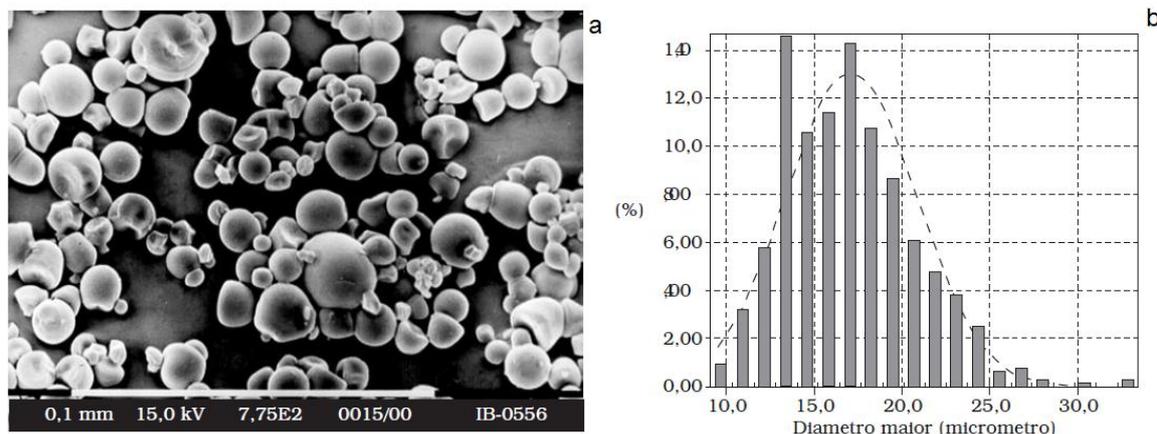
O amido de mandioca apresenta propriedades tecnológicas que o tornam interessante para a utilização na indústria. Entre as propriedades, destacam-se a ausência de odor forte, comum em amidos de cereais, inchamento durante o cozimento e menor temperatura de gelatinização (PEREIRA, 2008).

As raízes de mandioca contêm pouca quantidade de proteína, gordura e outros componentes. Com isso, o processo de extração torna-se simples e o amido obtido é puro e branco. O conteúdo de lipídeos no amido de mandioca é pequeno (< 0,1%), fazendo com que seus derivados não apresentem sabor e aroma de cereais, o que é importante no uso em produtos alimentícios (DEMIATE et al., 2005). Outra característica importante é o seu baixo custo, devido, principalmente, à grande produção de mandioca no Brasil (OLIVEIRA, 2011).

Segundo Zhu (2015a), as formas encontradas para o grânulo de amido de mandioca são oval, truncada e redonda como observado por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. De acordo com Leonel (2007), o amido de mandioca apresenta grânulos de diferentes tamanhos, devido ao processo de tuberização da raiz a partir de um câmbio central, com predomínio de grânulos com diâmetro entre 15 e 20 μm , como exemplificado na figura 4.

Apesar das características físico-químicas do amido de mandioca serem de grande interesse industrial, sua aplicação ocorre principalmente em países tropicais, surgindo a necessidade do desenvolvimento de amidos que apresentem novas propriedades funcionais (APLEVICZ; DEMIATE, 2007).

Figura 4: Fotomicrografia de grânulos de amido de mandioca (a) e distribuição de tamanho (b).



Fonte: LEONEL (2007).

3.4 Amido modificado

Amido nativo funciona como um bom estabilizador de textura e regulador nos sistemas alimentares, mas tem limitações inerentes que impedem sua utilização na indústria de alimentos, tais como baixa resistência ao cisalhamento, baixa resistência térmica, baixa decomposição térmica e alta tendência à retrogradação (DIAS et al., 2011b). Assim, a alteração de características morfológicas e funcionais de amido torna-se interessante, pois maximiza sua aplicação industrial.

O conhecimento da correlação entre a estrutura molecular e granular do amido com suas propriedades físico-químicas levou ao estudo de modificações dessas estruturas com o intuito de satisfazer necessidades especiais do setor industrial. As modificações podem ser química, física ou enzimática, além de modificações genéticas na planta (BENINCA, 2008).

A modificação da molécula de amido geralmente ocorre através de processos de derivatização, como eterificação e esterificação, conversão (hidrólise ácida ou enzimática e oxidação), ou tratamentos físicos utilizando calor e umidade, conforme apresentado na tabela 2. Quando modificado quimicamente, as propriedades físicas do amido são influenciadas pelas propriedades eletrolíticas dos grupos introduzidos e o grau de substituição (RIBEIRO, 2011; SINGH; KAUR; McCARTHY, 2007).

Tabela 2: Tipos de modificação do amido e técnicas de preparação.

Modificação	Tipos	Técnicas de preparação
Física	Tratamento térmico/umidade	1) Aquecimento do amido a uma temperatura superior ao seu ponto de gelatinização, com umidade insuficiente para provocar a gelatinização 2) Anelamento: aquecimento de uma suspensão de amido a uma temperatura inferior ao seu ponto de gelatinização por períodos de tempos prolongados
	Pré-gelatinização	Processo que utiliza cilindros aquecidos com vapor (<i>Drum-dryer</i>) ou sistema <i>spray-dryer</i>
Conversão	Hidrólise ácida parcial	Tratamento com ácido clorídrico, ortofosfórico ou sulfúrico.
	Hidrólise enzimática parcial	Tratamento de uma solução aquosa de amido a uma temperatura abaixo do ponto de gelatinização com a utilização de uma ou mais enzimas amilolíticas
	Tratamento alcalino	Uso de hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio
	Oxidação/ Branqueamento	Tratamento com ácido peracético e/ou peróxido de hidrogênio, hipoclorito de sódio, cloreto de sódio, dióxido de enxofre, permanganato de potássio e persulfato de amônia
	Piroconversão (dextrinização)	Tratamento com pirodextrinas, preparado com torrefação de amido acidificado
Derivatização	Esterificação	Esterificação com óxido de propileno
	Esterificação	1) Esterificação com anidrido acético ou acetato de vinila 2) Esterificação com anidrido acético e anidrido adipico 3) Esterificação com anidrido octenilsuccínico
	<i>Cross-linking</i>	1) Esterificação com ácido orto-fosfórico, ortofosfato de sódio ou potássio e tripolifosfato de sódio 2) Esterificação com trimetafosfato de sódio ou oxiclreto de sódio
	Modificação dupla	Esterificação com trimetafosfato de sódio ou oxiclreto de fósforo combinado com óxido de propileno

Fonte: Adaptado de Singh; Kaur; McCarthy, 2007.

Os amidos modificados apresentam vantagens tecnológicas e maior flexibilidade de funções quando comparados aos amidos nativos. São utilizados como agentes ligantes, de umidade, de textura e apresentam vantagens econômicas em relação a outros espessantes, como as gomas carragena e xantana. Além disso, são importantes substitutos de gordura, pois melhoram características de maciez e suculência do produto (PEDROSO, 2006). Na tabela 3 estão descritas algumas propriedades e aplicações de amidos modificados.

Tabela 3: Propriedades e aplicações de amido modificado

Tipos	Propriedades	Aplicações
Pré-gelatinização Hidrólise ácida ou enzimática parcial	Dispersão em água fria Polímeros com massa molecular reduzida apresentam redução na viscosidade e aumento da retrogradação	Alimentos instantâneos Confeitaria, massas e revestimentos de alimentos
Oxidação/ branqueamento	Baixa viscosidade, elevada transparência e estabilidade a baixa temperatura	Usado como revestimento em vários produtos alimentares, em produtos de confeitaria como ligantes e formadores de películas e em produtos lácteos como texturizante
Piroconversão (dextrinização)	Baixa ou alta solubilidade em função da conversão, baixa viscosidade e elevado teor de açúcares redutores	Usado como revestimento em vários alimentos, boa capacidade de formação de filmes e como substitutos de gordura em produtos lácteos e de panificação
Eterificação	Melhoria da clareza da pasta de amido, maior viscosidade, redução da sinérese e estabilidade ao congelamento e descongelamento	Ampla aplicação em alimentos como molhos, recheios de frutas, tortas e pudins
Esterificação	Baixa temperatura de gelatinização e retrogradação, menor tendência em formar géis e maior clareza da pasta	Usado em alimentos refrigerados e congelados, como estabilizadores de emulsão e para encapsulamento
<i>Cross-linking</i>	Maior estabilidade dos grânulos ao inchaço, à altas temperaturas, ao cisalhamento e à condições ácidas	Usados como texturizantes em sopas, molhos e produtos lácteos e de panificação
Modificação dupla	Estabilidade em meio ácido e a degradação térmica e mecânica e a retrogradação durante o armazenamento	Usado em alimentos enlatados, alimentos refrigerados e congelados, molhos para saladas e pudins

Fonte: Adaptado de Singh; Kaur; McCarthy, 2007.

3.5 Tecnologia de ultrassom

As ondas sonoras audíveis estão na faixa de frequência de 20 Hz a 20 KHz e as faixas de ondas ultrassônicas são aquelas com frequência acima de 20000 Hz. As ondas com frequência abaixo de 20 Hz são as ondas infrassônicas. As ondas ultrassônicas são classificadas em dois grandes grupos, dependendo da sua frequência e intensidade. Ultrassons de baixa energia são de alta frequência (2 – 20 MHz) e baixa intensidade ($<1 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$), não são destrutivos e empregados em técnicas de imagens não invasivas. Ondas ultrassônicas de alta energia são de baixa frequência (20 – 100 KHz) e desenvolvem níveis de potência mais altos ($10 - 1000 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$), com energia suficiente para romper ligações intermoleculares, sendo que intensidades superiores a $10 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ originam efeitos de cavitação, capazes de modificar algumas propriedades físicas e favorecer reações químicas (ALVES et al., 2013; McCARTHY; WANG; McCARTHY, 2005).

O ultrassom tem sido explorado desde sua descoberta no começo do século XX em muitas finalidades na medicina, indústria química e engenharia. Com o desenvolvimento de pesquisas sobre essa tecnologia e o entendimento de seus mecanismos de ação, surgiu a possibilidade de sua utilização na área de alimentos. Neste setor, tem sido eficiente em processos de cozimento, congelamento/descongelamento, cristalização, emulsificação, filtração moldagem, corte, extração, secagem, desgaseificação, oxidação e maturação em diferentes matrizes alimentares (ALVES et al., 2013).

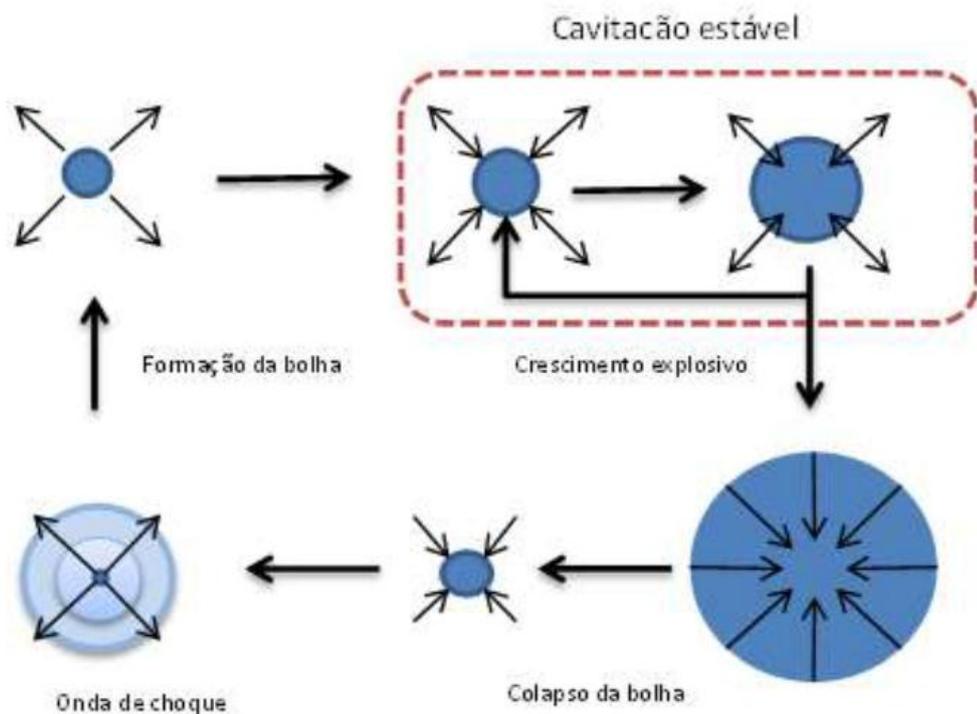
Além das aplicações anteriormente citadas, a tecnologia de ultrassom tem sido usada como um recente método de modificação de amido, uma vez que suas aplicações na indústria têm ganhado atenção nos últimos anos, devido à redução e consumo de energia, o que torna o processo mais eficaz. Esta tecnologia consiste em um tratamento não convencional, no qual reduz a massa molar do polímero, através da hidrólise da cadeia, sendo que a cavitação é o principal fenômeno responsável pela modificação do amido (GONÇALVES et al., 2014; HU et al., 2013).

O processo de cavitação ocorre quando o líquido é irradiado com ultrassons de energia e microbolhas são formadas com o gás dissolvido. Essas microbolhas oscilam e crescem durante o ciclo de expansão e, posteriormente, diminuem durante o ciclo de compressão. Após atingirem um tamanho crítico, chamado de tamanho ressonante, as microbolhas implodem-se e geram alta pressão e temperatura, que

conduzem à produção de ondas de energia de cisalhamento muito elevadas e à turbulência (CHONG et al., 2013).

A figura 5 ilustra os processos de cavitação estável e transiente. Segundo Aguilar (2014), a cavitação estável ocorre na ausência de colapso das bolhas formadas durante o processo de mudança de fase líquido-vapor. Já a cavitação transiente, ocorre quando o sistema consegue alcançar a pressão necessária para provocar o colapso das bolhas.

Figura 5: Diagrama dos processos estável e transiente da cavitação.



Fonte: Adaptado de Aguilar (2014).

Além das reações mecânicas, a sonicação pode formar espécies químicas reativas. Os radicais livres $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}$, $\cdot\text{HO}_2$ gerados a partir do colapso transitório da bolha de cavitação atacam o amido. O processo de formação de radicais a partir da molécula de água é denominado sonólise (HU et al., 2013; KORN; ANDRADE; BORGES, 2003).

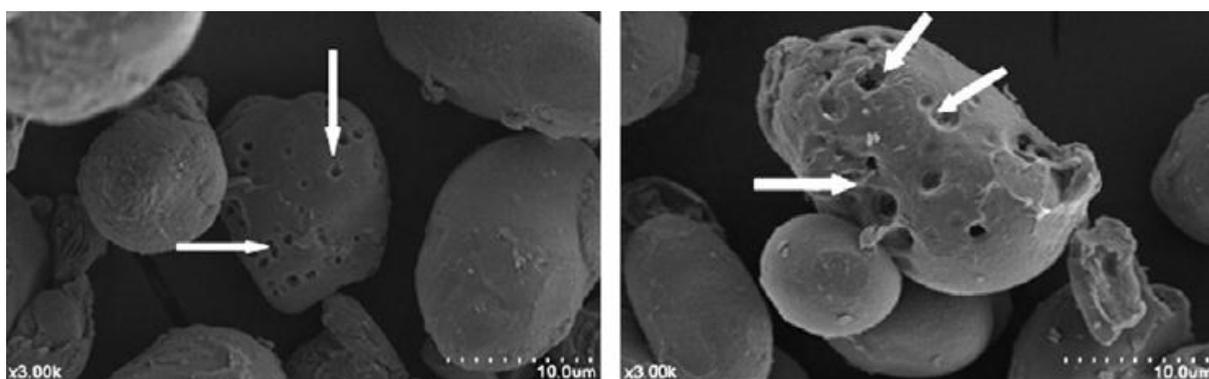
O ultrassom é produzido a partir de um transdutor, que converte a energia elétrica em energia mecânica sonora com frequências ultrassônicas. Os sistemas de aplicação de ultrassom mais usados no setor alimentício são os banhos e as sondas.

Os banhos possuem o transdutor unido à base ou às paredes do tanque e a energia ultrassônica é cedida ao líquido no qual o alimento está imerso. No sistema de sonda, o sinal acústico é amplificado e dirigido diretamente ao alimento através da haste metálica, não havendo necessidade de um meio líquido entre o alimento e a sonda. A sonicação no banho e na sonda geram diferentes resultados para o mesmo amido (ALVES et al., 2013; JAMBRAK et al., 2010).

As condições e os parâmetros de configuração do ultrassom tais como frequência, energia, sonda/banho e tempo de tratamento têm alta influência sobre os resultados e morfologia do amido (ZHU, 2015b). Dessa maneira, vários trabalhos sobre o efeito do ultrassom em diferentes condições, associados ou não a outros métodos de modificação são encontrados na literatura.

Hu et al. (2013) investigaram o efeito do banho ultrassônico com a enzima amilase sobre as propriedades e estrutura do amido de feijão mungo e, concomitantemente, indicaram se há diferença entre o tratamento com única frequência (25KHz ou 40 KHz) e dupla frequência (25KHz e 40 KHz) de ultrassom. Os autores relataram que houve uma diminuição na viscosidade da pasta e o surgimento de alguns poros e canais nos grânulos, observados no microscópio eletrônico de varredura (MEV) e ilustrados na figura 6, após o tratamento do amido com ultrassom e amilase. Além disso, a dupla frequência de ultrassom com α -amilase tiveram efeitos maiores sobre o amido estudado.

Figura 6: Poros na superfície de grânulos de amido sonicado.



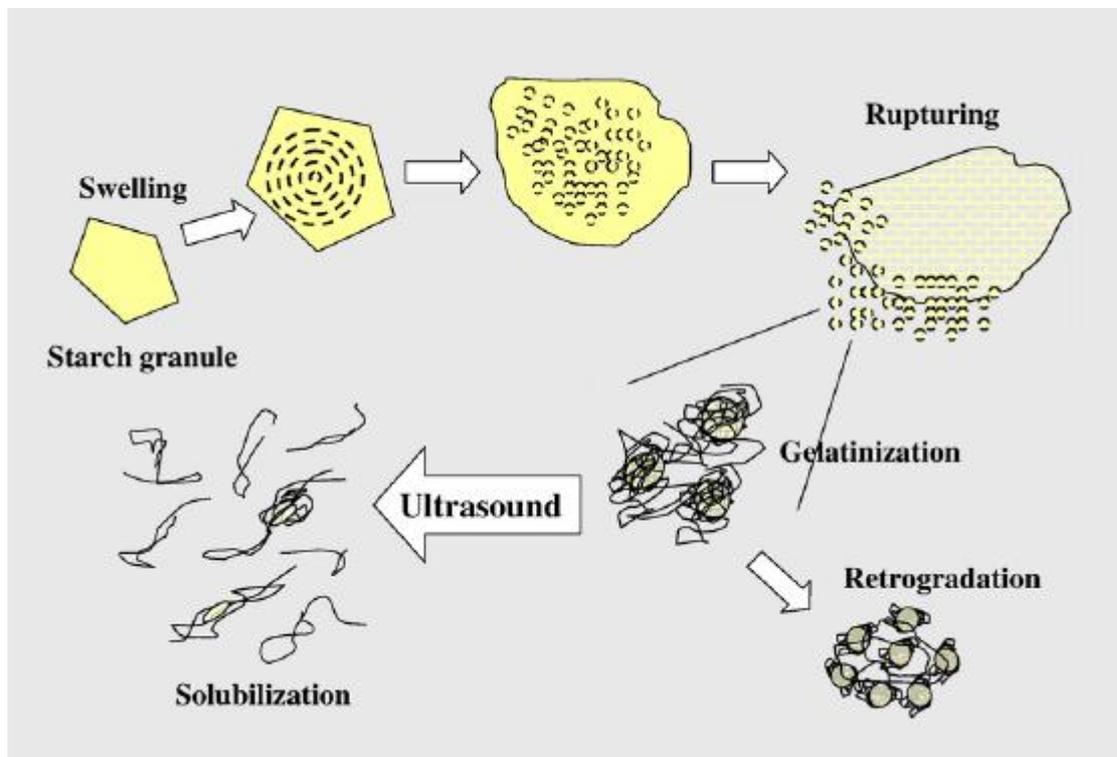
Fonte: Adaptado Hu et al. (2013).

Jambrak et al. (2010) ao avaliarem o efeito do ultrassom nas propriedades do amido de milho, relatam que a cavitação destruiu interações inter-hélices nas cadeias de amido, o que resultou na diminuição da entalpia de gelatinização do

amido sonicado. Em contrapartida, Chong, Uthumporn e Cheng (2013) ao tratarem o amido de milho em banho ultrassônico a 200 W e 25 kHz durante 15 e 30 minutos, obtiveram um aumento do peso molecular do amido sonicado. Segundo os autores, esse resultado foi inesperado e uma explicação plausível poderia ser reticulações intermoleculares formadas entre os grupos funcionais. No entanto, ressaltam que uma análise mais profunda é necessária para fundamentar essa explicação.

Além de modificar os grânulos de amido, é possível utilizar o ultrassom para modificar características da pasta de amido, uma vez que ultrassom de energia pode diminuir a viscosidade das soluções de amido após a gelatinização. Com a sonicação, o grânulo inchado se desintegra e uma quantidade de conteúdo irá ser solubilizada. Nesta fase, o grau de desintegração do grânulo, ou poder de inchamento, irá diminuir até zero e o grau de solubilização irá aumentar para seu valor de máximo de um (IIDA et al., 2008), conforme demonstra a figura 7.

Figura 7: Processo de inchamento e gelatinização dos grânulos de amido.



Fonte: IIDA et al. (2008).

3.6 Radiação UV

Radiação ultravioleta, ou radiação UV, provoca alterações na estrutura química dos polímeros, as quais influenciam as suas propriedades físicas e mecânicas. As principais reações fotoinduzidas em macromoléculas são cisão da cadeia, ramificação, reticulação e oxidação (KACZMAREK; PODGÓRSKI; BAJER, 2005).

Mudanças nas propriedades dos polímeros após a irradiação UV pode ser resultado da combinação de várias alterações tais como oxidação da superfície, mudanças de cristalinidade da matriz e degradação interfacial (CAMPOS et al., 2012).

Reações fotoquímicas como cisão da cadeia de amido, desidroxilação, desidrogenação e abertura do anel glicosídico, levam à formação de radicais livres ($R\cdot$). Esses radicais reagem com o oxigênio atmosférico dando origem ao radical peroxil ($ROO\cdot$) ou átomos de hidrogênio. A etapa de terminação da fotodegradação é resultado da recombinação de radicais livres (BAJER; KACZMAREK; BAJER, 2013).

4 MATERIAL E MÉTODOS

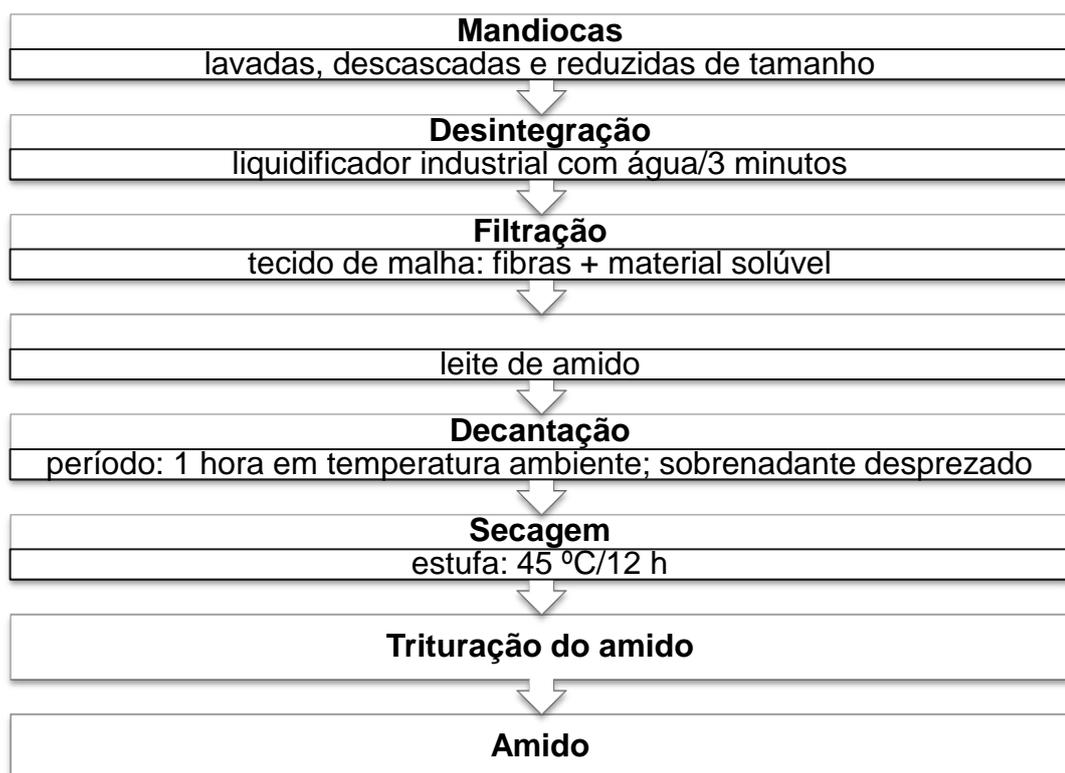
4.1 Matéria-prima

A matéria-prima utilizada no desenvolvimento deste trabalho constituiu de raízes de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) da variedade Amansa Burro, doadas pela EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) de Cruz das Almas (BA).

4.2 Extração de amido

A extração de amido de mandioca seguiu a metodologia descrita por Nunes, Santos e Cruz (2009), ilustrada na figura 8.

Figura 8: Fluxograma de extração de amido de mandioca em laboratório.



4.3 Modificação do amido de mandioca

Uma suspensão contendo 20 g de amido e 1000 mL de água destilada (GONÇALVES et al., 2014), foi submetida em banho ultrassônico Ultronique modelo Q9.5/37 A com frequência de 37 kHz. O processo de modificação seguiu o

planejamento fatorial 3^2 (dois fatores, tempo e potência, e três níveis de cada fator) descrito na tabela 4 e foi realizado em três repetições. Após a decantação, o amido modificado foi levado à estufa de circulação de ar a 40 °C e, após atingir aproximadamente 40% de umidade, tratado com luz UV em quatro ciclos de 15 minutos, intercalados com homogeneização. Ao final, prosseguiu-se a secagem em estufa com circulação de ar a 40 °C.

Tabela 4: Parâmetros de Tratamento de amido de mandioca no banho ultrassônico.

Potência (W)	Tempo (min)	Tratamento
-	-	A0
100	30	A1
	45	A2
	60	A3
150	30	A4
	45	A5
	60	A6
200	30	A7
	45	A8
	60	A9

4.4 Caracterização do amido modificado

4.4.1 Determinação do teor amilose

Na determinação do teor de amilose seguiu-se o método colorimétrico proposto por Martinez e Cuevas (1989), que se baseia na transmissão de luz através de um complexo colorido que a amilose forma ao reagir com o iodo. A descrição da metodologia segue abaixo:

Preparo da solução de iodo

Em um béquer, pesou-se 0,2 g de iodo metálico e 2 g de iodeto de potássio (KI). Adicionou-se 50 mL de água destilada e a solução foi coberta com papel alumínio sendo mantida em repouso durante três horas, em ambiente protegido de luz. Logo após, transferiu-se para um balão volumétrico de 100 mL, completando o volume. Esta solução só deve ser usada no mesmo dia do preparo.

Preparo da curva analítica

Pesou-se 20 mg de amilose pura de batata (Sigma Chemical) em um béquer e adicionou-se 0,5 mL de etanol (95%) e 4,5 mL de NaOH 1 mol·L⁻¹. A solução foi aquecida a 100 °C em banho termostático por 10 minutos, para gelatinizar o amido, deixando esfriar por 30 minutos. Em seguida, foi transferida para um balão de 100 mL e o volume completado.

Para a curva padrão, foram utilizados sete balões volumétricos de 100 mL que foram preparados de acordo com tabela 5.

Tabela 5: Volumes para preparo da curva analítica.

Balão	Solução de amilose 0,04 % (mL)	Ácido acético 1 mol·L ⁻¹ (mL)	Solução de iodo 0,0001 mol·L ⁻¹ (mL)
1	1	0,2	0,4
2	2	0,4	0,8
3	3	0,6	1,2
4	4	0,8	1,6
5	5	1,0	2,0
6	6	1,2	2,4
7	7	1,4	2,8

Após completar o volume do balão com água destilada, o sistema foi deixado em repouso por 30 minutos antes de medir a absorbância em espectrofotômetro em comprimento de onda de 610 nm.

Preparo do branco

Adicionou-se 1 mL de etanol (95%), 9 mL de NaOH 1 mol·L⁻¹, 0,8 mL de ácido acético 1 mol·L⁻¹ e 2 mL de solução de iodo em balão volumétrico de 100 mL. Completou-se o volume com água destilada seguido de repouso de 30 minutos.

Preparo da amostra

A amostra de amido foi embrulhada em papel filtro e mantida mergulhada em hexano por três dias na geladeira, para que fosse desengordurada. Da amostra desengordurada pesou-se 0,1 g em béquer nos qual foi adicionado 1 mL de etanol (95%) e 9 mL de NaOH 1 mol·L⁻¹. A solução foi aquecida a 100 °C em banho termostático por 10 minutos, para gelatinizar o amido, deixando esfriar por 30 minutos. Em seguida, foi transferida para um balão de 100 mL e o volume

completado. Desta solução transferiu-se 5 mL para outro balão de 100 mL, adicionando 1 mL de ácido acético e 2 mL de solução de iodo. Completou-se o volume com água destilada, homogeneizando e mantendo um repouso de 30 minutos. A análise foi realizada em triplicata.

Leitura no espectrofotômetro

A leitura das absorbâncias foi realizada em Espectrofotômetro Biospectro SP-220 a 610 nm. Os valores obtidos foram o resultado da média de três leituras. O teor de amilose foi obtido a partir da curva analítica previamente preparada com o padrão de amilose.

4.4.2 Índice de Solubilidade e Poder de Inchamento dos Grânulos

Segundo a metodologia de Leach e Schoch (1959), 5 g de amostras foram suspensas em 50 mL de água destilada, aquecidas às temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C/ 30 min e centrifugadas a 1881 g para separação de fases. O sobrenadante foi recolhido e seco para a quantificação da fração solúvel e os tubos contendo os grânulos de amido foram pesados. A solubilidade foi expressa em porcentagem de peso e o poder de inchamento em vezes de ganho de peso em relação à massa inicial da amostra. A análise foi realizada em duplicata.

4.4.3 Estabilidade ao ciclo de congelamento-descongelamento

Géis de amido a 8 % foram submetidos a três ciclos de congelamento de 72 horas cada. As amostras foram descongeladas a 45 °C/3 h e, posteriormente, centrifugadas. A perda de água foi determinada gravimetricamente (CEREDA; WOSIACKI, 1985). A análise foi realizada em duplicata.

4.4.4 Claridade da pasta

Foi determinada por transmitância (%T), como descrito por Craig et al. (1989).

Suspensões de 1% de amido foram aquecidas durante 30 minutos em banho com água fervente, com agitação a cada cinco minutos. Ao término, as soluções foram resfriadas à temperatura ambiente e a transmitância determinada a 650 nm em Espectrofotômetro Biospectro SP-220. A análise foi realizada em triplicata.

4.4.5 Análise térmica

As propriedades de gelatinização foram determinadas em um calorímetro diferencial de varredura (DSC – 60 Schimadzu). Suspensões com 2 mg de amido em 8 µL de água destilada foram preparadas em placas de alumínio que, em seguida, foram seladas e mantidas em repouso durante duas horas em temperatura ambiente antes do tratamento térmico no DSC. Uma placa vazia foi utilizada como referência. A suspensão de amido foi aquecida de 30 a 120 °C, seguindo uma taxa de aquecimento de 15 °C·min⁻¹. Temperatura inicial (Ti), temperatura de pico (Tp), temperatura final (Tf) e entalpia (ΔH j.g⁻¹) foram determinadas.

Para a análise termogravimétrica (TG), foi utilizada uma massa de aproximadamente 4,5 mg de amido, atmosfera de nitrogênio a uma vazão de 50 mL·min⁻¹ e uma razão de aquecimento de 20 °C·min⁻¹, de 30 a 600 °C.

4.4.6 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A análise foi conduzida em equipamento Nicolet 6700 FT-IR – Thermo Scientific com resolução de 4 cm⁻¹, utilizando-se uma escala de 4000 – 400 cm⁻¹.

4.4.7 Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em equipamento XRD X'Pert PRO (PANalytical, Almedo, Holanda), em fonte de cobalto, a 40 kV e 40 mA. A faixa de varredura da difração foi ajustada para ângulos de 4 a 70° a um passo de 0,04°.

O índice de cristalinidade foi calculado seguindo a metodologia proposta por Nara e Komiya (1983), como mostra a equação 1:

$$I_c = \frac{I(002) - I(am)}{I(002)} \times 100$$

Onde:

I_c = Índice de cristalinidade em porcentagem;

$I(002)$ = máxima intensidade do pico de difração que representa o material cristalino na vizinhança de $2\theta = 22$;

$I(am)$ = mínima intensidade do pico de difração que representa o material amorfo na região de $2\theta = 18$.

4.4 8 Análise dos dados

Foi utilizado o programa Assistat versão 7.7 para análise de variância (ANOVA). Diferenças significativas ($p \leq 0,05$) foram determinadas usando teste de Tukey. Os gráficos foram plotados no programa OriginPro versão 8.0.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Amilose

A quantidade de amilose é um fator determinante para a funcionalidade do amido, pois afeta algumas de suas propriedades como gelatinização e poder de inchamento. Na tabela 6, estão representadas as médias da interação do teor de amilose para os tratamentos.

Tabela 6: Comparação de médias da interação potência x tempo de ultrassom para teor de amilose (%) em amido de mandioca, variedade Amansa Burro, sonicado e irradiado por luz UV.

Potência (W)	Tempo (min)		
	30	45	60
100	30,51 ^{aB} ± 0,31	29,78 ^{bB} ± 0,42	31,68 ^{bA} ± 0,40
150	31,55 ^{aA} ± 0,40	32,67 ^{aA} ± 0,22	32,54 ^{bA} ± 0,22
200	31,30 ^{aB} ± 1,34	31,88 ^{aB} ± 0,38	34,00 ^{aA} ± 0,08

dms para colunas = 1,1339; dms para linhas = 1,1339. CV% = 1,71. Letras minúsculas iguais representam não haver diferença significativa nas colunas e letras maiúsculas iguais representam não haver diferença significativa nas linhas ao nível de significância de 5% ($p \leq 0,05$) pelo Teste de Tukey.

A interação da potência com o tempo foi significativa para o teor de amilose, com exceção do tempo de 30 minutos, no qual as diferentes potências não interferiram, e na potência de 150 W, em que a variação de tempo não alterou significativamente o teor de amilose nas amostras. Analisando as potências de 100 e 200 W, percebe-se que em ambos os casos o efeito dos tempos de 30 e 45 min foram iguais, sendo que o tempo de 60 min contribuiu para o aumento da amilose. Nas condições máximas, 200 W de potência e tempo de 60 minutos, o teor de amilose foi maior.

Comparado ao amido nativo que obteve 27,76%, em todos os tratamentos de amido modificado a quantidade de amilose foi superior. Segundo Chan, Bhat e Karim (2010), o aumento do teor de amilose em amido sonicado pode ser atribuído em grande parte a despolimerização parcial da própria cadeia de amilose. Dessa forma, a variação nos resultados se deve ao tratamento com ultrassom, pois de acordo com Bajer, Kaczmarek e Bajer (2013), a irradiação UV em amido provoca alterações insignificantes no teor de amilose.

5.2 Índice de solubilidade e poder de inchamento dos grânulos

Para a análise de solubilidade, as médias da interação entre os fatores potência e tempo foram significativas, ao nível de 5% de probabilidade, em todas as temperaturas estudadas, com exceção na potência de 150 W a 50 °C, em que a variação de tempo não alterou significativamente a solubilidade. Os valores para solubilidade, expressos em porcentagem (%), encontram-se na tabela 7.

Tabela 7: Comparação de médias da interação potência x tempo de ultrassom para solubilidade do amido de mandioca, variedade Amansa Burro, sonicado e irradiado por luz UV.

Solubilidade (%)					
50 °C					
	30 min	45 min	60 min	dms	CV%
100 W	0,14 ^{cC}	0,16 ^{cB}	0,19 ^{bA}	0,0064	1,43
150 W	0,18 ^{bA}	0,18 ^{bA}	0,18 ^{cA}		
200 W	0,26 ^{aC}	0,28 ^{aB}	0,30 ^{aA}		
60 °C					
	30 min	45 min	60 min	dms	CV%
100 W	0,55 ^{aA}	0,50 ^{aC}	0,53 ^{aB}	0,0072	0,72
150 W	0,48 ^{bA}	0,47 ^{cB}	0,42 ^{bC}		
200 W	0,39 ^{cC}	0,49 ^{bA}	0,41 ^{cB}		
70 °C					
	30 min	45 min	60 min	dms	CV%
100 W	1,96 ^{bB}	2,25 ^{aA}	1,98 ^{aB}	0,0767	1,80
150 W	1,76 ^{cB}	2,08 ^{bA}	1,81 ^{bB}		
200 W	2,52 ^{aA}	2,07 ^{bB}	1,94 ^{aC}		
80 °C					
	30 min	45 min	60 min	dms	CV%
100 W	1,90 ^{aA}	1,49 ^{bB}	1,31 ^{bC}	0,1392	4,42
150 W	1,43 ^{cB}	1,89 ^{aA}	1,19 ^{bC}		
200 W	1,59 ^{bA}	1,18 ^{cB}	1,60 ^{aA}		

Letras minúsculas iguais representam não haver diferença significativa nas colunas e letras maiúsculas iguais representam não haver diferença significativa nas linhas ao nível de significância de 5% ($p \leq 0,05$) pelo Teste de Tukey.

Na temperatura de 50 °C, é possível notar um aumento progressivo da solubilidade, sendo o valor máximo na maior combinação da potência com o tempo de ultrassom. Em contrapartida, na temperatura de 60 °C, a maior solubilidade foi nas condições mínimas, 100 W em um tempo de 30 min. Analisando as potências de 100 e 150 W, na temperatura de 70 °C, observa-se que em ambos os casos os tempos de 30 e 60 min foram estatisticamente iguais e menores que o tempo intermediário de 45 min.

Observa-se um comportamento diferente na solubilidade a temperatura de 80 °C com relação ao tempo e a potência. Em 100 e 150 W a solubilidade foi menor no maior tempo, enquanto a 200 W, o menor valor foi a 45 min.

A solubilidade pode ser atribuída à lixiviação da amilose para fora do grânulo e no caso do amido sonicado, o aumento da solubilidade pode ser devido à despolimerização e enfraquecimento estrutural do grânulo (CHAN, BHAT, KARIM; 2010). Dessa maneira, é possível correlacionar os resultados da análise de solubilidade com o poder de inchamento que estão representados na tabela 8. Quanto maior o inchamento do grânulo mais quantidade de amilose será lixiviada para a fase solúvel (CHAN, BHAT, KARIM; 2010).

Tabela 8: Comparação de médias da interação potência x tempo de ultrassom para poder de inchamento do amido de mandioca, variedade Amansa Burro, sonicado e irradiado por luz UV.

Poder de inchamento (g água/ g amido)					
50 °C					
	30 min	45 min	60 min	dms	CV%
100 W	1,83 ^{aA}	1,81 ^{aAB}	1,81 ^{aB}	0.0207	0.55
150 W	1,85 ^{aA}	1,82 ^{aB}	1,82 ^{aB}		
200 W	1,77 ^{bB}	1,81 ^{aA}	1,80 ^{aA}		
60°C					
	30 min	45 min	60 min	dms	CV%
100 W	2,93 ^{abA}	2,91 ^{aA}	3,05 ^{aA}	0.2583	4.21
150 W	3,14 ^{aA}	2,93 ^{aAB}	2,86 ^{aB}		
200 W	2,79 ^{bA}	2,94 ^{aA}	2,87 ^{aA}		
70 °C					
	30 min	45 min	60 min	dms	CV%
100 W	8,74 ^{aA}	7,87 ^{abB}	8,35 ^{abAB}	0.7790	4.52
150 W	8,57 ^{aA}	7,14 ^{bB}	8,74 ^{aA}		
200 W	8,55 ^{aA}	8,47 ^{aA}	7,85 ^{bA}		
80 °C					
	30 min	45 min	60 min	dms	CV%
100 W	9,55 ^{aA}	9,37 ^{aA}	9,82 ^{aA}	-	3.04
150 W	9,52 ^{aA}	8,66 ^{aA}	9,53 ^{aA}		
200 W	9,36 ^{aA}	8,90 ^{aA}	9,72 ^{aA}		

Letras minúsculas iguais representam não haver diferença significativa nas colunas e letras maiúsculas iguais representam não haver diferença significativa nas linhas ao nível de significância de 5% ($p \leq 0,05$) pelo Teste de Tukey.

Estuda-se o poder de inchamento de amido a fim de se obter informações sobre as diferenças estruturais e arranjo molecular dos grânulos (JAMBRAK et al., 2010). A partir da tabela 8, é possível observar que a interação dos fatores foi significativa, ao nível de 5% ($p < 0,05$) pelo Teste de Tukey, nas temperaturas de 50, 60 e 70 °C. Analisando o fator tempo nas temperaturas de 50 e 60 °C, verifica-se que, em ambos os casos, apenas no tempo de 30 min as diferentes potências interferiram nos resultados. Já analisando o fator potência, a 50 °C, nota-se que houve diferença em todos os tratamentos com relação ao tempo, porém com comportamento diferente. Em 100 e 150 W o poder de inchamento foi maior no menor tempo, enquanto a 200 W, o menor valor foi a 30 min. A 60 °C, o tempo só levou a diferença nos resultados nos tratamento submetidos a 150 W de potência.

As médias da interação potência/tempo de ultrassom foram mais elevadas a 70 e 80°C do que a 50 e 60 °C, pois o poder de inchamento está diretamente relacionado com a temperatura. A 70 °C, o fator potência interferiu nos tempos de 45 e 60 min, e o fator tempo levou a resultados distintos ao amido submetido a 100 e 150 W de potência. A 80 °C não houve diferença significativa na interação dos fatores. Esse resultado pode ser explicado pelo fato desta temperatura está acima do ponto de gelatinização do amido em estudo, com total rompimento dos grânulos e, conseqüentemente, maior absorção de água.

As figuras 9 e 10 mostram o comportamento dos tratamentos de amidos modificados para índice de solubilidade e poder de inchamento, em comparação ao amido nativo. De acordo com Zhu (2015b), o ultrassom aumenta a solubilidade e poder de inchamento dos amidos, pois causa danos físicos e químicos sobre os grânulos, facilitando a penetração de água e hidratação do amido. Ao observar a figura 9, verifica-se que o amido nativo apresentou maior solubilidade nas temperaturas de 50, 60 e 80 °C. Considerando a afirmação anteriormente citada de Zhu (2015b) e os dados contidos na tabela 7, pode-se sugerir como uma possível justificativa para a redução desses valores a exposição do amido à radiação UV.

Figura 9: Solubilidade (%) do amido de mandioca, variedade Amansa Burro, nativo (A0) e modificado por ultrassom e luz UV.

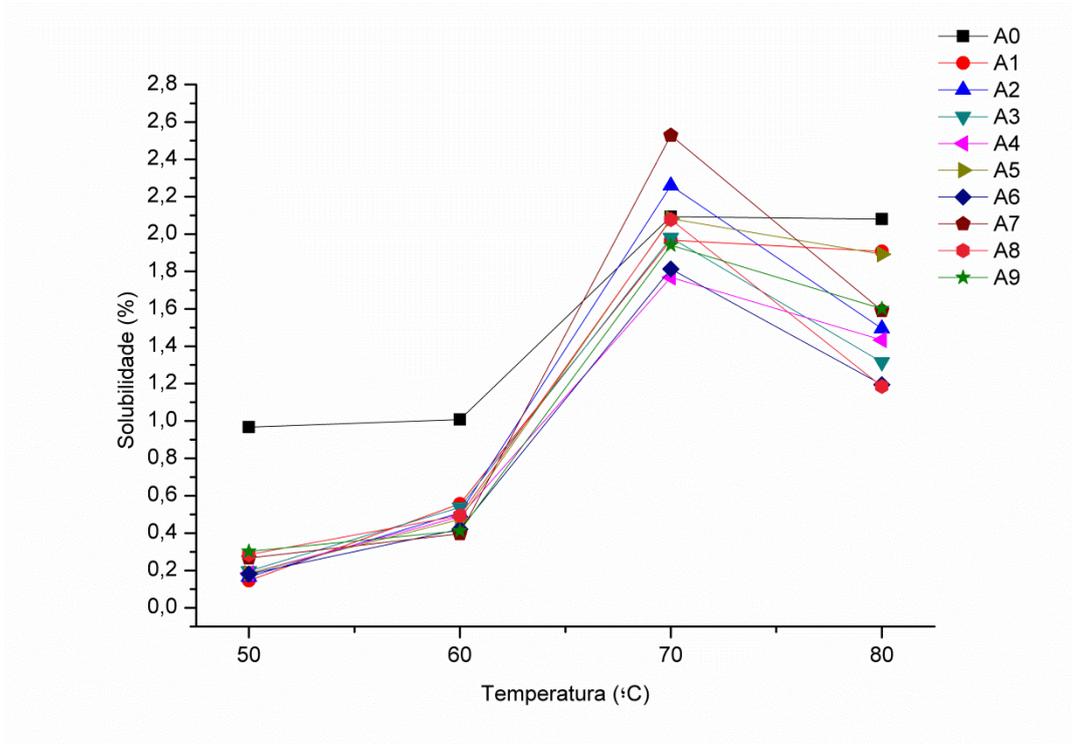
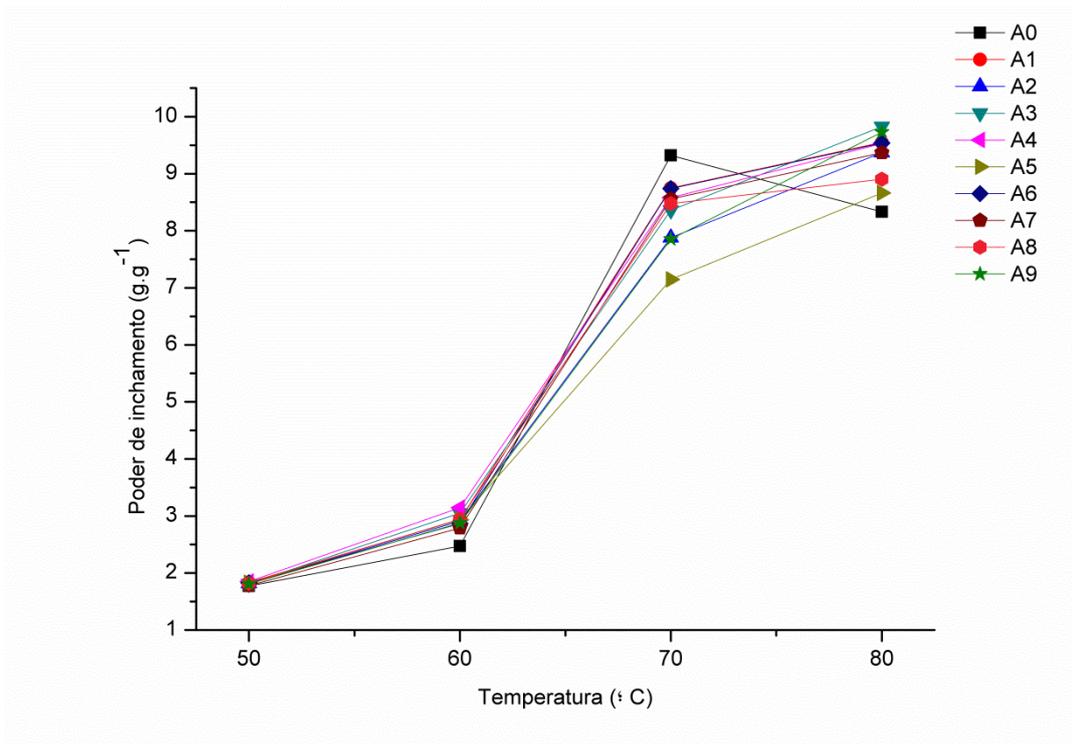


Figura 10: Poder de inchamento ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) do amido de mandioca, variedade Amansa Burro, nativo (A0) e modificado por ultrassom e luz UV.



Zhu (2015a) em seu estudo de revisão relatou que foi verificada uma ampla faixa de poder de inchamento ($0,8 - 15,5 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$) e solubilidade ($0,2 - 16,6\%$) a $75 \text{ }^\circ\text{C}$ para amido de mandioca e diversos fatores foram citados como influentes nessas propriedades. Entre eles estão modificações genéticas, maturidade fisiológica do cultivar, tempo de colheita, estresse hídrico da cultura e condições de umidade da raiz no momento da extração de amido. No presente trabalho, o índice de solubilidade do amido estudado apresentou valores baixos, variando de $0,14\%$ a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ até $2,52\%$ a $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Segundo Chandanasree, Khalid e Riar (2016) amidos com solubilidade restrita são de interessante aplicação em encapsulamento de sabores e formação de película para embalagens biodegradáveis.

5.3 Estabilidade ao ciclo de congelamento-descongelamento

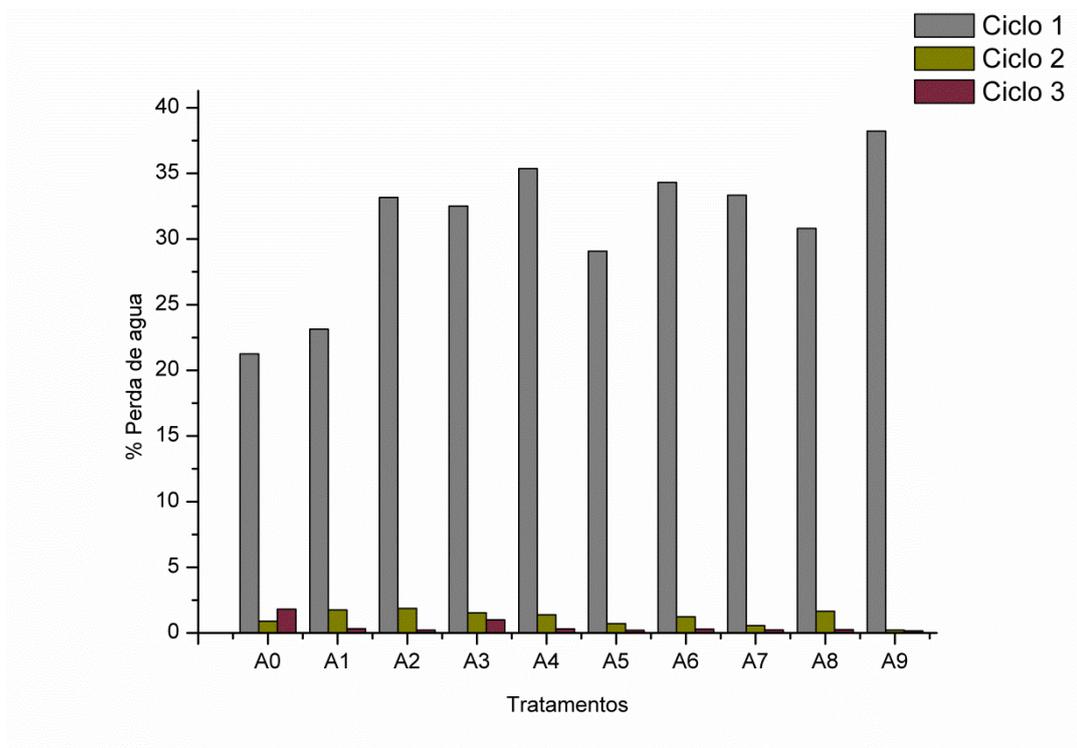
O resultado da estabilidade ao ciclo de congelamento-descongelamento é mostrado na figura 11. A perda de água, ou sinérese, pode ser relacionada com estabilidade ao ciclo de congelamento-descongelamento, na qual maior a porcentagem de perda indica menor estabilidade da pasta de amido. Segundo Aplevicz e Demiate (2007), a análise de resistência a ciclos de congelamento e descongelamento é importante para caracterizar um tipo de amido em termos de sua aplicabilidade em alimentos que devem ser refrigerados e/ou congelados, uma vez que a liberação de água é prejudicial à qualidade do produto final.

Todos os tratamentos apresentaram liberação de água durante o processo, sendo que no primeiro ciclo ocorreu a perda da maior quantidade, reduzindo drasticamente nos demais ciclos. Comportamento inverso foi observado por Aplevicz e Demiate (2007) ao estudarem amidos de mandioca nativos e modificados, em que a porcentagem de água liberada dos géis de amido aumentou em relação aos ciclos, no qual o terceiro ciclo promoveu maior liberação de água.

O amido nativo foi o que perdeu menor quantidade de água, $21,15\%$ no primeiro ciclo, enquanto o A4 e A9 apresentaram maior tendência à sinérese com $35,36$ e $38,22 \%$ de perda de água, respectivamente. Em contrapartida, no terceiro ciclo o amido nativo apresentou a maior perda ($1,80\%$) e o tratamento A9 a menor ($0,15\%$). Shirai et al. (2007) ao caracterizarem amidos modificados de diferentes fontes botânicas e suas respectivas formas nativas, afirmam que a pasta de amido de mandioca modificado liberou mais água que aquela produzida com o amido

nativo. Silva et al. (2008) ao estudarem o comportamento de amidos de batata, batata doce, mandiocinha salsa, mandioca, milho e milho ceroso modificados quimicamente, relatam que a maioria das amostras mostrou-se susceptível à liberação de água após o congelamento e descongelamento, principalmente os amidos de mandioca.

Figura 11: Ciclo de congelamento e descongelamento do amido de mandioca, variedade Amansa Burro, nativo e modificado por ultrassom e luz UV.



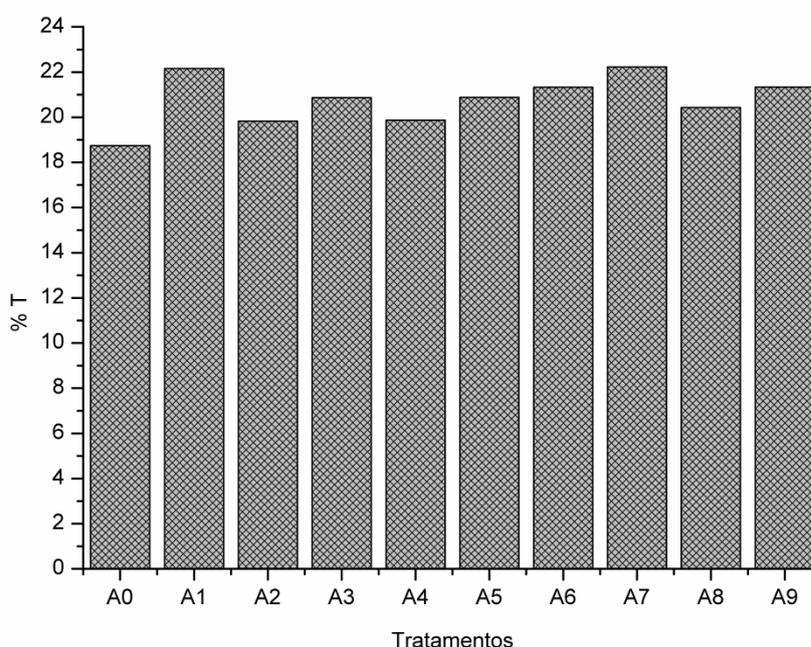
A redução do percentual de sinerese observada de um ciclo para outro, principalmente nos tratamentos A1, A2, A4, A5, A6, A7, A8 e A9 sugere que os amidos modificados tornam-se mais resistentes aos sucessivos ciclos de congelamento-descongelamento.

5.4 Claridade da pasta

A transmitância, que indica a quantidade de luz transmitida, fornece informações sobre o comportamento de uma pasta de amido e varia de acordo com a quantidade de grânulos inchados e não inchados (SINGH et al., 2009).

A figura 12 mostra um aumento na porcentagem de transmitância (650 nm) após a modificação do amido de mandioca. O comportamento observado é coerente com os resultados de Amini et al. (2015) em que os tratamentos sonicados obtiveram maior transparência que o amido nativo. Segundo Zheng et al. (2013) o tratamento com ultrassom pode quebrar as cadeias de amilopectina por ruptura de ligações covalentes, provocando um aumento na transmitância.

Figura 12: Clareza da pasta (% transmitância) em amido de mandioca, variedade Amansa Burro, nativo (A0) e modificado por ultrassom e luz UV.



Os valores de transmitância deste trabalho foram menores que os encontrados por outros autores (APLEVICZ; DEMIATE, 2007; RIBEIRO, 2011; CHANDANASREE; GUL; RIAR, 2016) em estudos sobre amido de mandioca nativo e modificado. Achille, Georges e Alphonse (2007) sugerem que diferenças nos valores de transmitância podem ser devido ao aparelho espectrofotômetro utilizado e à fonte de amido.

Ao analisar os fatores potência/tempo de tratamento no ultrassom, verifica-se que a interação foi significativa, como demonstrado na tabela 9.

Para o fator potência, no valor de 150 W não houve interferência do tempo. E os valores de 100 e 200 W apresentaram o mesmo comportamento, nos quais o tempo de 30 min apresentou as maiores médias e de 45 min as menores médias. Para o segundo fator, apenas no tempo de 30 min houve interação, no qual as potências máxima e mínima apresentaram os maiores resultados. Jambrak et al. (2010) não obtiveram diferença significativa na turbidez do amido de milho sonicado em banho nos tratamentos de 15 e 30 min, a uma potência de 300 W e frequência de 24 kHz.

Tabela 9: Comparação de médias da interação potência x tempo de ultrassom para clareza da pasta (% transmitância) em amido de mandioca, variedade Amansa Burro, sonicado e irradiado por luz UV.

Potência (W)	Tempo (min)		
	30	45	60
100	22,16 ^{aA}	19,83 ^{aB}	20,87 ^{aAB}
150	19,87 ^{bA}	20,88 ^{aA}	21,32 ^{aA}
200	22,22 ^{aA}	20,43 ^{aB}	21,34 ^{aAB}

dms para colunas = 1,6021; dms para linhas = 1,6021; CV% = 3,66. Letras minúsculas iguais representam não haver diferença significativa nas colunas e letras maiúsculas iguais representam não haver diferença significativa nas linhas ao nível de significância de 5% ($p \leq 0,05$) pelo Teste de Tukey.

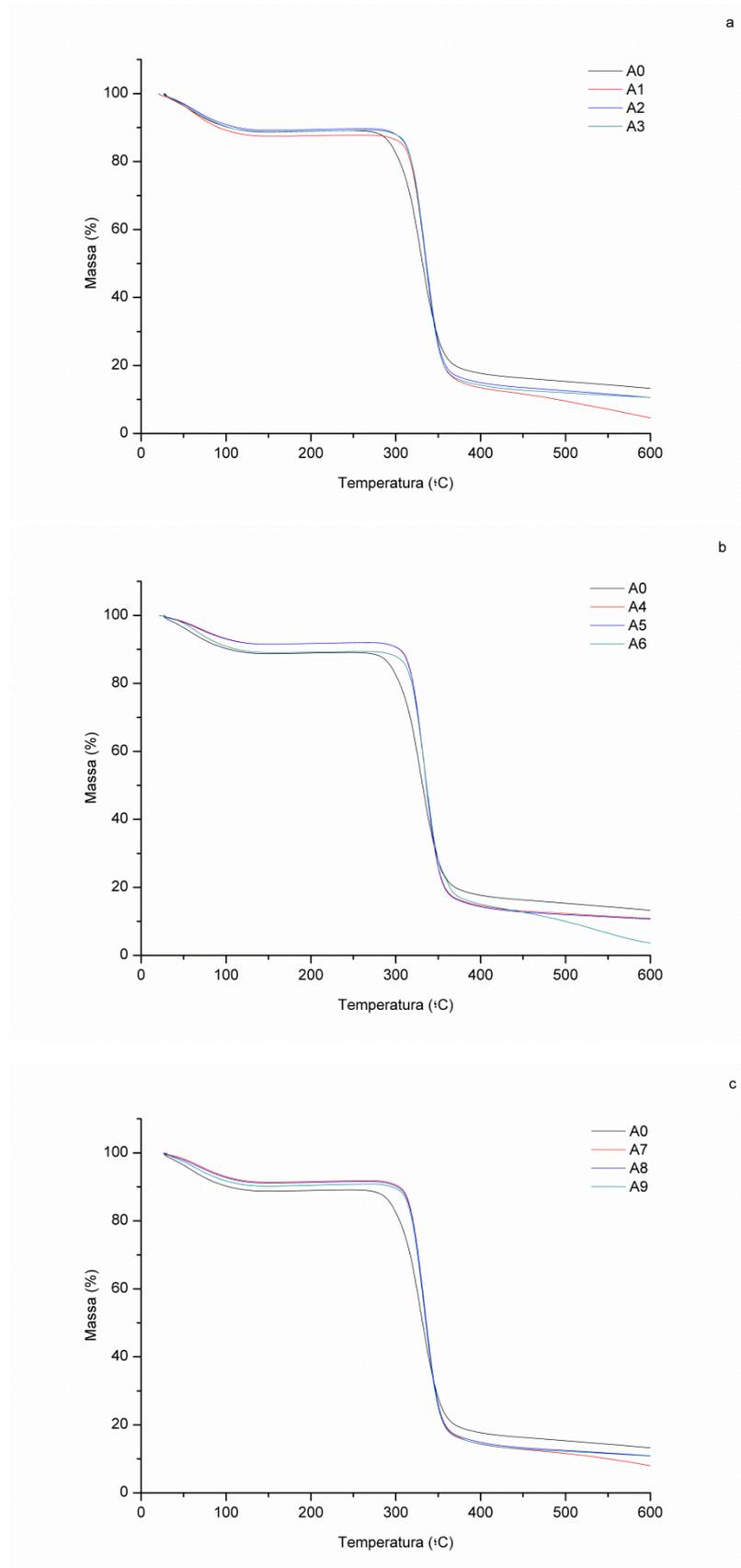
Valores reduzidos de porcentagem de transmitância do amido podem ser indicativo de tendência à retrogradação (RIBEIRO, 2011).

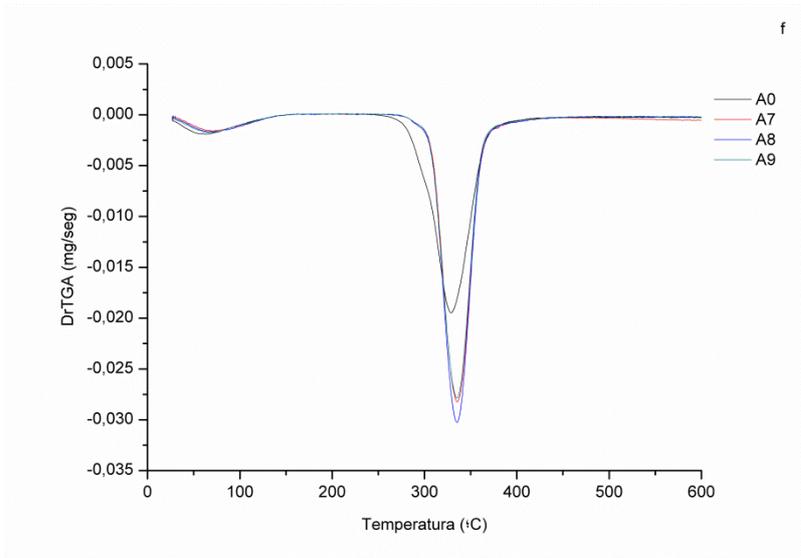
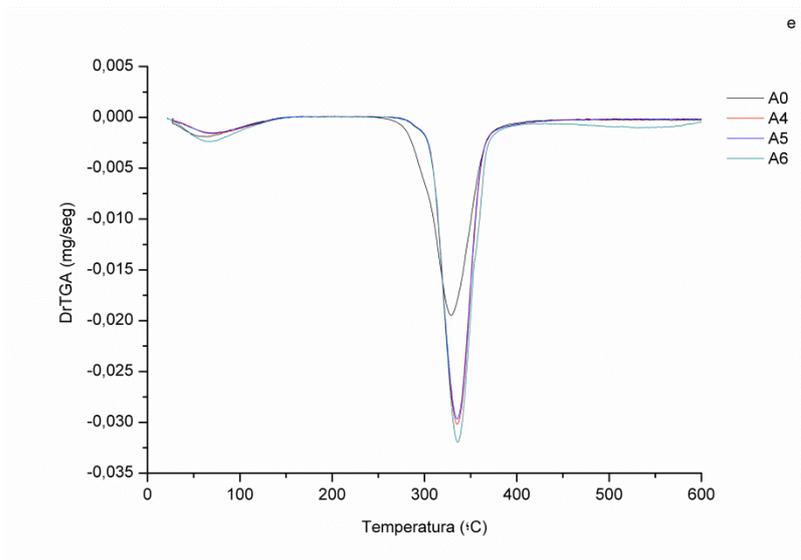
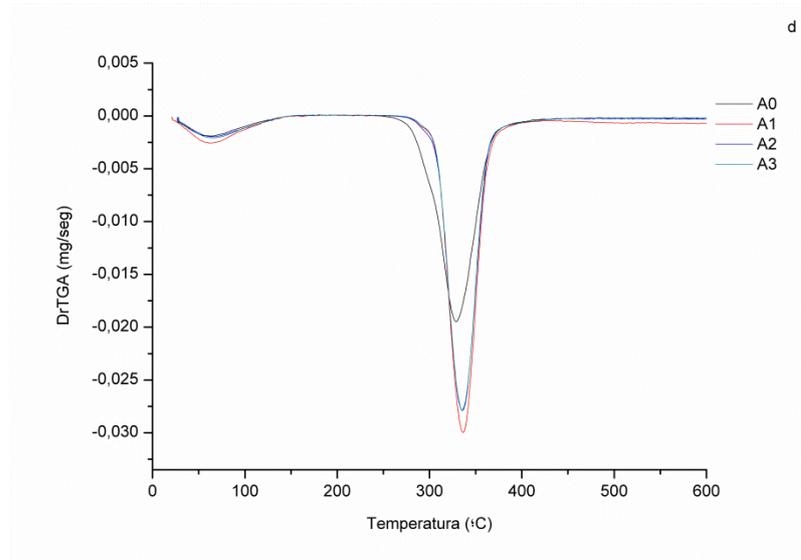
5.5 Análise térmica

As propriedades térmicas do amido de mandioca, variedade Amansa Burro, nativo (A0) e modificados estão demonstradas nas figuras 13 e 14.

O comportamento das curvas TG (figura 13 a, b, c) foi semelhante para o amido nativo e sete dos nove tratamentos de amido modificado. Nestes casos, as perdas de massa aconteceram em duas etapas, a primeira relacionada à desidratação das amostras e a segunda à queima de matéria orgânica. A degradação da matéria orgânica ocorreu na faixa de 300 a 400 °C para os amidos modificados e foi iniciada um pouco antes para o amido nativo, como pode ser observado pelos picos das curvas DTG (figura 13 d, e, f).

Figura 13: Curvas TG (a, b, c) e DTG (d, e, f) dos amidos de mandioca, variedade Amansa Burro, nativo (A0) e modificados por ultrassom e luz UV.

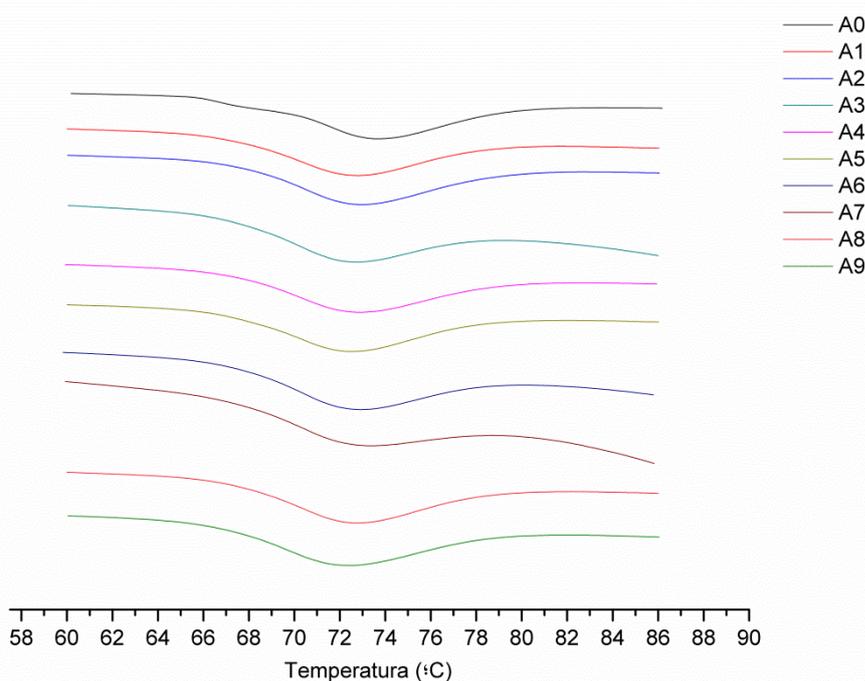




Os tratamentos A1 e A6 ainda apresentaram uma terceira perda de massa, de maneira discreta, posteriormente à faixa de temperatura já citada. Beninca et al. (2013) ao realizar a análise termogravimétrica em amido de mandioca modificado por ácido clorídrico (HCl), notaram a perda de massa em três etapas para todas as amostras. Uma possível explicação para que a maioria dos tratamentos do presente estudo tenha perdido matéria orgânica em apenas uma etapa, pode ser o fato dos processos de modificação utilizados, ultrassom e radiação UV, serem físicos, sem formação de resíduos no produto.

A figura 14 mostra as curvas DSC dos amidos de mandioca, variedade Amansa Burro, antes e depois da modificação. As temperaturas *onset* (T_o), de pico (T_p) e *endset* (T_e) e a entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}) das amostras estudadas encontram-se na tabela 10.

Figura 14: Curvas DSC dos amidos de mandioca, variedade Amansa Burro, nativo (A0) e modificados por ultrassom e luz UV.



Através da técnica de DSC é possível estudar a gelatinização do amido, um evento endotérmico, considerada como uma desordem molecular (BENINCA et al.; 2013).

Tabela 10: Temperaturas *onset* (T_o), de pico (T_p) e *endset* (T_e) e entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}) obtidas por DSC das amostras de amidos de mandioca, variedade Amansa Burro, nativo (A0) e modificados.

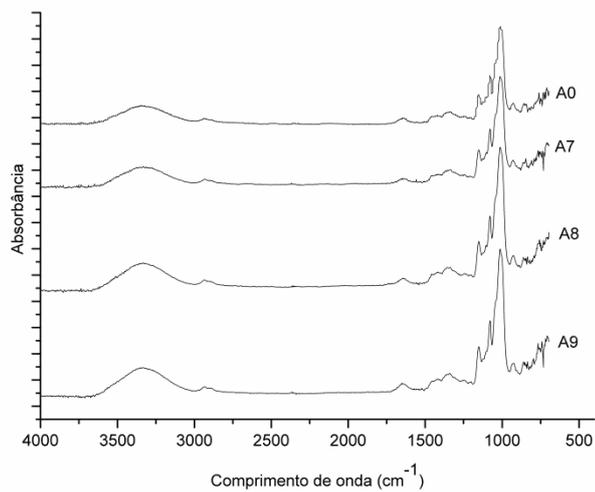
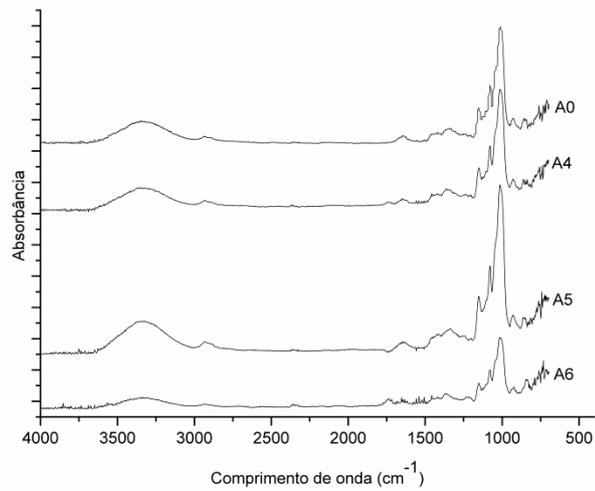
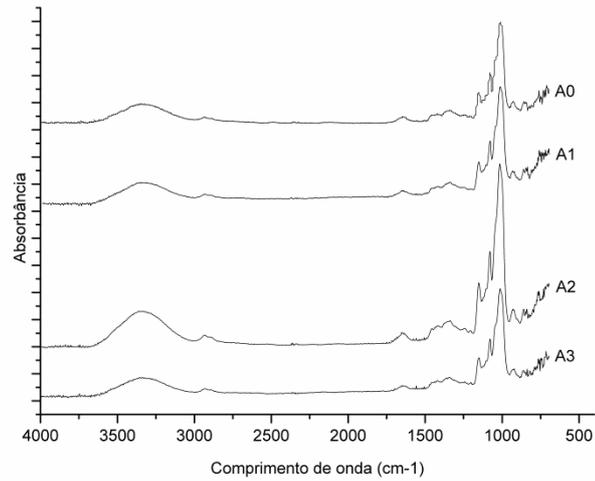
Amostra	T_o (°C)	T_p (°C)	T_e (°C)	ΔH_{gel} (J.g ⁻¹)
A0	69,08	73,75	78,96	11,53
A1	67,71	72,86	78,28	11,51
A2	67,94	72,86	78,63	12,26
A3	67,69	72,61	78,01	10,80
A4	67,62	73,00	78,33	12,10
A5	67,19	72,58	77,77	11,70
A6	67,82	72,88	78,40	11,33
A7	68,37	73,46	79,39	8,18
A8	67,49	72,82	78,11	12,34
A9	67,18	72,37	78,16	12,29

Observa-se que o amido nativo (A0) apresentou maior T_o e T_p quando comparado aos tratamentos de amido modificado. Segundo Singh et al. (2003), a gelatinização começa no hilo do grânulo e migra para a periferia rapidamente. Além disso, ocorre inicialmente nas regiões amorfas, em oposição às regiões cristalinas, uma vez que as ligações de hidrogênio são enfraquecidas nestas áreas. Desta forma, é possível correlacionar os dados referentes à gelatinização do presente trabalho com a quantidade de amilose. Após a modificação, o teor de amilose foi superior ao amido nativo em todos os tratamentos, o que infere um maior número de regiões amorfas e pode explicar a redução da temperatura inicial da gelatinização. Os tratamentos A5 e A9, que conforme visto na tabela 6, obtiveram os maiores valores de amilose, foram os que apresentaram menores T_o . Além disso, Amini, Razavi e Mortazavi (2015) relatam que a sonicação facilita a gelatinização através da ruptura dos grânulos.

5.6 FT-IR

Os espectros de infravermelho do amido nativo e dos amidos modificados são mostrados na figura 15.

Figura 15: Espectros de infravermelho médio das amostras de amidos de mandioca, variedade Amansa Burro, nativo (A0) e modificados por ultrassom e luz UV.



É possível identificar no amido nativo e em todos os tratamentos de amido modificado as principais bandas de absorção características de polissacarídeos. A ampla faixa localizada na região de 3000-3500 cm^{-1} corresponde à vibração dos grupos hidroxilas (O-H). Os picos localizados na região entre 2800 e 3000 cm^{-1} são relacionados ao grupamento C-H e 1640 cm^{-1} à água adsorvida ao amido. A região que varia de 900 a 1200 cm^{-1} refere-se às vibrações do grupo C-O-C, indicando a presença de ligações glicosídicas e anéis de glucose (BAJER; KACZMAREK; BAJER, 2013). Além disso, pode-se também observar a presença de outros picos na região de 500 a 1500 cm^{-1} , denominada impressão digital.

Zheng et al. (2013), ao modificarem amido de batata doce com ultrassom não observaram mudanças nas posições dos picos de absorção dos tratamentos que foram modificados quando comparados ao nativo. Segundo esses autores, a razão pode ser que o ultrassom não conduziu a modificação do amido à sua estrutura molecular, sem formação de novos grupos funcionais.

Condizentes com o resultado encontrado por Zheng et al. (2013), os espectros da figura 15 também foram semelhantes para todas as amostras, com apenas diferenças nas intensidades de alguns picos. Essa semelhança de resultados pode ser explicada pelo fato do ultrassom e radiação UV serem métodos físicos de modificação. Silva et al. (2006), ao estudarem amidos modificados quimicamente, observaram a presença de um pico na região próxima a 1730 cm^{-1} , que pode ser atribuído à presença de grupamentos carbonila e não existem em amidos nativos.

Os picos na região de 1000 a 1200 cm^{-1} são considerados característicos do amido e são atribuídos a vibrações de deformação axial de C-O e a vibrações de deformação axial do sistema O-C-O (LIMA et al., 2012). Nesta região, foram identificadas diferenças na intensidade do pico de máxima absorbância, localizado próximo ao comprimento de onda 1010 cm^{-1} . Para os tratamentos A2, A5 e A8, que possuem o mesmo tempo de tratamento no ultrassom (45 min), houve um aumento na intensidade comparado ao amido nativo. Comportamento semelhante foi verificado para o tratamento A9. Em contrapartida, para o tratamento A6 observou-se uma redução. Dessa forma, é possível sugerir a influência do tempo de ultrassom na intensidade do pico, bem como a radiação UV. Segundo Bajer, Kaczmarek e Bajer (2013), alterações observadas na região dos picos a 1000 cm^{-1} , 1022 cm^{-1} e

1047 cm^{-1} são devido aos processos de conformação e de rearranjo foto-físico, assim como eventuais reações fotoquímicas.

5.7 Difração de raio-X

A análise por técnica de difração de raio X permite avaliar a influência da modificação no padrão de raio X e grau de cristalinidade do amido, que estão demonstrados na figura 16 e tabela 11, respectivamente.

O amido nativo (A0) apresentou quatro picos em ângulos de difração (2θ) de 17,6°, 19,6°, 20,9° e 26,8°, sendo o padrão convencional tipo C. Conforme observado na figura 16, esse padrão foi seguido pelos demais tratamentos, com pequenas variações nas posições e intensidades dos picos. Essas variações surgem a partir do diferente arranjo entre as moléculas de amilose e amilopectina e teor de água nas amostras (BAJER; KACZMAREK; BAJER, 2013).

A cristalinidade dos tratamentos de amidos modificados reduziu em comparação ao amido nativo (A0). Essa alteração pode ser atribuída à degradação preferencial dos domínios amorfos em amidos tratados com ultrassom. Mas, os domínios cristalinos também podem ser degradados, fazendo com que a porcentagem de cristalinidade diminua (HUANG; LI; FU, 2007; MEI et al., 2015). Amidos de diferentes fontes botânicas ao serem expostos à radiação UV tiveram o índice de cristalinidade menor que os seus respectivos amidos nativos, sendo que no amido de batata essa redução foi de 50 % (BAJER; KACZMAREK; BAJER, 2013).

Dessa forma, é possível inferir que os radicais livres gerados em ambos processos de modificação, ultrassom e radiação UV, atacaram, preferencialmente, as moléculas de amilose, mas também agiram sobre amilopectina. Esse fenômeno levou ao aumento da fase amorfa e/ou quebra da estrutura cristalina, com consequente redução no índice de cristalinidade.

Figura 16: Difratoformas de raios X das amostras de amidos de mandioca, variedade Amansa Burro, nativo (A0) e modificados por ultrassom e luz UV.

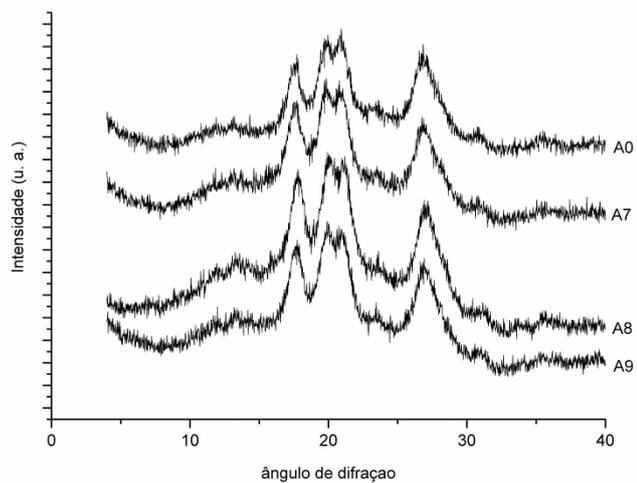
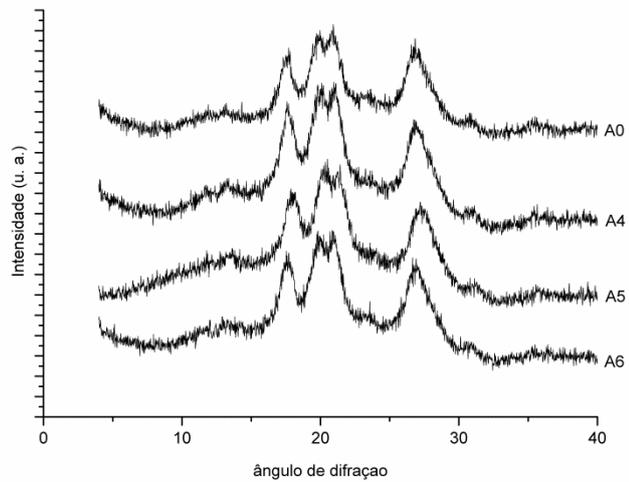
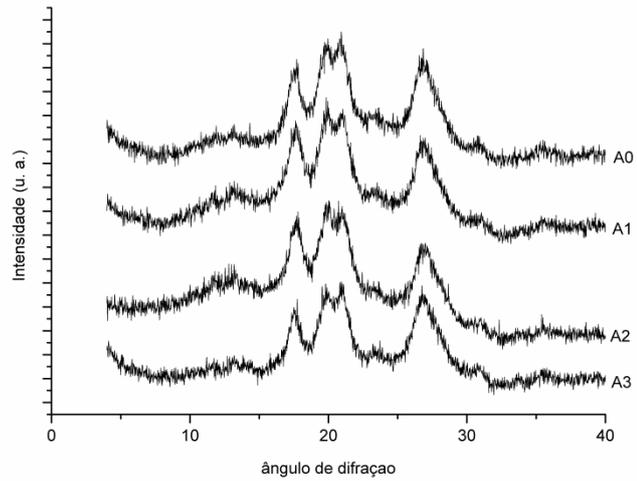


Tabela 11: Índice de cristalinidade (%) dos tratamentos de amidos de mandioca, variedade Amansa Burro, nativo (A0) e modificados por ultrassom e luz UV.

Tratamentos	Índice de Cristalinidade (%)
A0	38,94
A1	34,53
A2	33,59
A3	35,42
A4	30,91
A5	28,84
A6	34,28
A7	30,40
A8	29,75
A9	29,84

6 CONCLUSÃO

A junção de dois métodos de modificação, ultrassom e luz UV, causou modificações nas propriedades tecnológicas e térmicas do amido de mandioca. Os métodos de modificação causaram a cisão das cadeias das macromoléculas, aumentando o teor de amilose e tornando a estrutura do grânulo menos organizada.

Os amidos modificados apresentaram menor solubilidade que o amido nativo e o comportamento de ambos para o poder de inchamento dos grânulos foi semelhante. Nos dois casos, a interação da potência com o tempo de ultrassom foi significativa. O processo de modificação aumentou a transparência das pastas de amido e, também, a tendência em liberar água durante o descongelamento.

As temperaturas inicial e de pico da gelatinização foram menores para os amidos modificados em virtude da redução do índice de cristalinidade do polímero. As curvas termogravimétricas demonstraram que o início da degradação térmica das amostras modificadas foi posterior ao amido nativo.

A utilização do amido de mandioca modificado com ultrassom e luz UV pode ser viável na indústria alimentícia. Assim, torna-se interessante o desenvolvimento de novas pesquisas sobre essa aplicação, com conseqüente valorização de uma matéria-prima produzida em abundância e com baixo custo no Brasil.

REFERÊNCIAS

- ACHILLE, T. F.; GEORGES, A. N.; ALPHONSE, K. Contribution to light transmittance modelling in starch media. **African Journal of Biotechnology**, v. 6, n. 5, p. 569-575, 2007.
- AGUILAR, I. F. I. **Medição e influência da cavitação induzida por ultrassom na erosão de materiais de engenharia**. 2014. 87 f. Dissertação (Mestrado) – Pontífica Universidade Católica, Rio de Janeiro – RJ.
- ALVES, L. L.; CICHOSKI, A. J.; BARIN, J. S.; RAMPELOTTO, C.; DURANTE, E. C. O ultrassom no amaciamento de carnes. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 3, n. 8, p. 1522-1528, ago. 2013.
- AMINI, A. M.; RAZAVI, S. M. A.; MORTAZAVI, S. A. Morphological, physicochemical, and viscoelastic properties of sonicated corn starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p. 282-292, 2015.
- APLEVICZ, K. S.; DEMIATE, I. M. Caracterização de amidos de mandioca nativos e modificados e utilização em produtos panificados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 3, p. 478-484, jul./set. 2007.
- BAJER, D.; KACZMARECK, H.; BAJER, K. The structure and properties of different types of starch exposed to UV radiation: A comparative study. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, p. 477-482, 2013.
- BENINCA, C. **Emprego de técnicas termoanalíticas na análise de amidos nativos e quimicamente modificados de diferentes fonte botânicas**. 2008. 74 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Ponta Grossa, Ponta Grossa – PR.
- BENINCA, C.; COLMAN, T. A. D.; LACERDA, L. G.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; BANNACH, G.; SCHNITZLER, E. The thermal, rheological and structural properties of cassava starch granules modified with hydrochloric acid at different temperatures. **Thermochimica Acta**, v. 552, p. 65-69, 2013.
- BRASIL. Resolução RDC n.º 263, de 22 de setembro de 2005. Aprova o regulamento técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos. **Diário Oficial da União**, 2005.
- CAMPOS, A.; MARCONCINI, J. M.; MARTINS-FRANCHETTI, S. M.; MATTOSO, L. H. C. The influence of UV-C irradiation on the properties of thermoplastic starch and polycaprolactone biocomposite with sisal bleached fibers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, p. 1948-1955, 2012.
- CAMARGO FILHO, W. P.; ALVES, H. S. Produção e mercado de mandioca: análise de preços ao produtor. **Informações Econômicas**, São Paulo, v. 34, n. 9, set. 2004.

CARVALHO, A. V.; SECCADIO, L. L.; FERREIRA, T. F. Obtenção e avaliação físico-química e sensorial de “chips” de mandioca submetidos a pré-tratamentos. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 53, n. 2, p. 182-187, jul./dez. 2010.

CEREDA, M. P.; WOSIACKI, G. Characterization of pinhão starch. Part II. Rheological properties of the pastes. **Starch/Stärke**, v. 37, n. 2, p. 404-407, 1985.
CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. O amido com aplicação em produtos para alimentação saudável. In: CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. **Tecnologia, usos e potencialidade de tuberosas amiláceas latino americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, 2003. Cap. 14, p 355-376.

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

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

CHONG, W. T.; UTHUMPORN, U.; KARIM, A. A.; CHENG, L. H. The influence of ultrasound on the degree of oxidation of hypochlorite-oxidized corn starch. **LWT – Food Science and Technology**, v. 50, p. 439-443, 2013.

CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento. **Perspectivas para agropecuária**, Brasília, v. 2, p. 1-155, set. 2014.

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

CRAIG, S. A. S.; MANINGAT, C. C.; SEIB, P. A.; HOSENEY, R. C.; Starch Paste Clarity. **Cereal Chemistry**, v. 66, n. 3, p. 173-182, 1989.

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

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

DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. R.; HELBIG, E.; MOURA, F. A.; VARGAS, C. G.; CIACCO, C. F. Oxidation of fermented cassava starch using hydrogen peroxide. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p. 185-191, 2011a.

DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. R.; ELIAS, M. C.; HELBIG, E.; SILVA, D. O.; CIACCO, C. F. Pasting, expansion and textural properties of fermented cassava

starch oxidised with sodium hypochlorite. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, p. 268-275, 2011b.

FELIPE, F. I.; ALVES, L. R. A.; CAMARGO, S. G. C. Panorama e perspectivas para a indústria de fécula de mandioca no Brasil. **Revista Raízes e Amidos Tropicais**, v. 6, p. 134-146, 2010.

GARCIA, A. C. D. B.; LEONEL, M. Efeito da concentração de ácido láctico sobre a propriedade de expansão em amidos modificados fotoquimicamente. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 29, n. 3, p. 629-634, maio/jun. 2005.

GONÇALVES, P. M.; NOREÑA, C. P. Z.; SILVEIRA, N. P.; BRANDELLI, A. Characterization of starch nanoparticles obtained from *Araucaria angustifolia* seeds by acid hydrolysis and ultrasound. **LWT – Food Science and Technology**, v.58, p. 21-27, 2014.

HU, A.; LU, J.; ZHENG, J.; SUN, J.; YANG, L.; ZHANG, X.; ZHANG, Y.; LIN, Q. Ultrasonically aided enzymatical effects on the properties and structure of mung bean starch. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 20, p. 146-151, 2013.

HUANG, Q.; LI, L.; FU, X. Ultrasound effects on the structure and chemical reactivity of cornstarch granules. **Starch/Stärke** v. 59, p. 371-378, 2007.

IIDA, Y.; TUZIUTI, T.; YASUI, K.; TOWATA, A.; KOZUKA, T. Control of viscosity in starch and polysaccharide solutions with ultrasound after gelatinization. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 9, p. 140-146, 2008.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Indicadores IBGE**: estatística da produção agrícola, p. 1-72, jan. 2016.

JAMBRAK, A. R.; HERCEG, Z.; SUBARIC, D.; BABIC, J.; BRNCIC, M.; BRNCIC, S. R.; BOSILJKOV, T.; CVEK, D.; TRIPALO, B.; GELO, J.; Ultrasound effect on physical properties of corn starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, p. 91-100, 2010.

KACZMAREK, H.; PODGÓRSKI, A.; BAJER, K. Photochemical reactions in poly(vinyl chloride)/ poly(vinyl alcohol) blends. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 171, p. 187-195, 2005.

KORN, M.; ANDRADE, M. V. A. S.; BORGES, S. S. Procedimentos analíticos assistidos por ultrassom. **Revista Analytica**, São Paulo, v. 3, p. 34-39, 2003.

LEACH, H. W.; SCHOCH, T. J. Structure of the starch granule y swelling and solubility patterns of various starches. **Cereal Chemistry**, St Paul, v. 36, n. 6, p. 534-544, 1959.

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

LIMA, B. N. B.; CABRAL, T. B.; NETO, R. P. C.; TAVARES, M. I. B.; PIERUCCI, A. P. T. Estudo do amido de farinhas comerciais comestíveis. **Polímeros**, v. 22, n. 5, p. 486-490, 2012.

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

LIU, J.; WANG, B.; LIN, L.; ZHANG, J.; LIU, W.; XIE, J.; DING, Y. Functional, physicochemical properties and structure of cross-linked oxidized maize starch. **Food Hydrocolloids**, v. 36, p. 45-52, 2014.

MARTINEZ, C.; CUEVAS, F. Evaluación de la calidad culinária y molinera del arroz. **Guia de estudo**, CIAT, 1989.

McCARTHY, M. J.; WANG, L.; McCARTHY, K. L.; RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H.; DATTA, A. K. **Engineering properties of foods**, Taylor & Francis, 3ª edição, p. 738, 2005.

MEI, J. Q.; ZHOU, D. N.; JIN, Z. Y.; XU, X. M.; CHEN, H. Q. Effects of citric acid esterification on digestibility, structural and physicochemical properties of cassava starch. **Food Chemistry**, v. 187, p. 378-384, 2015.

MUNHOZ, M. P.; WEBER, F. H.; CHANG, Y. K. Influência de hidrocolóides na textura de gel de amido de milho. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 24, n. 3, p. 403-406, jul./set. 2004.

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

NUNES, L. B.; SANTOS, W. J.; CRUZ, R. S. Rendimento de extração e caracterização química e funcional de féculas de mandioca da região do semi-árido baiano. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 20, n.1, p. 129-134, jan./mar. 2009.

OLIVEIRA, D.C. **Caracterização e potencial tecnológico de amidos de diferentes cultivares de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz)**. 2011. 142 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Centro tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - SC.

SEAB, Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento; DERAL, Departamento de Economia Rural. **Análise da conjuntura agropecuária: mandioca safra 2014/2015**. Disponível em <http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/mandioca_2014_15.pdf> Acesso em: 25 fev. 2016.

PEDROSO, R. A. **Avaliação da influência de amido e carragena nas características físico-químicas e sensoriais de presunto cozido de peru**. 2006. 74 f. Dissertação (mestrado em ciência e tecnologia de alimento) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2006.

- PEREIRA, L. H. G. **Obtenção e estudo das propriedades físico-químicas de amidos de mandioca (*Manihot esculenta*) oxidados e ácido-modificados**. 2008. 108 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa - PR.
- RIBEIRO, A. P. L. **Estudos dos amidos de mandioca nativo, modificados e modificados combinados por via química para utilização na indústria alimentícia**. 2011. 110 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos)- Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa - PB.
- ROCHA, T. S.; DEMIATE, I. M.; FRANCO, C. M. L. Características estruturais e físico-químicas de amidos de mandioquinha-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n. 3, p. 620-628, jul./set. 2008.
- SHIRAI, M. A.; HAAS, A.; FERREIRA, G. F.; MATSUGUMA, L. S.; FRANCO, C. M. L.; DEMIATE, I. M. Características físico-químicas e utilização em alimentos de amidos modificados por tratamento oxidativo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n.2, p. 239-247, abr./jun. 2007.
- SILVA, G. O.; TAKIZAWA, F. F.; PEDROSO, R. A.; FRANCO, C. M. L.; LEONEL, M.; SARMENTO, S. B. S.; DEMIATE, I. M. Características físico-químicas de amidos modificados de grau alimentício comercializados no Barsil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 1, p. 188-197, jan./mar. 2006.
- SILVA, R. M.; FERREIRA, G. F.; SHIRAI, M. A.; HAAS, A.; SCHERER, M. L.; FRANCO, C. M. L.; DEMIATE, I. M. Características físico-químicas de amidos modificados com permanganato de potássio/ácido láctico e hipoclorito de sódio/ácido láctico. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n. 1, p. 66-77, jan./mar. 2008.
- SINGH, N.; SINGH, J.; KAUR, L.; SODHI, N. S.; GILL, B. S. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food Chemistry**, v. 81, p. 219-231, 2003.
- SINGH, J.; KAUR, L.; MCCARTHY, O. J. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications – A review. **Food Hydrocolloids**, v. 21, p. 1-22, 2007.
- SINGH, G. D.; BAWA, A. S.; RIAR, C. S.; SAXENA, D. C. Influence of heat – moisture treatment and acid modifications on physicochemical, rheological, thermal and morphological characteristics of indian water chestnut (*Trapa natans*) starch and its application in biodegradable films. **Starch/Stärke**, v. 61, p. 503-513, 2009.
- SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 1, p. 24-30, 2000.
- SOUZA, M. J. L.; VIANA, A. E. S.; MATSUMOTO, S. N.; VASCONCELOS, R. C.; SEDIYAMA, T.; MORAIS, O. M. Cassava agronomical characteristics related to

interaction among irrigation, harvest time mepiquat chloride. **Acta Scientiarum. Agronomy**, Maringá, v.32, n. 1, p. 45-53, 2010.

TEIXEIRA, E. M. **Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos**. 2007. 201 f. Tese (Doutorado em Ciência) – Instituto de Química, Universidade de São Carlos, São Carlos, 2007.

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

VATANASUCHART, N.; NAIVIKUL, O.; CHAROENREIN, S.; SRIROTH, K. Molecular properties of cassava starch modified with different UV irradiations to enhance baking expansion. **Carbohydrate Polymers**, v. 61, p. 80-87, 2005.

ZHENG, J.; LI, Q.; HU, A.; YANG, L.; LU, J.; ZHANG, X.; LIN, Q. Dual-frequency ultrasound effect on structure and properties of sweet potato starch. **Starch/Stärke**, v. 65, p. 621-627, 2013.

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

_____. Impact of ultrasound on structure, physicochemical properties modifications, and applications of starch. **Trends in Food Science & Technology**, v. 43, p. 1-17, 2015b.