

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS**  
**Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel**  
**Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de**  
**Alimentos**



TESE

**EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO DE BAIXA UMIDADE E DA  
OXIDAÇÃO COM OZÔNIO NAS PROPRIEDADES FÍSICO-  
QUÍMICAS, REOLÓGICAS E TÉRMICAS DE AMIDO**

Bruna Klein  
Engenheira de Alimentos  
Mestre em Engenharia de Alimentos

Pelotas, 2013

Bruna Klein

**EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO DE BAIXA UMIDADE E DA OXIDAÇÃO  
COM OZÔNIO NAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, REOLÓGICAS E  
TÉRMICAS DE AMIDO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do Título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Comitê de orientação: Prof. Dr. Alvaro Renato Guerra Dias (DCTA-UFPEL)  
Prof. Dr. Luiz Carlos Gutkoski (FAMV- UPF)

Pelotas, 2013

Dados Internacionais de Publicação (CIP)

K19e Klein, Bruna  
Efeito do tratamento térmico de baixa umidade e da oxidação com ozônio nas propriedades físico-químicas, reológicas e térmicas de amido / Bruna Klein; Alvaro Renato Guerra Dias, orientador; Luiz Carlos Gutkoski, co-orientador. - , 2013.  
115 f.: il.

Tese (Ciência e Tecnologia de Alimentos), Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas. , 2013.

1.Modificação física. 2.Mandioca. 3.Ozônio. 4. Pinhão. 5.Arroz. I. Dias, Alvaro Renato Guerra, orient. II. Gutkoski, Luiz Carlos, co-orient. III. Título.

CDD: 664

Catálogo na Fonte: Gabriela Machado Lopes CRB:10/1842  
Universidade Federal de Pelotas

**Banca examinadora**

Prof. Dr. Alvaro Renato Guerra Dias

Profa. Dra. Elessandra da Rosa Zavareze

Prof. Dr. Maurício de Oliveira

Profa. Dra. Elizabete Helbig

Prof. Dr. Fabrício da Fonseca Barbosa

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus pela vida, pelo conforto nas horas difíceis, pela certeza nas horas de indecisão e por colocar anjos no meu caminho.

Aos meus pais, Idelberto e Elza, agradeço por todo amor incondicional, pelas palavras de incentivo e por todos os sacrifícios que fizeram para que eu chegasse até este momento. Por serem meus exemplos de superação, caráter, honestidade e amor ao próximo. Agradeço a minha querida irmã Brenda por estar sempre ao meu lado, por ser minha grande amiga e por ser meu exemplo de força de vontade.

Ao meu namorado Jakson, agradeço pelo amor, carinho, cumplicidade, companheirismo, amizade, paciência e bom humor. Nada disso seria possível se você não estivesse ao meu lado.

Ao meu orientador, professor Alvaro Renato Guerra Dias, pelo exemplo, apoio, incentivo, amizade, e, sobretudo, pelo entusiasmo contagiante que demonstra pelo trabalho científico.

Ao meu co-orientador, professor Luiz Carlos Gutkoski, pelos sábios conselhos e por ter me ajudado ao longo de toda a vida acadêmica.

À Tânia Santetti, do Laboratório de Cereais do Cepa da UPF, pela amizade e pela disponibilidade em ajudar nas análises.

Aos professores Moacir Cardoso Elias, Manoel Artigas Schirmer e Maurício de Oliveira pela amizade e por todos os ensinamentos ao longo do curso.

Aos colegas e amigos Nathan Levian Vanier e Vânia Zanella Pinto, nada disso seria possível sem a ajuda e o empenho de vocês.

À professora Elessandra da Rosa Zavareze, pela disponibilidade em compartilhar todo o seu conhecimento.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Grãos Alexandra Morás, Angélica Nicoletti, Bruna Arns, Cristiano Ferreira, Daniel Rutz, Diego Zeni, Félix Larreátegui, Flávia Paiva, Jardel Casaril, Jarine Amaral do Evangelho, Joana de Souza, Josiane Bartz, Juliane Mascarenhas, Lúcia Borges, Nelisa Lamas, Rafael Schiavon, Ricardo Paraginski, Ricardo Pohndorf, Rosana Colussi, Shanise El Halal, Vinícius Peroba Rosinha e Wagner da Silva por todos os momentos que passamos juntos, por darem leveza e graça aos meus dias. Obrigada por toda ajuda e apoio.

À todos os estagiários do Laboratório de Grãos.

Ao André Martins pela disponibilidade.

À querida colega da Uergs professora Kelly de Moraes, por todo incentivo e amizade.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

À todas as pessoas que contribuíram e torceram para o desenvolvimento deste trabalho.

## RESUMO

KLEIN, Bruna. **Efeito do tratamento térmico de baixa umidade e da oxidação com ozônio nas propriedades físico-químicas, reológicas e térmicas de amido.** 2013. 115f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

Os processos utilizados para a modificação de amido envolvem tratamentos que são seguros tanto para o consumidor, quanto para o meio ambiente. As modificações físicas como tratamento térmico em baixa umidade (TTBU) e químicas como a oxidação com ozônio são capazes de produzir uma variedade de amidos com numerosas propriedades que serão aplicáveis na indústria de alimentos e ainda assim, podem ser considerados como tecnologias limpas, pois ambas modificações não são geradoras de grandes quantidades de resíduos químicos. Em face do exposto, os objetivos foram avaliar o efeito do tratamento térmico em baixa umidade simples e duplo em diferentes temperaturas nas propriedades físico-químicas, térmicas e viscoamilográficas de amido de arroz, mandioca e pinhão, e estudar a influência de diferentes pH e temperaturas de reação nas propriedades físico-químicas, térmicas e viscoamilográficas de amido de mandioca oxidado com ozônio. Pelos resultados observa-se que a variação da temperatura proporcionou maiores alterações nas propriedades do amido do que o TTBU simples ou duplo. O amido submetido ao TTBU simples à 120 °C apresentou as propriedades mais aplicáveis no processamento de alimentos, onde são necessários baixo poder de inchamento, baixa viscosidade e alta estabilidade térmica. A oxidação do amido de mandioca com ozônio promoveu alterações nas propriedades dos amidos modificados quando comparados ao amido nativo. Verificou-se que o aumento ou a redução dos valores destas propriedades são determinados pelas condições de pH e temperatura durante a modificação. Analizando-se conjuntamente os resultados destas propriedades após a oxidação com ozônio, constatou-se que o pH resultou em maiores efeitos nas propriedades físico-químicas, reológicas e térmicas, do que a temperatura de reação.

Palavras-Chave: mandioca, pinhão, arroz, amido, modificação, temperatura, pH.

## ABSTRACT

KLEIN, Bruna. **Effect of the heat moisture treatment and ozone oxidation on physicochemical, rheological and thermal properties of starch.** 2013. 115f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

The processes used to modify starch involve treatments that are safe for the consumer, as also to the environment. Modified starch by physical processes such as heat-moisture treatment (HMT) and chemical such as oxidation with ozone are able of producing a variety of starches with numerous properties that are applicable in the food industry and yet can be considered as clean technology, since both modifications do not generate large volumes of waste chemicals. Against this background the objectives were to evaluate the effect of single and dual heat-moisture treatment (HMT) at different temperatures on physico-chemical, thermal and viscographic properties of rice, cassava and pinhão starches, and study the influence of different pH and reaction temperatures on the physical, chemical, thermal and viscographic properties of cassava starch oxidized with ozone. The results shown that the temperature variation affected more the starch properties than the single or dual HMT. The starch subjected to single HMT at 120 °C was the most applicable to food applications, where low swelling power, low viscosity and high thermal stability are necessary. Oxidation of cassava starch with ozone promoted changes on the properties of modified starch compared to native starch. It was found that the increase or decrease of the values of these properties are determined by temperature and pH conditions during the modification. Analyzing all of these properties after oxidation with ozone, it was found that the pH resulted in the greatest effect on the physical, chemical, rheological and thermal properties than the reaction temperature.

Keywords: cassava, pinhão, rice, starch, modification, temperature, pH.

## LISTA DE FIGURAS

### Revisão bibliográfica

Figura 1. A) Estrutura da amilose [polímero linear composto por D-glicoses unidas em $\alpha$ -(1-4)]. B) Estrutura da amilopectina [polímero ramificado composto por D-glicoses unidas em $\alpha$ -(1-4) e $\alpha$ -(1-6)]. .....	29
Figura 2. A) Classificação das cadeias da amilopectina em tipo A, B e C. B) Estrutura da amilopectina formando as regiões amorfas e cristalinas no grânulo de amido. C) Modelo da estrutura interna do grânulo de amido com a visualização dos anéis de crescimento e centro ou hilo.....	31
Figura 3. Forma cíclica da glicose.....	39
Figura 4. Estrutura do ozônio molecular.....	40

### Artigo 1

Figura 1. Difractogramas de raio-X dos amidos nativos e submetidos ao TTBU arroz (a), mandioca (b) e pinhão (c). Numeros após as letras R (para arroz), C (para mandioca) e P (para pinhão) representam: 1 – amido nativo; 2 – TTBU simples a 100°C; 3 – TTBU duplo a 100°C; 4 – TTBU simples a 120°C; 5 – TTBU duplo a 120°C. ....	55
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

## LISTA DE TABELAS

### Projeto de Pesquisa

Tabela 1. Delineamento experimental para tratamento térmico em baixa umidade do amido. 18	
Tabela 2. Delineamento experimental para oxidação do amido de mandioca com ozônio.....	19

### Revisão bibliográfica

Tabela 1. Poder oxidante relativo de substâncias oxidantes.....	43
-----------------------------------------------------------------	----

### Artigo 1

Tabela 1. Intesidade dos picos dos difratogramas de raio-X e cristalinidade relativa dos amidos nativos de modificados de arroz, mandioca e pinhão. ....	56
Tabela 2. Poder de inchamento, solubilidade e dureza de gel dos amidos nativos e modificados de arroz, mandioca e pinhão.....	58
Tabela 3. Propriedades de pasta dos amidos de arroz, mandioca e pinhão nativos e submetidos ao TTBU.....	64
Tabela 4. Propriedades térmicas dos amidos de arroz, mandioca e pinhão nativos e submetidos ao TTBU.....	67

### Artigo 2

Tabela 1. Conteúdos de carbonila e carboxila formados após a oxidação do amido de mandioca em diferentes temperaturas e pH de reação.....	81
Tabela 2. Poder de inchamento, solubilidade e dureza de gel dos amidos nativo e oxidados com ozônio em diferentes temperaturas e pHs de reação.....	82
Tabela 3. Propriedades de pasta do amido de mandioca nativo e oxidado com ozônio em diferentes temperaturas e pHs de reação.....	87
Tabela 4. Propriedades térmicas do amidos nativo e oxidados em diferentes temperaturas e pH de reação.....	89

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO GERAL.....</b>	<b>1</b>
<b>2 PROJETO DE PESQUISA.....</b>	<b>4</b>
2.1 Título.....	4
2.2 Introdução.....	4
2.3 Problema .....	6
2.4 Hipótese.....	6
2.5 Objetivos.....	6
2.6 Revisão bibliográfica.....	6
2.6.1 Amido .....	6
2.6.2 Amido modificado.....	8
2.6.2.1 Tratamento térmico em baixa umidade (TTBU).....	9
2.6.2.2 Oxidação .....	10
2.6.3 Ozônio.....	11
2.6.3.1 Aplicação de ozônio na modificação de amido.....	13
2.7 Material e métodos .....	15
2.7.1 Material .....	15
2.7.2 Métodos .....	15
2.7.2.1 Delineamento experimental .....	15
2.7.2.2 Extração de amido de arroz.....	16
2.7.2.3 Extração de amido de pinhão .....	16
2.7.2.4 Modificações físicas e químicas .....	17
2.7.2.5 Determinações analíticas .....	19
2.8 Referências bibliográficas.....	21
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>28</b>
3.1 Amido.....	28

3.2 Amido modificado .....	35
3.2.2 Tratamento térmico em baixa umidade (TTBU) .....	36
3.2.3 Oxidação .....	38
3.2.3.1 Ozônio .....	39
<b>Artigo 1 : Efeito dos tratamentos térmicos em baixa umidade simples e duplo nas propriedades de amidos de arroz, mandioca e pinhão.....</b>	<b>45</b>
<b>Resumo .....</b>	<b>45</b>
<b>1 Introdução.....</b>	<b>46</b>
<b>2 Materiais e Métodos .....</b>	<b>48</b>
2.1 Materiais .....	48
2.2 Extração de amido de arroz.....	48
2.3 Extração de amido de pinhão .....	49
2.4 Tratamento térmico em baixa umidade (TTBU).....	49
2.5 Difração de raio-X.....	50
2.6 Poder de inchamento e solubilidade.....	50
2.7 Dureza de gel .....	50
2.8 Propriedades de pasta.....	51
2.9 Propriedades térmicas.....	51
2.10 Análise estatística.....	52
<b>3 Resultados e Discussão .....</b>	<b>52</b>
3.1 Padrão de difração de raio-X e cristalinidade .....	52
3.2 Poder de inchamento e solubilidade.....	57
3.3 Dureza de gel .....	60
3.4 Propriedades de pasta.....	61
3.5 Propriedades térmicas.....	66
<b>4 Conclusões .....</b>	<b>68</b>
<b>5 Referências .....</b>	<b>69</b>

<b>Artigo II: Oxidação de amido de mandioca com ozônio em fase aquosa em diferentes pH e temperaturas de reação.</b> .....	<b>73</b>
<b>Resumo</b> .....	<b>73</b>
<b>1 Introdução</b> .....	<b>74</b>
<b>2 Material e Métodos</b> .....	<b>75</b>
2.1 Material .....	75
2.2 Oxidação do amido com ozônio.....	76
2.3 Conteúdo de carbonilas .....	76
2.4 Conteúdo de carboxilas .....	77
2.5 Poder de inchamento e solubilidade.....	78
2.6 Propriedades de pasta.....	78
2.7 Dureza de gel .....	79
2.8 Propriedades térmicas.....	79
2.9 Análise estatística.....	80
<b>3 Resultados e Discussão</b> .....	<b>80</b>
3.1 Conteúdo de carbonila e carboxila .....	80
3.2 Poder de inchamento e solubilidade.....	82
3.3 Dureza de gel .....	84
3.4 Propriedades de pasta.....	84
3.5 Propriedades térmicas.....	88
<b>4 Conclusões</b> .....	<b>89</b>
<b>5 Referências</b> .....	<b>89</b>
<b>3 CONCLUSÕES GERAIS</b> .....	<b>93</b>
<b>4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>96</b>

## 1 INTRODUÇÃO GERAL

O mercado de amido vem crescendo e se aperfeiçoando nos últimos anos, levando à busca de produtos com características específicas que atendam as exigências industriais (KAUR et al. 2012).

O amido contribui para as propriedades de textura de muitos alimentos sendo amplamente utilizado na indústria de alimentos como espessante, estabilizante, agente gelificante, agente de volume e agente de retenção de água (CASEY; KAVAKLI; OKITA, 2000). Entretanto, a utilização de amidos nativos é limitada em função das condições de processamento, como temperatura e pH, que restringem sua aplicação em escala industrial.

A modificação do amido é utilizada para melhorar suas características funcionais e envolve a alteração das propriedades físicas e químicas do amido nativo, podendo ser utilizado em aplicações específicas (HERMANSSON; SVEGMARK, 1996). O amido pode ser modificado por processos físicos, químicos, enzimáticos, entre outros.

A modificação física é de grande interesse por se tratar de uma modificação que não utiliza produtos químicos e não deixa resíduos no alimento, além de não agredir o meio ambiente com toxicidade de efluentes industriais. A modificação física denominada tratamento térmico de baixa umidade (TTBU) promove a redução do poder de inchamento, do lixiviamento da amilose e aumento da estabilidade ao aquecimento, as quais são propriedades desejáveis para o processamento de vários tipos de produtos alimentícios, entre eles a produção de massas alimentícias.

Entre as modificações químicas encontra-se o amido oxidado que é produzido pela reação do amido com uma quantidade específica de reagente oxidante sob temperatura e pH controlados (WURZBURG, 1986). Os principais efeitos desejados

da oxidação são a redução da viscosidade e aumento da estabilidade da dispersão de amido. Amido oxidado tem sido aplicado em alimentos como revestimento em confeitos, emulsificante, substituinte da goma arábica e como condicionador de massa para pão (KUAKPETOON; WANG, 2006).

A oxidação do amido com hipoclorito de sódio é o método mais utilizado, também podem ser utilizados como reagentes periodato, peróxido de hidrogênio, bromato de sódio e permanganato de potássio. (DIAS et al., 2007; ZHANG et al., 2007; WANG; WANG, 2003). No entanto, a utilização de agentes oxidantes químicos tem sido reduzida, pois pode gerar resíduos tóxicos de difícil tratamento, provocando problemas ambientais (KESSELMANS e BLEEKER, 1997).

Uma alternativa para a solução deste problema é a utilização do ozônio como agente oxidante. Em contraste aos outros agentes químicos o ozônio não gera resíduo quando é introduzido em um produto alimentício (CHIATTONE; TORRES; ZAMBIAZI, 2008).

As modificações físicas como o TTBU e químicas como a oxidação com ozônio são capazes de produzir uma variedade de amidos com numerosas propriedades que serão aplicáveis na indústria de alimentos. Vindo ao encontro dos novos desafios na modificação de amido, os quais envolvem processos que são seguros tanto para o consumidor, quanto para o meio ambiente (KAUR et al. 2012).

## **1.2 Objetivos gerais**

Verificar o efeito do tratamento térmico em baixa umidade nas propriedades físico-químicas, térmicas e viscoamilográficas em amido de arroz, mandioca e pinhão, bem como, da oxidação com ozônio em amido de mandioca.

### **1.3 Objetivos específicos**

1.3.1 Avaliar o efeito do tratamento térmico em baixa umidade simples e duplo em diferentes temperaturas nas propriedades físico-químicas, térmicas e viscoamilográficas de amido de arroz, mandioca e pinhão.

1.3.2 Estudar a influência de diferentes pH e temperaturas de reação nas propriedades físico-químicas, térmicas e viscoamilográficas de amido de mandioca oxidado com ozônio.

## **2 PROJETO DE PESQUISA**

### **2.1 Título**

Efeito do tratamento térmico de baixa umidade e da oxidação com ozônio nas propriedades físico-químicas, reológicas e térmicas de amido

### **2.2 Introdução**

O mercado de amido vem crescendo e se aperfeiçoando nos últimos anos, levando à busca de produtos com características específicas que atendam as exigências industriais (CEREDA; WOSIACKI, 1985).

O amido contribui para as propriedades de textura de muitos alimentos e é amplamente utilizada na indústria de alimentos como espessante, estabilizante, agente gelificante, agente de volume e agente de retenção de água (CASEY et al., 2000). Entretanto, a utilização de amidos nativos é limitada em função das condições de processamento, como temperatura e pH, que restringem sua aplicação em escala industrial.

A modificação do amido é utilizada para melhorar suas características funcionais e envolve a alteração das propriedades físicas e químicas do amido nativo, podendo ser utilizado em aplicações específicas (HERMANSSON; SVEGMARK, 1996). O amido pode ser modificado por processos físicos, químicos, enzimáticos, entre outros.

A modificação física é de grande interesse por se tratar de uma modificação que não utiliza produtos químicos e não deixa resíduos no alimento, além de não agredir o meio ambiente com toxicidade de efluentes industriais. A modificação física denominada tratamento térmico de baixa umidade (TTBU) promove a redução do poder de inchamento, do lixiviamento da amilose e aumento da estabilidade ao

aquecimento, as quais são propriedades desejáveis para o processamento de vários tipos de produtos alimentícios, entre eles a produção de massas alimentícias.

Entre as modificações químicas encontra-se o amido oxidado que é produzido pela reação do amido com uma quantidade específica de reagente oxidante sob temperatura e pH controlados (WURZBURG, 1986). Os principais efeitos desejados da oxidação são a redução da viscosidade e aumento da estabilidade da dispersão de amido. Amido oxidado tem sido aplicado em alimentos como revestimento em confeitos, emulsificante, substituinte da goma arábica e como condicionador de massa para pão (KUAKPETOON; WANG, 2006).

A oxidação do amido com hipoclorito é o método mais utilizado, também podem ser utilizados como reagentes periodato, peróxido de hidrogênio, bromato de sódio e permanganato de potássio. (ZHANG et al., 2007; WANG; WANG, 2003; DIAS et al., 2007). No entanto, a utilização de agentes oxidantes químicos tem sido condenada, pois pode gerar resíduos tóxicos de difícil tratamento, provocando problemas ambientais (KESSELMANS e BLEEKER, 1997b).

Uma alternativa para a solução deste problema é a utilização do ozônio como agente oxidante. Em contraste aos agentes químicos o ozônio não gera resíduo quando é introduzido em um produto alimentício (CHIATONE et al., 2008).

Os novos desafios na modificação de amido envolvem modificações que são seguras para o consumidor e também para o meio ambiente (KAUR et al.; 2012). As modificações físicas como o TTBU e químicas como a oxidação com ozônio, separadas ou associadas, são capazes de produzir uma variedade de amidos com numerosas propriedades que serão aplicáveis na indústria de alimentos e ainda assim, serem considerados como tecnologias limpas.

## **2.3 Problema**

A produção de amidos modificados a partir de tecnologias que geram grandes quantidades de resíduos e podem provocar danos à saúde do consumidor.

## **2.4 Hipótese**

Os tratamentos químicos como a oxidação com ozônio e físicos como o tratamento térmico de baixa umidade, afetam as propriedades do amido de diferentes maneiras.

## **2.5 Objetivos**

- Avaliar o efeito do tratamento térmico em baixa umidade simples e duplo em diferentes temperaturas nas propriedades físico-químicas, térmicas e viscoamilográficas de amido de arroz, mandioca e pinhão.
- Estudar a influência de diferentes pH e temperaturas de reação nas propriedades físico-químicas, térmicas e viscoamilográficas de amido de mandioca oxidado com ozônio.

## **2.6 Revisão bibliográfica**

### **2.6.1 Amido**

O amido é o produto final do processo fotossintético, sendo a principal reserva de carbono das plantas e constituindo-se também uma importante fonte energética para alimentação humana (SHANDU et al., 2004).

O amido armazenado nas células de frutos, sementes, raízes e tubérculos se encontra depositado na forma de grânulos, apresentando formas e dimensões

diversas. Estes grânulos são estruturas semicristalinas, compostos de macromoléculas lineares e ramificadas (CEREDA et al., 2001). Os componentes majoritários do amido são a amilose e a amilopectina, estes polímeros possuem a mesma estrutura básica, mas diferem em comprimento e grau de ramificação.

A amilose é uma molécula essencialmente linear composta por unidades de D-glicose com ligações alfa (1-4) com pequeno número de ramificações. Já a amilopectina é altamente ramificada e composta por unidades de D-glicose com ligações alfa (1-4) e 5 a 6% de ligações alfa (1-6) nos pontos de ramificação (SILVA et al., 2008).

O custo acessível faz do amido um ingrediente tradicionalmente utilizado pela indústria como melhorador das propriedades funcionais em sistemas alimentícios (CEREDA et al., 2001). Além disso, apresenta importante papel tecnológico em alimentos processados, podendo atuar como agente de enchimento em embutidos cárneos, como espessante na formação de géis, e estabilizante em suspensões e emulsões (SHANDU et al., 2004).

A formação de gel e pasta é um dos principais fatores que controla a textura e a qualidade dos alimentos contendo amido. Os grânulos de amido incham quando aquecidos em excesso de água, o que promove a gelatinização, processo pelo qual a estrutura interna do grânulo é quebrada e a totalidade do grânulo desintegra liberando os polissacarídeos dentro do meio circundante, processo acompanhado por uma variedade de mudanças (HOSENEY, 1991).

O amido na forma nativa tem uso restrito na indústria de alimentos devido a algumas propriedades indesejáveis, tais como: insolubilidade em água fria, instabilidade frente a ciclos de congelamento e descongelamento e tendência a retrogradação (SITOHY, et al., 2000). Géis de amido passam por mudanças

estruturais durante o armazenamento, a agregação e a recristalização das moléculas de amido podem levar a rigidez e a sinérese de suas pastas, com efeito prejudicial na textura e aceitabilidade de alimentos contendo amido. A retrogradação do amido ocorre quando as moléculas aproximam-se para reassociar-se em uma estrutura ordenada, esse processo prejudica o uso de amido em alimentos estocados por um longo período de tempo (SHANDU et al., 2004).

### **2.6.2 Amido modificado**

O progresso na compreensão do alto valor de amidos modificados quimicamente tem estimulado a produção industrial de amidos modificados com diferentes reagentes e fontes de amido. Alguns fatores como a composição do amido, concentração e tipo de reagente, bem como condições de reação podem afetar a reatividade do amido durante as modificações. A heterogeneidade do grânulo de amido também pode afetar o grau de modificação. As mudanças observadas nas propriedades físico-químicas, morfológicas, térmicas, reológicas e tecnológicas dos amidos após a modificação podem proporcionar uma base fundamental para a compreensão da eficiência do processo de modificação do amido em escala industrial (SINGH et al.; 2007).

A modificação do amido é geralmente obtida através de derivatização como esterificação, cross-linking e enxerto de amido, decomposição (hidrólise ácida ou enzimática e oxidação do amido) ou tratamento físico do amido usando aquecimento ou umidade (SINGH et al.; 2007). A modificação de espécies nativas de amidos altera profundamente suas propriedades de pasta, comportamento de gelatinização e retrogradação (CHOI, KERR, 2003).

### 2.6.2.1 Tratamento térmico em baixa umidade (TTBU)

O tratamento térmico de baixa umidade é uma modificação física que promove a alteração nas propriedades físico-químicas do amido, sem, no entanto, provocar mudanças na sua estrutura molecular (ADEBOWALE et al., 2005). O tratamento térmico de baixa umidade (TTBU) é definido como uma modificação física que envolve o tratamento dos grânulos a baixos níveis de umidade (<35%), durante um certo período de tempo (15min – 16h) e a temperaturas (84 °C – 120 °C) acima da temperatura de transição vítrea mas abaixo da temperatura de gelatinização. O TTBU permite o controle da mobilidade molecular à altas temperaturas pela limitação da quantidade de água (CHUNG et al., 2009).

O TTBU promove alterações no padrão de difração de raio-X, na cristalinidade, nas interações entre as cadeias, no intumescimento dos grânulos, lixiviação da amilose, parâmetros de gelatinização, viscosidade, retrogradação e na suscetibilidade à hidrólise enzimática e ácida (HOOVER, 2010). O tratamento geralmente proporciona aumento na faixa de temperatura de gelatinização (HOOVER, MANUEL, 1996), redução na viscosidade e maior estabilidade de pasta. Essa modificação promove a interação das cadeias poliméricas, através do rompimento da estrutura cristalina e dissociação das estruturas de duplas hélices na região amorfa e posterior rearranjo dos cristais rompidos durante o tratamento (GUNARATNE, HOOVER, 2002).

O tratamento térmico de baixa umidade pode causar modificações no padrão de difração de raio-X dos amidos, geralmente amidos de tubérculos apresentaram alterações no padrão de raio-X, enquanto amidos de cereais e leguminosas permanecem inalterados. Estas alterações no padrão de raio-X podem ser atribuídas

a vaporização de moléculas de água da cadeia central, resultando na movimentação dos pares de duplas hélices (HOOVER, 2010).

O anelamento também é uma modificação física onde o amido é incubado em excesso de água (<65% v/v) ou em quantidade intermediária (<40-55% v/v) durante determinado período, a uma temperatura abaixo da temperatura de gelatinização, mas acima da temperatura de transição vítrea (TESTER, DEBON, 2000).

Os efeitos do tratamento hidrotérmico simples ou duplo, utilizando tanto o tratamento térmico de baixa umidade seguido de anelamento, quanto anelamento seguido de tratamento térmico de baixa umidade, na estrutura molecular e nas propriedades físico-químicas de amido já foram relatados (CHUNG et al., 2009; CHUNG et al., 2010). Estes estudos demonstraram que essas propriedades podem ser modificadas em diferentes graus pelo tratamento hidrotérmico e que a modificação mais pronunciada ocorreu quando foi aplicado o TTBU, ou quando o anelamento era precedido do TTBU.

#### **2.6.2.2 Oxidação**

Amido oxidado é amplamente utilizado em muitas indústrias, sobretudo em aplicações onde é necessária a formação de filme e propriedades de adesão. Amido oxidado normalmente é produzido pela reação do amido com um agente oxidante sob temperatura e pH controlados. Durante o processo de oxidação, grupos hidroxila das moléculas de amido são oxidados a grupos carbonilas e carboxilas, contribuindo para a melhoria da estabilidade de pasta de amido. O número de grupos carboxilas e carbonilas em relação ao amido oxidado indica o nível de oxidação, a oxidação ocorre principalmente nos grupos hidroxila nas posições C2, C3 e C6 em uma unidade de D-glicopiranosil (KUAKPETOON; WANG, 2001). A reação também

provoca a degradação das moléculas de amido, resultando na redução da viscosidade no amido modificado (WURZBURG, 1986).

Vários agentes oxidantes são aplicados na oxidação de amido incluindo o hipoclorito de sódio, periodato, permanganato, peróxido de hidrogênio e persulfato de amônia. Entre eles o hipoclorito de sódio é o método mais comum para a produção de amido oxidado em escala industrial, é um oxidante eficiente, mas pode levar a formação de substâncias tóxicas (KUAKPETOON; WANG, 2006).

A oxidação provoca várias alterações na estrutura molecular do amido resultando em amidos modificados com características diferentes. A extensão das mudanças na estrutura e propriedades físico-químicas de amido oxidado depende principalmente da origem botânica do amido nativo, o tipo de agente oxidante e as condições de reação. Amidos de tubérculos são considerados mais prontamente oxidados que os de cereais (KUAKPETOON; WANG, 2001).

Os principais efeitos desejados da oxidação são a redução da viscosidade e melhoria da estabilidade de dispersões de amido (FORSSELL et al., 1995). Han (2002) verificou a redução da capacidade de formação de gel e uma maior estabilidade com o aumento do grau de oxidação de amido de milho. Assim como, a oxidação provocou uma redução no pico de viscosidade da pasta de amido, resultando em menor retrogradação da pasta durante a refrigeração (HAN; AHN, 2002).

### **2.6.3 Ozônio**

A composição química do ozônio, caracterizada pela forma triatômica do oxigênio, foi estabelecida em 1872. Os três átomos de oxigênio da molécula do ozônio estão arranjados em ângulo obtuso, onde o oxigênio central é ligado a dois

átomos de oxigênio equidistantes. O ozônio é cerca de 50% mais denso que o oxigênio, apresenta-se como um gás incolor e de odor pungente, sua decomposição ocorre rapidamente, sendo uma reação explosiva quando em temperaturas acima de 100°C, ou ambiental, na presença de catalisadores (KHADRE et al.; 2001). Diferentemente do oxigênio que respiramos, o ozônio é instável e muito reativo. Assim, para sua utilização comercial, o ozônio deve ser produzido no local, pois, devido a sua instabilidade, não é possível armazená-lo (GUZEL-SEYDIM et al., 2004).

Na formação do ozônio, o oxigênio molecular é dissociado e o oxigênio livre resultante reage com outro oxigênio diatômico para formar a molécula triatômica de ozônio. Os principais métodos para a síntese do ozônio consistem na exposição do  $O_2$  à luz ultravioleta a 185nm e pela descarga eletroquímica (KHADRE et al.; 2001).. Na síntese de ozônio pelo método da luz ultravioleta, os átomos de oxigênio formados na fotodissociação do  $O_2$  pela baixa radiação ultravioleta reagem com o  $O_2$  para formar a molécula de ozônio. O método de descarga eletroquímica, conhecido como efeito corona, é o mais utilizado, pois gera uma quantidade maior de ozônio com menor custo. No efeito corona, o ozônio é gerado quando uma corrente alternada de alta voltagem é descarregada na presença de oxigênio (ALMEIDA et al., 2004).

O ozônio já vem sendo utilizado na manipulação e no processamento de alimentos de origem vegetal e animal com garantia na higiene, cor, odor e aspecto visual, sem deixar resíduos que possam provocar reações indesejáveis. O ozônio pode ser utilizado na forma gasosa em câmaras frigoríficas, silos e depósitos de alimentos, protegendo e conservando cereais, frutas, hortaliças, carnes e laticínios (NAITO; TAKAHARA, 2006). Como a maioria das perdas pós-colheita e as perdas

decorrentes da manipulação excessiva de alimentos ocorrem por ação de bactérias, fungos e infestações por insetos, a injeção direta de gás ozônio em depósitos mantém o ambiente limpo e esterilizado, mesmo quando há altos índices de calor e umidade, o que assegura maior tempo de armazenamento e vida útil dos alimentos (WU et al., 2007).

Por ser volátil, o gás ozônio pode afetar o sistema respiratório e causar sintomas de toxicidade, como dor de cabeça, tontura, sensação de queimação na região dos olhos, irritação da garganta e tosse. Em baixas concentrações, o ozônio não provoca sinais de toxicidade, mas em altas concentrações pode ser fatal aos humanos. Os níveis máximos de exposição ao ozônio, segundo a Associação Americana de Higiene Industrial (AIHA) e a Administração de Saúde e Segurança Ocupacional (OSHA), são 0,1ppm por 8 horas. No entanto, um indivíduo pode detectar o cheiro característico do ozônio em concentrações de 0,01 a 0,05ppm (GUZEL-SEYDIM et al., 2004).

A multifuncionalidade do ozônio faz dele um agente promissor não só na indústria alimentícia como também em diversas outras atividades, sobre as quais muitos estudos vêm sendo desenvolvidos.

### **2.6.3.1 Aplicação de ozônio na modificação de amido**

O método convencional para oxidação de amido utiliza hipoclorito como agente oxidante, porém este método apresenta a desvantagem de formar grande quantidade de sais, o que representa um problema para o tratamento dos resíduos do processo (KESSELMANS e BLEEKER, 1997a). Ozônio é conhecido como um poderoso agente oxidante, portanto o tratamento com ozônio pode ser uma boa

alternativa aos tratamentos com reagentes químicos, pois não deixa resíduos quando utilizado em um produto alimentício (AN; KING, 2009).

A oxidação de amidos utilizando ozônio como agente oxidante já é objeto de estudo de alguns artigos, assim como várias patentes já foram registradas (KESSELMANS e BLEEKER, 1997a; KESSELMANS e BLEEKER, 1997b; KESSELMANS e BLEEKER, 1997c).

Um dos primeiros artigos que relatam a utilização de ozônio na modificação de amido foi publicado em 1964 no *Journal of Applied Polymer Science* e desenvolvido por C. D. Szymasni que descreveu um método de oxidação de amido de milho com ozônio.

Segundo Kesselmans e Bleeker (1997a), a direção da formação de grupos carbonila e carboxila durante a oxidação de polissacarídeos com ozônio pode ser controlada por alguns fatores, dentre os mais importantes encontra-se o pH. Os mesmos autores investigaram a oxidação de diferentes fontes de amido, obtendo os melhores resultados em termos de formação de carboxila e carbonila, com o amido de mandioca.

Chan et al. (2009) estudaram os efeitos do gás ozônio nas propriedades físico-químicas e funcionais de amido de milho, sagu e mandioca. Os autores verificaram que o gás ozônio foi eficiente na oxidação dos três tipos de amidos estudados, mas o mecanismo de oxidação parece diferir da oxidação química, a oxidação com ozônio introduz mais grupos carbonilas que grupos carboxilas nos grânulos de amido.

An e King (2009) investigaram os efeitos da oxidação com ozônio nas propriedades de pasta de amido de arroz, demonstrando que o ozônio aumenta o poder de inchamento do grânulo de amido, mas diminui a tendência a retrogradação

e as propriedades de pasta durante o resfriamento, resultando em menor estabilidade do amido ao cozimento.

Sandhu et al. (2012) verificaram aumento dos níveis de grupos carboxilas e redução do conteúdo total de carboidrato em frações de amilopectinas de amido de trigo submetido a oxidação com ozônio.

## **2.7 Material e métodos**

O experimento será realizado no Laboratório de Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos e no Laboratório de Frutas e Hortaliças do Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial – FAEM - UFPel.

### **2.7.1 Material**

Serão utilizados grãos de arroz do cultivar IRGA 417, cedidos pelo Instituto Rio-Grandense do Arroz (IRGA), sementes de pinhão (*Araucaria angustifolia* Bert O. Ktze) e amido de mandioca adquiridos no comércio local da cidade de Pelotas, Brasil. Todos os reagentes utilizados serão de grau analítico.

### **2.7.2 Métodos**

#### **2.7.2.1 Delineamento experimental**

O trabalho será composto por 2 experimentos:

- Experimento 1 se refere ao tratamento térmico de baixa umidade do amido de mandioca, com diferentes temperaturas e com tratamento simples e intermitente em amidos de arroz, mandioca e pinhão.

- Experimento 2 será realizada a oxidação com ozônio do amido de mandioca em diferentes pHs e temperaturas de reação.

### **2.7.2.2 Extração de amido de arroz**

Os grãos de arroz serão descascados, polidos em engenho de provas (model PAZ1-DTA, Zaccaria, Limeira, Brasil) e moídos em moinho (Model 3100, Perten Instruments, Hägersten, Sweden) para a obtenção da farinha de arroz. A extração de amido será baseada no método descrito por Wang e Wang (2004), com algumas modificações. A farinha de arroz será adicionada de solução de NaOH 0,1% na proporção de 1:2 (p/v) e deixada em repouso durante 18 horas à temperatura ambiente ( $25^{\circ}\text{C} \pm 2$ ). Após a dispersão, será submetida a agitação vigorosa em blender durante dois minutos. O material resultante será passado por peneira de 63  $\mu\text{m}$  e centrifugado a 1200 g durante cinco minutos à temperatura ambiente ( $25^{\circ}\text{C} \pm 2$ ). O sobrenadante será descartado e o precipitado ressuspensado em solução de NaOH 0,1%, sendo centrifugado novamente, em operação realizada duas vezes. O amido extraído será disperso com água destilada e neutralizado com HCl 1M até pH 6,5 e centrifugado. O material sedimentado será ressuspensado em água destilada e centrifugado, em operação repetida duas vezes. O amido resultante será seco em estufa com circulação de ar a  $40^{\circ}\text{C}$  até  $11\% \pm 0,5$  de umidade.

### **2.7.2.3 Extração de amido de pinhão**

A extração do amido será baseada no método descritos por Bello-Pérez et al. (2006) com algumas modificações. As sementes de pinhão serão descascadas e embebidas em água destilada na proporção de 1:2 (p/v) e trituradas em um blender por 5 min. O material obtido será filtrado em tecido de algodão e em peneira com abertura de 200 mesh, respectivamente. O material retido na peneira será ressuspensado em água, sendo este processo repetido cinco vezes. Após será

realizada uma etapa de decantação por 5 horas. O amido será seco em estufa à 40°C até umidade de 11% e submetida à moagem em moinho (Model 3100, Perten Instruments, Hägersten, Sweden).

#### **2.7.2.4 Modificações físicas e químicas**

##### **2.7.2.4.1 Tratamento térmico de baixa umidade**

O tratamento térmico em baixa umidade (TTBU) dos amidos será realizada segundo método descrito por Horndok e Noomhorm (2007). O amido de mandioca será condicionada em 22% de umidade para posterior tratamento térmico. A água necessária para atingir a umidade desejada do amido será adicionada aos poucos com auxílio de uma bureta, ocorrendo a mistura em batedeira planetária (Kitchen Aid, ARNO) durante 15 minutos, com velocidade baixa. Após a mistura, o amido será colocado em recipientes de vidro hermeticamente fechado e armazenados a 4°C por um dia para uniformização da umidade. As amostras serão autoclavadas a 100°C ou a 120°C durante duas horas nos tratamentos denominados simples (TTBU 100°C ou 120°C). Nos tratamentos denominados intermitentes as amostras serão autoclavadas a 100°C ou 120°C por uma hora, deixados em repouso dentro dos recipientes de vidro por 24 horas e novamente autoclavadas a 100°C ou a 120°C por mais uma hora (TTBU-TTBU 100°C ou 120°C). As amostras serão posteriormente secas em estufa com circulação de ar a 40°C até aproximadamente 11% de umidade, após serão moídas e armazenadas em recipientes herméticos para posterior avaliação.

Tabela 1. Delineamento experimental para tratamento térmico em baixa umidade do amido.

Tratamentos	Variáveis independentes		Variáveis dependentes
	Temperatura	Tratamento	
1		Nativo	Difração de Raio – X
2	100	Simple	Solubilidade
3	100	Intermitente	Poder de inchamento
4	120	Simple	Propriedades de pasta
5	120	Intermitente	Textura do gel
.			Calorimetria diferencial
.			de varredura
.			Estatística

#### 2.7.2.4.2 Oxidação de amido de mandioca com ozônio

O amido será tratado com ozônio em um reator tipo bola de vidro com quatro entradas, com capacidade de 2.000 mL colocado dentro de um banho com controle de temperatura e envolto por água até a metade de sua parede. Será acoplado ao sistema um agitador de haste para manter o amido sobre agitação. A este reator será conectado um gerador de ozônio tipo corona. O ozônio será gerado pelas células do gerador corona no qual oxigênio diatômico será fluído através de um campo elétrico de alta voltagem produzido entre superfícies condutivas e dielétricas. Toda a reação de oxidação será realizada dentro da capela. A concentração de gás  $O_2$  gerada será de 13 mg/L, este valor será assumido como a concentração de  $O_3$  que chega até o reator tipo bolha.

Será acoplado ao reator tipo bolha um termômetro de mercúrio, um potenciômetro digital com compensador de temperatura e buretas para aplicação dos

reagentes para o controle da reação. O amido 200g (b.s), será disperso em 300 mL de água destilada, aquecido ou resfriado dependendo da temperatura de reação e adicionado o oxidante com controle simultâneo do pH e temperatura. Quando necessário para a manutenção do pH da reação será realizada a aplicação das soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio .

Após decorrido 60 minutos de reação as amostras serão retiradas do reator e realizada a lavagem com água destilada para a retirada de resíduos de reagentes. A seguir, o amido será seco em estufa a temperatura de  $40^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  até atingir aproximadamente 11% de umidade.

Tabela 2. Delineamento experimental para oxidação do amido de mandioca com ozônio

Tratamentos	Variáveis independentes		Variáveis dependentes
	Temperatura	pH	
1		Nativo	Difração de Raio - X
2	15	3,5	Solubilidade
3	15	6,5	Poder de inchamento
4	15	9,5	Propriedades de pasta
5	25	3,5	Textura do gel
6	25	6,5	Calorimetria diferencial
7	25	9,5	de varredura
8	35	3,5	Propriedade de expansão
9	35	6,5	Estatística
10	35	9,5	

#### 2.7.2.5 Determinações analíticas

As determinações serão realizadas nos amidos de mandioca com TTBU, oxidados com ozônio e submetidos à modificação associada, conforme

delineamento experimental e no amido de mandioca nativo (controle), com a finalidade de se obter parâmetros de comparação.

**2.7.2.5.1 Umidade:** determinada conforme AOAC (1997), método n° 935.29.

**2.7.2.5.2 Teor de carbonila e carboxila:** realizada segundo o método descrito por Smith (1967). O teor de carbonila é expresso em quantidade de grupos carbonilas por 100 unidades de glicose (CO/100GU). O teor de carboxila será expresso em quantidade de grupos carboxila em relação a 100 unidades de glicose (COOH/100GU).

**2.7.2.5.3 Determinações viscoamilográficas:** serão determinadas com o analisador rápido de viscosidade (RVA – Rapid Visco Analyser), usando programa Thermocline for Windows versão 1.10.

**2.7.2.5.4 Solubilidade do amido:** determinada segundo método descrito por Leach et al. (1959) e expressa em porcentagem em peso.

**2.7.2.5.5 Poder de inchamento:** determinado segundo método descrito por Leach et al. (1959) e expresso em vezes de ganho de peso em relação a massa de amostra inicial de amido.

**2.7.2.5.6 Textura de gel:** através de Texturômetro (Texture Analyser TA.XTplus, Stable Micro Systems) segundo metodologia citada por Yoenyongbuddhagal e Noohorn (2002).

**2.7.2.5.7 Difração de raio X:** segundo método descrito por Plata - Olviedo (1991)

**2.7.2.5.8 Calorimetria diferencial de varredura (DSC):** segundo método descrito por Krueger et al (1987).

**2.7.2.5.9 Propriedade de expansão:** avaliada indiretamente através do teste do biscoito, seguindo basicamente a metodologia descrita por Cereda (1983).

**2.7.2.5.10 Análise estatística:** As análises serão realizadas em triplicata. Os resultados serão submetidos à análise de variância (ANOVA) e as médias comparadas pelo teste de Tukey com nível de 5% de significância.

## **2.8 Referências bibliográficas**

ADEBOWALE, K. O.; OLU-OWOLABI, B. I.; OLAYINKA, O. O.; LAWAL, O. S. Effect of heat–moisture treatment and annealing on physicochemical properties of red sorghum starch. **African Journal of Biotechnology**, 4, 928-933, 2005.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**. v. 27, p. 818 - 824, 2004.

AN, H. J.; KING, J. M. Using ozonation and amino acids to change pasting of rice starch. **Journal of Food Science**. v. 74, p. 278 – 283, 2009.

**AOAC** – OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF THE ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. 16<sup>th</sup> ed., Washington, DC, 1997.

BADER, H.; HOINE, J. Determination of ozone in water by the indigo method. A submitted standard method, ozone. **Sci. Eng.**, v. 169, n. 4, 1982.

CASEY, J. S.; KAVAKLI, H.; OKITA, T., W. Engineering starch for increased quantity and quality. **Trends in Plant Science**. v. 5, 291 – 298, 2000.

CEREDA, M. P. Padronização para ensaios de qualidade da fécula de mandioca fermentada (polvilho azedo). I. Formulação e preparo de biscoito. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.17, n. 3, p.287-295; 1983.

CEREDA, M. P.; LANDI, C. M. **Propriedades gerais do amido**. São Paulo: Fundação Cargill, v. 1, 221p., 2001. (Série: Culturas de tuberosas amiláceas Latino-americanas).

CEREDA, M. P.; WOSIACKI, G. Characterization of Pinhão Starch. Part I. Extraction and Properties of the Starch Granules. **Starch/Stärke**. v. 37, p. 224-227, 1985.

CHAN, H. T.; BHAT, R.; KARIM, A. A. Physicochemical and functional properties of ozone-oxidized starch. **J. Agric. Food Chem.** v. 57, p. 5965 – 5970, 2009.

CHIATTONE, P. V.; TORRES, L. M.; ZAMBIAZI, R. C. Aplicação do ozônio na indústria de alimentos. **Alim. Nutr. Araraquara**. v. 19, 341 – 349, 2008.

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

CHUNG, H. J., LIU, Q., HOOVER, R., Effect of single and dual hydrothermal treatments on the crystalline structure, thermal properties, and nutritional fractions of pea, lentil, and navy bean starches. **Food Research International**, 43, 501–508, 2010.

CHUNG, H. J., LIU Q.; HOOVER, R. The impact of single and dual hydrothermal modifications on the molecular structure and physicochemical properties of normal corn starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, 44,203–210, 2009.

DIAS, A. R. G.; ELIAS, M. C.; OLIVEIRA, M.; HELBIG, E. Oxidação dos amidos de mandioca e de milho comum fermentados: desenvolvimento da propriedade de expansão. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 27, p. 794 - 799, 2007.

ELIASSON, A. C.; GUDMUNDSSON, M. Starch: physicochemical and functional aspects. **Carbohydrates in Foods**. Ed: Marcel Dekker. p. 431 – 503, 1996.

FORSSELL, P.; HAMUNEN, A.; AUTIO, K.; SUORTTI, T.; POUTANEN, K. Hypochlorite oxidation of barley and potato starch. **Starch/Starke**. v. 47, p. 371–377, 1995.

FRANCO, C. M. L.; CIACCO, C. F. Factors that affect the enzymatic degradation of natural starch granules. Effect of size of the granules. **Starch/Stärke**, v. 44, n. 11, p. 422-426, 1992.

GOÑI, I.; GARCÍA-DIZ, E.; MAÑAS, E.; SAURA-CALIXTO, F. Analysis of resistant starch: a method for foods and food products. **Food Chemistry**, v.56, p.445-449, 1996.

GUNARATNE, A.; HOOVER, R. Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches. **Carbohydrate Polymers**, 49, 425-437, 2002.

HAN, J. S. Changes of dynamic viscoelastic properties of oxidized cornstarch suspensions during heating and cooling. **Food Sci Biotechnol**. v. 11, p. 231– 237, 2002.

HAN, J. S.; AHN, S. Y. Physicochemical properties of cornstarch oxidized with sodium hypochlorite. **J Korean Soc Food Sci Nutr**. v. 31, p. 189–195, 2002.

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

HOOVER, R. The Impact of Heat-Moisture Treatment on Molecular Structures and Properties of Starches Isolated from Different Botanical Sources. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, 50, 835 - 847, 2010.

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

HOSENEY, R. C. **Principles of cereal science and technology**. Ed: Acribia S. A., 1991, 321p.

IBANOGLU, S. Wheat washing with ozonated water: effects on selected flour properties. **Int. J. Food Sci. Technol.**, v. 37, p. 579-584, 2002.

JULIANO, B. O. A simplified assay for milled-rice amylose. **Cereal Science Today**, 16, 334-336, 1971.

KAUR, B.; ARIFFIN, F.; BHAT, R.; KARIM, A. Progress in starch modification in the last decade. **Food Hydrocolloids**, 26, 398-404, 2012

KHADRE, M. A.; YOUSEF, A. E; KIM, J.-G. Microbiological aspects of ozone applications in food: a review. **J. Food Sci.**, v.66, n.9, p. 1241-1252, 2001.

KUAKPETOON, D.; WANG, Y. J. Characterization of different starches oxidized by hypochlorite. **Starch/Stärke**. v. 53, p. 211 – 218, 2001.

KUAKPETOON, D.; WANG, Y. J. Structural characteristics and physicochemical properties of oxidized corn starches varying in amylose content. **Carbohydr. Res.** v. 341, p. 1896 – 1915, 2006.

KESSELMANS, R. P.W.; BLEEKER, I. P. Catalyst – free ozone oxidation of starch. **World Intellectual Property Organization**, WO/1997/035890, 1997 a.

KESSELMANS, R. P.W.; BLEEKER, I. P. Method for oxidizing dry starch using ozone. **World Intellectual Property Organization**, WO/1997/032902, 1997b.

KESSELMANS, R. P. W.; BLEEKER, I. P. Method for oxidizing polysaccharides using ozone in the presence of a halogenide-containing catalyst. **World Intellectual Property Organization** WO/1997/032903, 1997c.

KRUEGER, B. R.; KNUTSON, C. A.; INGLETT, G. E.; WALKER, C. E. A differential scanning calorimetry study on the effect of annealing on gelatinization behavior of corn starch. **J. Food Sci.** v. 52, p. 715 - 718, 1987.

LEACH, H. W.; McCOWEN, L. D.; SCHOCH, T. J. Structure of the starch granule. I. Swelling and solubility patterns of various starches. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v. 36, n. 6, p. 534-544, 1959.

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

NAITO, S.; TAKAHARA, H. Ozone contribution in Food Industry in Japan. **Ozone: Science & Engineering**. v. 28, p. 425 – 429, 2006.

NEWPORT CIENTIFIC. **Operation manual for series 3: Rapid visco analyser using Termocline for Windows**. Warriewood, june, 1995. 92p. (manual do fabricante)

PLATA – OLVIDO, M. S. V. Secagem do amido fermentado de mandioca: modificação química relacionada com a propriedade de expansão e características físico – químicas. Campinas, 1998. 114p. **Tese** (Doutor em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

SAHLE-DEMESSIE, E.; DEVULAPELLI, V. G. Vapor phase oxidation of dimethyl sulfide with ozone over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst. **Appl. Catal.** v. 84, p. 408 – 419, 2008.

SANDHU, H. P. S.; MANTHEY, F. A.; SIMSEK, S. Ozone gas affects physical and chemical properties of wheat (*Triticum aestivum* L.) starch. **Carbohydrate Polymers**, 87, 1261-1268, 2012.

SANDHU, K. S.; SINGH, N.; KAUR, N. Characteristics of the different corn types and their grain fractions: physicochemical thermal, morphological and rheological properties of starches. **Journal of Food Engineering**. v. 64, p. 119 – 127, 2004.

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**. v. 28, p. 66 – 77, 2008.

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.

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

SMITH, R. J. Characterization and analysis of starchs. In: WHISTLER, R. L.; PACHALL, U.F. **Starch: chemistry and technology**. New York: Ademic Press, v.2: Characterization and analysis of starches, p. 620 – 625, 1967.

TESTER, R.F.; DEBON, S.J.J.; SOMMERVILLE, M.D. Annealing of maize starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 42, n. 3, p. 287-299, 2000.

WU, J.; LUAN, T.; LAN, C.; LO, W. H.; CHAN, G. Y. S. Removal of Residual Pesticides on Vegetable Using Ozonated Water. **Food Control**. v. 18, p. 466 – 472, 2007.

WURZBURG, O. B. **Converted starches**. In Modified Starches: Properties and Uses; Wurzburg, O. B., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1986.

YOENYONGBUDDHAGAL, S.; NOOHORM, A. Effect of physicochemical properties of high-amylose Thai rice flours on vermicelli quality. **Cereal Chemistry**, v. 79, n. 4, p. 481–485, 2002

[ZAVAREZE, E.](#) ; [STORCK, C. R.](#) ; [PEREIRA, J. M.](#); [GULARTE, M. A.](#); DIAS, A. R. G. Elaboração de pão de queijo com substituição do amido de mandioca por amido de

batata-doce (*Ipomoea batatas*) submetido a diferentes processos de secagem. **Brazilian Journal of Food Technology** (ITAL) v. 12, p. 68-76, 2009.

ZHANG, S. D.; ZHANG, Y. R.; ZHU, J.; WANG, X. L.; YANG, K. K.; WANG, Y. Z. Modified corn starches with improved comprehensive properties for preparing thermoplastics. **Starch/Stärke**, v. 59, 598, 2007.

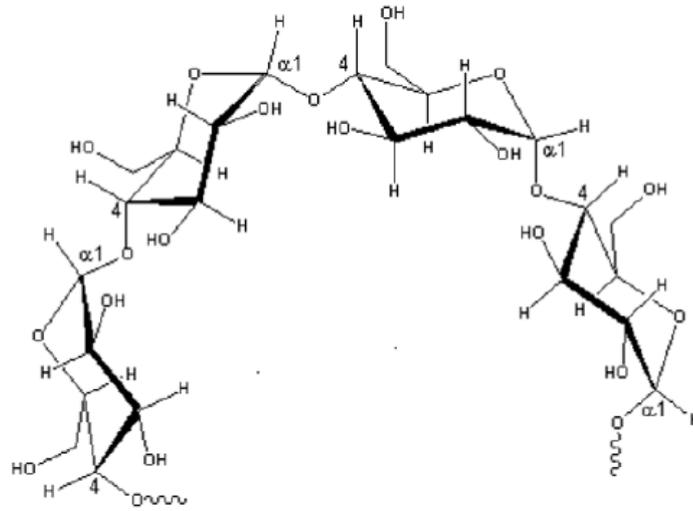
### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Amido

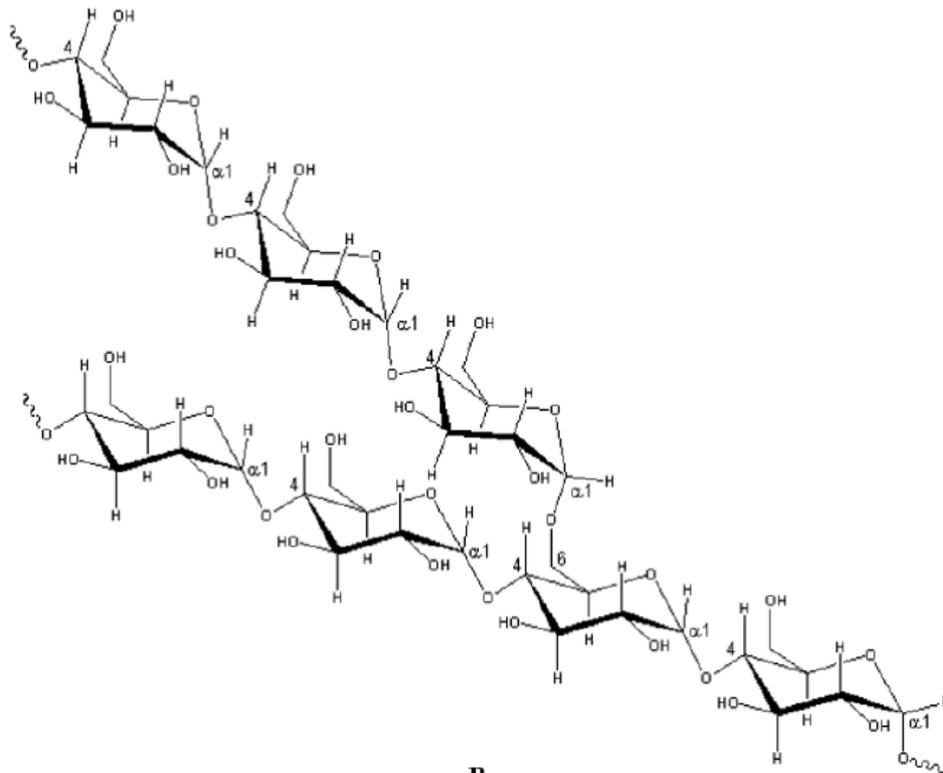
O amido é o produto final do processo fotossintético, sendo a principal reserva de carbono das plantas e constituindo-se também uma importante fonte energética para alimentação humana (SHANDU; SINGH; KAUR, 2004).

O amido armazenado nas células de frutos, sementes, raízes e tubérculos se encontra depositado na forma de grânulos, apresentando formas e dimensões diversas. Estes grânulos são estruturas semicristalinas, compostos de macromoléculas lineares e ramificadas (CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2001). Os componentes majoritários do amido são a amilose e a amilopectina, estes polímeros possuem a mesma estrutura básica, mas diferem em comprimento e grau de ramificação.

A amilose é uma molécula essencialmente linear composta por unidades de D-glicose com ligações  $\alpha$ - (1,4) com pequeno número de ramificações (Figura 1A). O peso molecular é da ordem de 250.000 Daltons (1500 unidades de glicose), mas varia muito entre as espécies de plantas e dentro da mesma espécie, dependendo do grau de maturação. Moléculas de amilose de cereais são geralmente menores do que aquelas de outras origens como tubérculos e leguminosas (SMITH, 2001).



A



B

Figura 1. A) Estrutura da amilose [polímero linear composto por D-glicoses unidas em  $\alpha$ -(1-4)]. B) Estrutura da amilopectina [polímero ramificado composto por D-glicoses unidas em  $\alpha$ -(1-4) e  $\alpha$ -(1-6)].

Fonte: LAJOLO; MENEZES, 2006.

A amilose apresenta-se na forma helicoidal, no interior da hélice encontram-se os átomos de hidrogênio, enquanto que no exterior estão situados os grupos hidroxilas (BULÉON et al., 1998). Segundo Matsuguma (2006), a presença de átomos de hidrogênio no interior da hélice torna-a hidrofóbica e permite que a amilose forme complexos de inclusão helicoidal com ácidos graxos livres, componentes glicéridos dos ácidos graxos, alguns alcoóis e iodo. Os complexos de amilose com lipídeos e emulsificantes de alimentos como mono e diglicéridos podem alterar a temperatura de gelatinização do amido, a textura e o perfil de viscosidade da pasta resultante, e limitando a retrogradação.

A amilopectina é uma macromolécula altamente ramificada e composta por unidades de D-glicose com ligações  $\alpha$  - (1,4) e 5 a 6% de ligações  $\alpha$  - (1,6) nos pontos de ramificação (SILVA et al., 2008). O peso molecular da amilopectina varia entre 50 e 500 x 10<sup>6</sup> Daltons (VANDEPUTTE; DELCOUR, 2004).

A molécula de amilopectina consiste de uma cadeia principal C, que carrega o grupo redutor da molécula, e numerosas cadeias ramificadas denominadas cadeias A e B. Na Figura 2A observa-se a estrutura da amilopectina como um esqueleto e suas ramificações. As cadeias A são conectadas a outras cadeias através de ligações  $\alpha$ -(1,6), mas não carregam ramificações. As cadeias B são conectadas a outras cadeias também via ligação  $\alpha$ -(1,6), e possuem uma ou mais cadeias A ou B, conectadas através de ligações  $\alpha$ -(1,6). As cadeias de amilopectina estão radialmente arranjadas dentro do grânulo com seus terminais não redutores em direção à superfície, e estas são organizadas alternando áreas cristalinas (em forma de dupla-hélice) e amorfas (região com pontos de ramificações) com periodicidade de 9 nm (CEREDA, 2001).

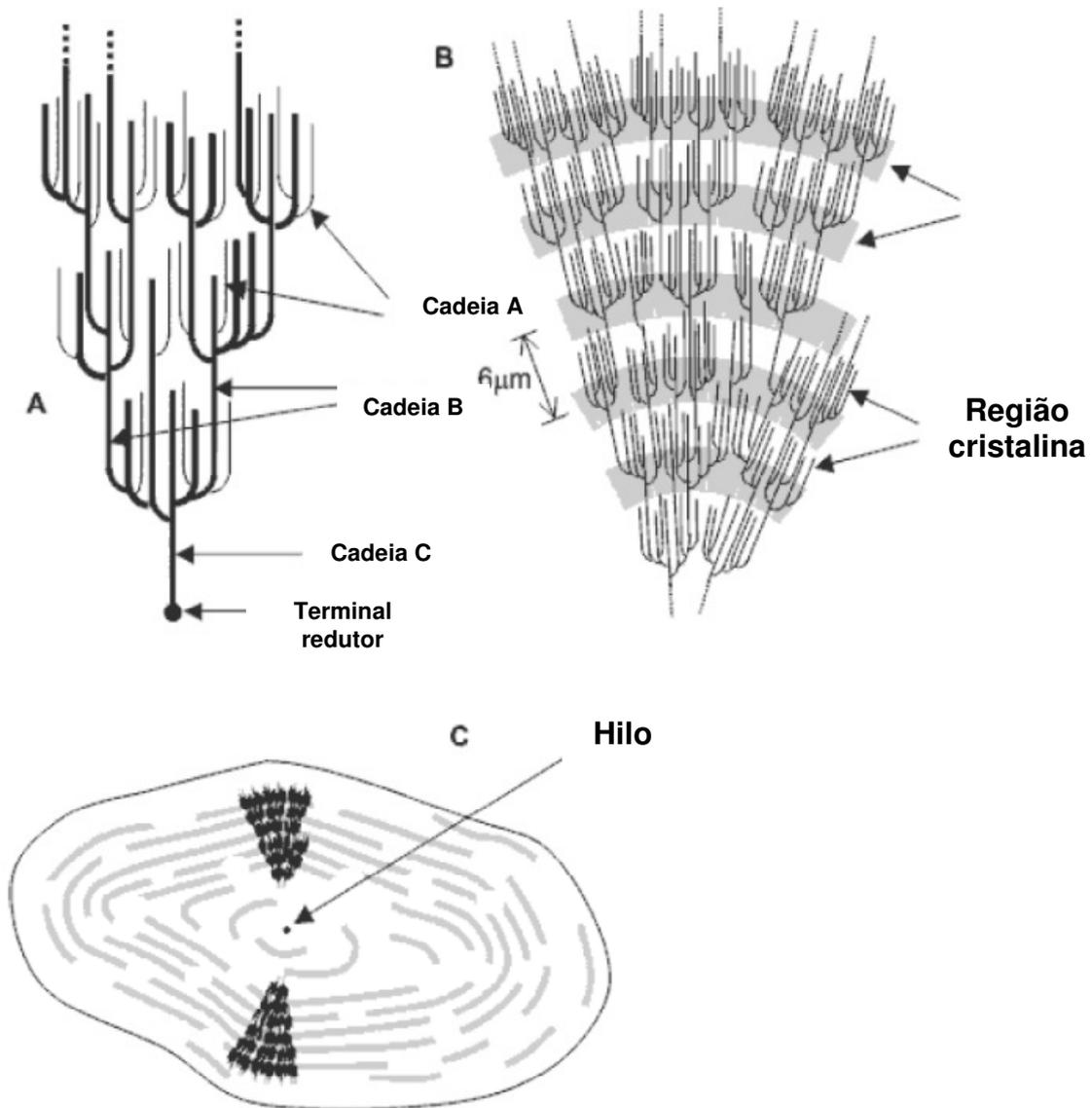


Figura 2. A) Classificação das cadeias da amilopectina em tipo A, B e C. B) Estrutura da amilopectina formando as regiões amorfas e cristalinas no grânulo de amido. C) Modelo da estrutura interna do grânulo de amido com a visualização dos anéis de crescimento e centro ou hilo.

Fonte: PARKER; RING, 2001.

O grau de ligações por pontes de hidrogênio entre amilose e amilopectina e amilopectina consigo mesma é responsável pela heterogeneidade estrutural do grânulo de amido, formando as regiões cristalinas e amorfas (Figura 2B) do grânulo de amido. Quando estas ligações são fortes, numerosas, e regulares, as cadeias se

associam como redes cristalinas. Enquanto que, nas áreas amorfas, as ligações de hidrogênio são mais fracas, e essa parte do grânulo se distingue facilmente das zonas cristalinas (LIU, 2005). A zona amorfa dos grânulos de amido é considerada a região menos densa, mais suscetível aos ataques enzimáticos e absorve mais água em temperaturas abaixo da temperatura de gelatinização, enquanto as áreas cristalinas do amido são as que mantêm a estrutura do grânulo, controlam o seu comportamento na presença de água e os tornam mais ou menos resistentes aos ataques químicos e enzimáticos, pois apresentam mais carbonos por unidade redutora (BILIADERIS, 1991).

Os grânulos de amido apresentam um hilo, que constitui o centro de nucleação, ao redor do qual se desenvolve o grânulo, o qual possui um arranjo na direção radial (Figura 2C). O hilo pode estar no centro do grânulo ou deslocado lateralmente. Essas moléculas formam pontes de hidrogênio, e estão associadas paralelamente ao aparecimento de regiões cristalinas (GALLANT; BOUCHET; BALDWIN, 1997). Esse arranjo torna os grânulos birrefringentes quando observados sob luz polarizada, apresentando uma cruz de polarização denominada Cruz de Malta (CEREDA, 2001).

A estrutura cristalina do amido é caracterizada de acordo com o perfil do difratograma manifestado por difração de raio-X, apresentando três diferentes tipos de estrutura cristalina, denominados padrão A, B e C (PARKER; RING, 2001). O padrão A é característico de amido de cereais, o padrão B de amido de tubérculos, de frutas, de milho com alto teor de amilose e dos amidos retrogradados. O padrão C, considerado como a mistura dos tipos A e B, é característico de amido de leguminosas (BILIADERIS, 1991). A verificação da estrutura cristalina é realizada pela análise dos ângulos de difração específicos que se manifestam devido ao

empacotamento em dupla-hélice das cadeias ramificadas da amilopectina. Os padrões de cristalinidade são definidos com base nos espaços interplanares e intensidade relativa das linhas de difração de raio -X (CEREDA, 2001).

Os grânulos de amido são insolúveis em água fria, devido às fortes ligações de hidrogênio que mantêm as cadeias de amido unidas, no entanto os grânulos podem reter pequenas quantidades de água, ocasionando um pequeno inchamento. Entretanto, quando o amido é aquecido em excesso de água, acima da temperatura de gelatinização, a estrutura cristalina é rompida. Esta ruptura ocorre devido ao relaxamento de pontes de hidrogênio e as moléculas de água interagem com os grupos hidroxilas da amilose e da amilopectina, causando aumento do tamanho dos grânulos e solubilização parcial do amido (HOOVER, 2001). O poder de inchamento está mais associado com a estrutura do grânulo e a composição química, particularmente o teor de amilose e lipídios, do que com o tamanho dos grânulos (LINDEBOOM;CHANG;TYLER, 2004)

A solubilidade do amido é resultado da lixiviação de amilose durante o processo de inchamento. O lixiviamento da amilose é uma fase de transição de ordem e desordem dentro do grânulo de amido e ocorre quando o amido é aquecido com água, levando a amilose a se dissociar e se difundir para o exterior dos grânulos (TESTER; MORRISON, 1990). De acordo com Hoover e Vasanthan (1994) a solubilidade do amido pode ser influenciada pelo teor de amilose total, extensão de interação entre as cadeias (amilose-amilose e / ou amilopectina-amilose) dentro do grânulo de amido, e quantidade de complexos lípideo-amilose formados.

Os grânulos de amido em presença de água e aquecimento, possuem a capacidade de inchamento de até três vezes o seu tamanho sem que ocorra a ruptura do grânulo, atingindo a viscosidade máxima da suspensão. No entanto,

quando a suspensão é aquecida e agitada continuamente, os grânulos continuam a se expandir e absorver água, levando a ruptura dos mesmos e desaparecimento da região cristalina, processo conhecido como gelatinização (PENG; ZHONGDONG; KENNEDY, 2007). A gelatinização promove o rompimento da ordem molecular ocasionando mudanças irreversíveis nas propriedades granulares.

A pasta formada é composta por duas fases, uma fase contínua composta por uma dispersão molecular de amilose e/ou amilopectina solubilizadas e uma fase descontínua, de pseudo grânulos e fragmentos. Ao ser resfriado o gel de amido sofre retrogradação e reorganização molecular, processos que favorecem a formação de estruturas mais organizadas, com novas pontes de hidrogênio e expulsão da água da estrutura dos grânulos de amido (JAYAKODY; HOOVER, 2008). O comportamento de pasta pode ser influenciado pelo tipo de amido, concentração da solução, taxa de cisalhamento, binômio tempo-temperatura, pH e presença de outros ingredientes, tais como aminoácidos e lipídeos (LIANG; KING, 2003).

O estudo das propriedades térmicas pode ser utilizado como uma ferramenta para explorar e compreender a estrutura do amido, além de fornecer informações que poderão ser utilizadas como referencial para o seu processamento e utilização. A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma análise utilizada para determinar as propriedades térmicas e de mudança de fase de amido, podendo revelar os fenômenos de transição vítrea, gelatinização e fusão dos materiais, através da identificação e análise de reações endotérmicas ou exotérmicas geradas durante a análise (ZHONG; SUN, 2005).

O custo acessível faz do amido um ingrediente tradicionalmente utilizado pela indústria como melhorador das propriedades funcionais em sistemas alimentícios

(CEREDA et al., 2001). Além disso, apresenta importante papel tecnológico em alimentos processados, podendo atuar como agente de enchimento em embutidos cárneos, como espessante na formação de géis, e estabilizante em suspensões e emulsões (SHANDU et al., 2004).

### **3.2 Amido modificado**

O amido na forma nativa tem uso restrito na indústria de alimentos devido a algumas propriedades indesejáveis, tais como: insolubilidade em água fria, instabilidade frente a ciclos de congelamento e descongelamento e tendência a retrogradação (SITOHY et al., 2000). Géis de amido passam por mudanças estruturais durante o armazenamento, a agregação e a recristalização das moléculas de amido podem levar a rigidez e a sinérese de suas pastas, com efeito prejudicial na textura e aceitabilidade de alimentos contendo amido (SHANDU; SINGH; KAUR, 2004). Uma alternativa encontrada para poder aumentar o espectro de utilização de amido em diferentes tipos de alimentos é o processo de modificação. A modificação do amido é geralmente obtida através de derivatização como esterificação, ligações cruzadas e enxerto de amido, decomposição (hidrólise ácida ou enzimática e oxidação do amido) ou tratamento físico do amido usando aquecimento ou umidade (SINGH; KAUR; McCARTHY, 2007).

A modificação de espécies nativas de amido altera profundamente suas propriedades de pasta, comportamento de gelatinização e retrogradação (CHOI; KER, 2003). Alguns fatores como a composição do amido, concentração e tipo de reagente, bem como condições de reação podem afetar a reatividade do amido durante as modificações. A heterogeneidade do grânulo de amido também pode afetar o grau de modificação. As mudanças observadas nas propriedades físico-

químicas, morfológicas, térmicas, reológicas e tecnológicas dos amidos após a modificação podem proporcionar uma base fundamental para a compreensão da eficiência do processo de modificação do amido em escala industrial (SINGH; KAUR; McCARTHY, 2007).

Segundo Kaur et al. (2012) os novos desafios na modificação de amido envolvem modificações seguras tanto para o consumidor, quanto para o meio ambiente. As modificações físicas como o tratamento térmico em baixa umidade e químicas como a oxidação com ozônio são capazes de produzir uma variedade de amidos com numerosas propriedades que serão aplicáveis na indústria de alimentos e ainda assim, podem ser considerados como tecnologias limpas, pois ambas modificações não são geradoras de grandes quantidades de resíduos químicos.

### **3.2.2 Tratamento térmico em baixa umidade (TTBU)**

O tratamento térmico em baixa umidade é uma modificação física que promove a alteração nas propriedades físico-químicas do amido, sem, no entanto, provocar mudanças na sua estrutura molecular (ADEBOWALE et al., 2005). O tratamento térmico em baixa umidade (TTBU) é definido como uma modificação física que envolve o tratamento dos grânulos a baixos níveis de umidade (<35%), durante um certo período de tempo (15min – 16h) e a temperaturas (84°C – 120°C) acima da temperatura de transição vítrea. O TTBU permite o controle da mobilidade molecular à altas temperaturas pela limitação da quantidade de água (CHUNG; LIU; HOOVER, 2009).

O TTBU promove alterações na cristalinidade relativa, nas interações entre as cadeias de amilose e amilopectina, no intumescimento dos grânulos, na lixiviação da amilose, nos parâmetros de gelatinização, na viscosidade, na retrogradação e na

suscetibilidade à hidrólise enzimática e ácida (HOOVER, 2010). O tratamento geralmente proporciona aumento na faixa de temperatura de gelatinização, redução na viscosidade e maior estabilidade de pasta (HOOVER; MANUEL, 1996). Essa modificação promove a interação das cadeias poliméricas, através do rompimento da estrutura cristalina e dissociação das estruturas de duplas hélices na região amorfa e posterior rearranjo dos cristais rompidos durante o tratamento (GUNARATNE; HOOVER, 2002).

O tratamento térmico de baixa umidade pode causar modificações no padrão de difração de raio-X dos amidos, geralmente amidos de tubérculos apresentaram alterações no padrão de raio-X, enquanto amidos de cereais e leguminosas permanecem inalterados. Estas alterações no padrão de raio-X podem ser atribuídas a vaporização de moléculas de água da cadeia central, resultando na movimentação dos pares de duplas hélices (HOOVER, 2010).

O anelamento também é uma modificação física onde o amido é incubado em excesso de água (<65% v/v) ou em quantidade intermediária (<40-55% v/v) durante determinado período, a uma temperatura abaixo da temperatura de gelatinização, mas acima da temperatura de transição vítrea (TESTER; DEBON; SOMMERVILLE, 2000).

Os efeitos isolados do TTBU ou do anelamento sobre as propriedades do amido já foram exaustivamente relatados. As novas perspectivas de estudos envolvendo tratamentos hidrotérmicos envolvem a investigação do efeito combinado destas duas modificações. Um estudo realizado por Chung, Liu e Hoover (2010), apresenta os efeitos do tratamento hidrotérmico simples ou duplo, utilizando tanto o TTBU seguido de anelamento, quanto anelamento seguido de TTBU sobre a estrutura molecular e propriedades físico-químicas dos amidos de ervilha, lentilha e

feijão. Os autores demonstraram que essas propriedades podem ser modificadas em diferentes graus pelo tratamento hidrotérmico e que a modificação mais pronunciada ocorreu quando foi aplicado o TTBU, ou quando o anelamento era precedido do TTBU.

### **3.2.3 Oxidação**

Amido oxidado é amplamente utilizado em muitas indústrias, sobretudo em aplicações onde é necessária a formação de filme e propriedades de adesão. Amido oxidado normalmente é produzido pela reação do amido com um agente oxidante sob temperatura e pH controlados. Durante o processo de oxidação, grupos hidroxila das moléculas de amido são oxidados a grupos carbonilas e carboxilas, contribuindo para a melhoria da estabilidade de pasta de amido. O número de grupos carboxilas e carbonila sem relação ao amido oxidado indica o nível de oxidação, a oxidação ocorre principalmente nos grupos hidroxila nas posições C2, C3 e C6 ( Figura 3) em uma unidade de D-glicopiranosil (KUAKPETOON; WANG,2001). A reação também provoca a degradação das moléculas de amido, resultando na redução da viscosidade no amido modificado (WURZBURG, 1986).

Vários agentes oxidantes são aplicados na oxidação de amido incluindo o hipoclorito de sódio, periodato, permanganato, peróxido de hidrogênio e persulfato de amônia. Entre eles o hipoclorito de sódio é o método mais comum para a produção de amido oxidado em escala industrial, é um oxidante eficiente, mas pode levar a formação de substâncias tóxicas (KUAKPETOON; WANG, 2006).

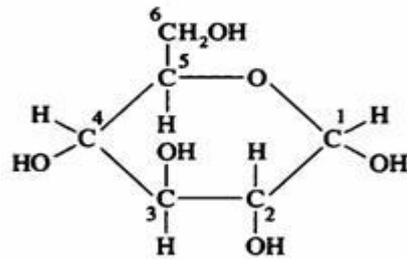


Figura 3. Forma cíclica da glicose.

Fonte: <http://www.daanvanalten.nl/quimica/module12/cap0212sacarideos.html>

A oxidação provoca várias alterações na estrutura molecular do amido resultando em amidos modificados com características diferentes. A extensão das mudanças na estrutura e propriedades físico-químicas de amido oxidado depende principalmente da origem botânica do amido nativo, o tipo de agente oxidante e as condições de reação. Amidos de tubérculos são considerados mais prontamente oxidados que os de cereais (KUAKPETOON; WANG, 2001).

Os principais efeitos desejados da oxidação são a redução da viscosidade e melhoria da estabilidade de dispersões de amido (FORSSELL et al., 1995). Han (2002) verificou a redução da capacidade de formação de gel e maior estabilidade com o aumento do grau de oxidação de amido de milho. Assim como, a oxidação provocou uma redução no pico de viscosidade da pasta de amido, resultando em menor retrogradação da pasta durante a refrigeração (HAN; AHN, 2002).

### 3.2.3.1 Ozônio

A composição química do ozônio, caracterizada pela forma triatômica do oxigênio, foi estabelecida em 1872 (Figura 4). Os três átomos de oxigênio da molécula do ozônio estão arranjados em ângulo obtuso, onde o oxigênio central é ligado a dois átomos de oxigênio equidistantes.

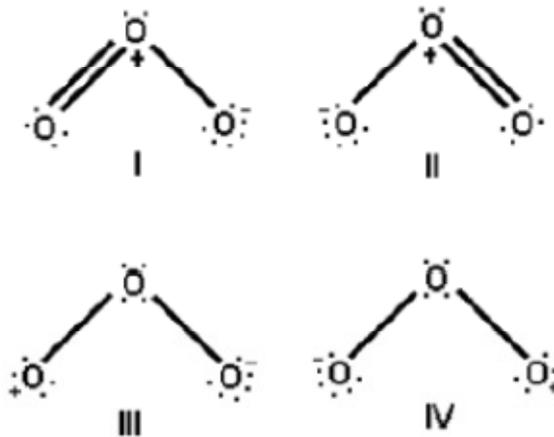


Figura 4. Estrutura do ozônio molecular.

Fonte: GUZEL-SEYDIM; BEVER JUNIOR; GREENE, 2004.

O ozônio é cerca de 50% mais denso que o oxigênio, apresenta-se como um gás incolor e de odor pungente, sua decomposição ocorre rapidamente, sendo uma reação explosiva em temperaturas acima de 100°C, ou ambiental, na presença de catalisadores (KHADRE; YOUSEF; KIM, 2001). Diferentemente do oxigênio que respiramos, o ozônio é instável e muito reativo. Assim, para sua utilização comercial, o ozônio deve ser produzido no local, pois, devido a sua instabilidade, não é possível armazená-lo (GUZEL-SEYDIM; BEVER JUNIOR; GREENE, 2004). Em fase aquosa, o ozônio também é relativamente instável e decompõe-se facilmente na forma do oxigênio molecular (KIM; YOUSEF; DAVE, 1999).

Na formação do ozônio, o oxigênio molecular é dissociado e o oxigênio livre resultante reage com outro oxigênio diatômico para formar a molécula triatômica de ozônio. Os principais métodos para a síntese do ozônio consistem na exposição do  $O_2$  à luz ultravioleta a 185nm e pela descarga eletroquímica (KHADRE; YOUSEF; KIM, 2001). Na síntese de ozônio utilizando luz ultravioleta, os átomos de oxigênio formados na fotodissociação do  $O_2$  pela baixa radiação ultravioleta reagem com o  $O_2$

para formar a molécula de ozônio. O método de descarga eletroquímica, conhecido como efeito corona, é o mais utilizado, pois gera uma quantidade maior de ozônio com menor custo. No efeito corona, o ozônio é gerado quando uma corrente alternada de alta voltagem é descarregada na presença de oxigênio (ALMEIDA; ASSALIN; ROSA, 2004). Por ser uma molécula altamente reativa, a oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos— durante o processo de ozonização — pode ocorrer via ozônio molecular, através de uma reação direta (predominante em meio ácido) ou via radical hidroxila, por meio de uma reação indireta (predominante em meio alcalino) (KIM; YOUSEF; DAVE, 1999). Porém, na prática, a oxidação de compostos não ocorre de uma só maneira, havendo a contribuição desses dois mecanismos, simultaneamente.

A reação direta ocorre o ataque eletrofílico do ozônio molecular aos compostos que contêm ligações do tipo C=C, a alguns grupos compostos com radicais funcionais específicos (OH, CH<sub>3</sub> e OCH<sub>3</sub>), e outros contendo átomos que apresentam densidade de carga negativa (N, P, O e S). A reação indireta, no entanto, não é seletiva, sendo capaz de promover um ataque aos compostos orgânicos 10<sup>6</sup>-10<sup>9</sup> vezes mais rápido que outros agentes oxidantes conhecidos, como o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou mesmo o próprio ozônio na reação direta. O radical hidroxila (•OH) pode reagir através de três mecanismos: 1) abstração de hidrogênio; 2) transferência de elétrons; e 3) pela adição de radicais O<sub>3</sub> (MORAES; FREIRE; DURÁN, 2000).

Cada uma das formas oxidantes assume diferentes graus de importância em função da aplicação específica utilizada. Enquanto processos de desinfecção ocorrem predominantemente via ozônio molecular, processos de oxidação podem

ocorrer tanto por meio do ozônio molecular como via radical hidroxila (ALMEIDA; ASSALIN; ROSA, 2004).

O ozônio já vem sendo utilizado na manipulação e no processamento de alimentos de origem vegetal e animal contribuindo para a obtenção da higiene, manutenção da cor, odor e aspecto visual, sem deixar resíduos que possam provocar reações indesejáveis. O ozônio pode ser utilizado na forma gasosa em câmaras frigoríficas, silos e depósitos de alimentos, protegendo e conservando cereais, frutas, hortaliças, carnes e laticínios (NAITO; TAKAHARA, 2006). Como a maioria das perdas pós-colheita e as perdas decorrentes da manipulação excessiva de alimentos ocorrem por ação de bactérias, fungos e infestações por insetos, a injeção direta de gás ozônio em depósitos mantém o ambiente limpo e esterilizado, mesmo quando há altos índices de calor e umidade, o que assegura maior tempo de armazenamento e vida útil dos alimentos (WU et al., 2007).

Por ser volátil, o gás ozônio pode afetar o sistema respiratório e causar sintomas de toxicidade, como dor de cabeça, tontura, sensação de queimação na região dos olhos, irritação da garganta e tosse. Em baixas concentrações, o ozônio não provoca sinais de toxicidade, mas em altas concentrações pode ser fatal aos humanos. Os níveis máximos de exposição ao ozônio, segundo a Associação Americana de Higiene Industrial (AIHA) e a Administração de Saúde e Segurança Ocupacional (OSHA), são 0,1ppm por 8 horas. No entanto, um indivíduo pode detectar o cheiro característico do ozônio em concentrações de 0,01 a 0,05ppm (GUZEL-SEYDIM; BEVER JUNIOR; GREENE, 2004).

A multifuncionalidade do ozônio faz dele um agente promissor não só na indústria alimentícia como também em diversas outras atividades, sobre as quais muitos estudos vêm sendo desenvolvidos.

O ozônio é conhecido como um poderoso agente oxidante quando comparado à outras substâncias usualmente utilizadas (Tabela 1), portanto o tratamento com ozônio pode ser uma boa alternativa aos tratamentos com reagentes químicos, pois não deixa resíduos quando utilizado em um produto alimentício (AN; KING, 2009).

Tabela 1. Poder oxidante relativo de substâncias oxidantes.

Substâncias	Potencial de Oxidação (Volts)	Poder relativo de oxidação*
Ozônio	2,07	1,52
Peróxido de hidrogênio	1,77	1,30
Hipoclorito	1,49	1,10
Cloro	1,36	1,00

\*Baseado no cloro como referência (=1,00)

Fonte: SNATURAL (2007) apud CHIATTONE; TORRES; ZAMBIAZI, 2008.

O ozônio pode ser aplicado no amido em fase gasosa ou em solução aquosa, sendo que a maioria dos trabalhos publicados utilizam ozônio em fase gasosa (OLADEBEYE et al., 2013; CHAN et al., 2012; SANDHU; MANTHEY; SIMSEK, 2012; CHAN et al., 2011; CHAN; BHAT; KARIM, 2009). Segundo estes autores, a oxidação com ozônio promove alterações na estrutura, no poder de inchamento, na lixiviação da amilose, nos parâmetros de gelatinização, na viscosidade e nas propriedades de pasta dos grânulos de amido. Além disso, de acordo com Chan, Bhat e Karim (2009), o gás ozônio é eficiente na oxidação do amido, no entanto, o mecanismo da reação parece diferir dos outros oxidantes químicos, a oxidação com ozônio introduz mais grupos carbonilas que grupos carboxilas nos grânulos de amido.

O número de estudos que utilizam ozônio em solução aquosa na modificação de amido é escasso, dentre os poucos trabalhos realizados encontra-se o artigo publicado por Kesselmans e Bleeker (1997), os quais verificaram o efeito de

diferentes catalisadores, pH de reação e fontes de amido na oxidação com ozônio em solução aquosa. De acordo com estes autores, o pH que favorece a reação encontra-se entre 4,0 e 10,5, no entanto, somente foram avaliados neste estudo os conteúdos de carbonila, carboxila e a viscosidade intrínseca.

## **Artigo 1 : Efeito dos tratamentos térmicos em baixa umidade simples e duplo nas propriedades de amidos de arroz, mandioca e pinhão.**

Bruna Klein<sup>a</sup>, Vânia Zanella Pinto<sup>a</sup>, Nathan Levien Vanier <sup>a</sup>, Elessandra da RosaZavareze<sup>a</sup>, Rosana Colussi<sup>a</sup>, Jarine Amaral do Evangelho<sup>a</sup>, Luiz Carlos Gutkoski<sup>b</sup>, Alvaro Renato Guerra Dias<sup>a</sup>.

<sup>a</sup> Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, Brasil

<sup>b</sup> Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, Brasil

### **Resumo**

Os efeitos do tratamento térmico em baixa umidade (TTBU) simples e duplo a 100°C e 120°C em amidos de arroz, mandioca e pinhão foram investigados. Os amidos tiveram a umidade ajustada para 22% (b.s.) e submetidos ao TTBU simples (autoclavado por 2 h) ou TTBU duplo (após ser autoclavado por 1h, o material foi deixado em repouso por 24 h e autoclavado novamente por mais 1 h). Foram avaliadas a cristalinidade relativa, solubilidade, poder de inchamento, propriedades térmicas, propriedades de pasta e dureza de gel dos amidos nativos e modificados. A variação de temperatura afetou mais as propriedades do amido do que o TTBU simples ou duplo. O amido submetido ao TTBU simples à 120°C apresentou as características mais aplicáveis na indústria de alimentos, onde são necessários baixo poder de inchamento, baixa viscosidade e alta estabilidade térmica.

Palavras-Chave: Tratamento térmico em baixa umidade, amido, arroz, mandioca, pinhão.

## 1 Introdução

O amido é um biopolímero semi-cristalino que serve como carboidrato de reserva em muitas plantas, incluindo sementes, raízes, tubérculos e cereais. Amido é composto de amilose e amilopectina, e a razão entre estas duas macromoléculas varia de acordo com a fonte de amido analisada. As variações nas propriedades dos amidos de raízes, tubérculos, sementes, cereais, e entre variedades de uma fonte particular de amido pode ser resultado de diferenças na composição, morfologia, estrutura molecular e arranjo de amilose e amilopectina entre os grânulos de amido (Hoover, 2010).

Amido, em sua forma nativa, tem aplicação limitada na indústria. Portanto, amidos são frequentemente modificados por processos físicos, químicos ou enzimáticos para fornecer propriedades funcionais específicas. Amido modificado fisicamente pode ser considerado um material natural e um ingrediente altamente seguro, portanto, a presença e a quantidade deste amido em alimentos não é limitada por legislação, o que pode ser considerada uma grande vantagem comparada aos amidos modificados quimica e enzimaticamente. Tratamento térmico em baixa umidade (TTBU) é definido como uma modificação física que envolve o tratamento dos grânulos em baixo conteúdo de umidade (<35%) por um período de tempo específico (15 min – 16 h) em temperaturas (84 °C – 120 °C) acima das temperaturas de transição vítrea e de gelatinização, em que a gelatinização não ocorre em função do baixo conteúdo de umidade do TTBU (Hoover, 2010). O TTBU permite o controle da mobilidade molecular à altas temperaturas pela limitação da quantidade de água (Chung et al., 2009; Maache-Rezzoug et al., 2008). O TTBU promove uma mudança no arranjo estrutural das cadeias de amido entre as áreas amorfa e cristalina dos grânulos, resultando em mudanças no inchamento granular,

cristalinidade, parâmetros de lixiviamento de amilose, gelatinização, retrogradação, estabilidade térmica e propriedades de pasta (Hoover, 2010).

Numerosos estudos tem demonstrado os efeitos do TTBU em amidos de diferentes fontes, incluindo arroz (Zavareze et al., 2010; Horndok & Noomhorm, 2007), batata (Vermeulen et al., 2006, Varatharajan et al., 2011), mandioca (Gunaratne & Hoover, 2002), milho (Miyazaki & Morita, 2005; Pukkahuta et al., 2008), cana (Watcharatewinkul et al., 2009) e pinhão (Pinto et al., 2012). Amidos de diferentes fontes botânicas apresentam diferentes respostas as condições do TTBU. Amidos com estrutura cristalina padrão de raio-x tipo B tem se mostrado mais susceptíveis ao tratamento do que amidos com estrutura cristalina padrão de raio-x tipo A (Gunaratne & Hoover, 2002).

Os efeitos do tratamento hidrotérmico simples ou duplo, usando tanto o tratamento térmico em baixa umidade seguido por anelamento (ANN), quanto o anelamento seguido por tratamento térmico em baixa umidade, na estrutura molecular e nas propriedades físico-químicas de milho, ervilha, lentilha e feijão foram reportados (Chung et al., 2009; Chung et al., 2010). Estes autores relataram que TTBU, ANN-TTBU e TTBU-ANN foram mais efetivos que o ANN no aumento da estabilidade térmica e redução na extensão da tendência à retrogradação.

O TTBU promove um efeito pronunciado nas propriedades do amido, e o tratamento duplo com um intervalo de tempo entre os tratamentos podem prover um rearranjo diferenciado na estrutura molecular do amido. Entretanto, não existem relatos na literatura em relação ao efeito do TTBU duplo em diferentes temperaturas em amidos de arroz, mandioca e pinhão. O objetivo deste estudo foi avaliar o impacto do TTBU simples e duplo em diferentes temperaturas nas propriedades físico-químicas destes amidos.

## 2 Materiais e Métodos

### 2.1 Materiais

Foram utilizados grãos de arroz do cultivar IRGA 417, cedidos pelo Instituto Rio-Grandense do Arroz (IRGA), sementes de pinhão (*Araucaria angustifolia* Bert O. Ktze) e amido de mandioca adquiridos no comércio local da cidade de Pelotas, Brasil. Todos os reagentes utilizados eram de grau analítico.

### 2.2 Extração de amido de arroz

Os grãos de arroz foram descascados, polidos em engenho de provas (model PAZ1-DTA, Zaccaria, Limeira, Brasil) e moídos em moinho (Model 3100, Perten Instruments, Hägersten, Sweden) para a obtenção da farinha de arroz. A extração de amido foi baseada no método descrito por Wang e Wang (2004), com algumas modificações. A farinha de arroz foi adicionada de solução de NaOH 0,1% na proporção de 1:2 (p/v) e deixada em repouso durante 18 horas à temperatura ambiente ( $25^{\circ}\text{C} \pm 2$ ). Após a dispersão, foi submetida a agitação vigorosa em blender durante dois minutos. O material resultante foi passado por peneira de 63  $\mu\text{m}$  e centrifugado a 1200 g durante cinco minutos à temperatura ambiente ( $25^{\circ}\text{C} \pm 2$ ). O sobrenadante foi descartado e o precipitado foi ressuspenso em solução de NaOH 0,1%, sendo centrifugado novamente, em operação realizada duas vezes. O amido extraído foi disperso com água destilada e neutralizado com HCl 1M até pH 6,5 e centrifugado. O material sedimentado foi ressuspenso em água destilada e centrifugado, em operação repetida duas vezes. O amido resultante foi secado em estufa com circulação de ar a  $40^{\circ}\text{C}$  até  $11\% \pm 0,5$  de umidade.

### **2.3 Extração de amido de pinhão**

A extração do amido foi baseada no método descritos por Bello-Pérez et al. (2006) com algumas modificações . As sementes de pinhão foram descascadas e embebidas água destilada na proporção de 1:2 (p/v) e trituradas em um blender por 5 min. O material obtido foi filtrado em tecido de algodão e em peneira com abertura de 200 mesh, respectivamente. O material retido na peneira foi ressuspendido em água, sendo este processo repetido cinco vezes. Após foi realizada uma etapa de decantação por 5 horas. O amido foi seco em estufa à 40°C até umidade de 11% e submetida à moagem em moinho (Model 3100, Perten Instruments, Hägersten, Sweden).

### **2.4 Tratamento térmico em baixa umidade (TTBU)**

O tratamento térmico em baixa umidade (TTBU) foi realizado de acordo com o método descrito por Horndok and Noomhorm (2007). Os amidos de arroz, mandioca e pinhão foram condicionados a 22% de umidade para o tratamento térmico subsequente. A quantidade de água necessária para alcançar a umidade desejada foi adicionada lentamente com o auxílio de uma bureta e misturada em uma bateadeira planetária (Model K5SS, KitchenAid, St. Joseph, USA) por 15 min, após as amostras foram deixadas em repouso a 4°C por 24 h com o objetivo de equalizar a umidade. As amostras foram autoclavadas a 100°C ou 120°C por duas horas no tratamento simples (TTBU 100°C ou 120°C). No tratamento duplo, as amostras foram autoclavadas a 100°C ou 120°C por uma hora, deixadas em repouso dentro de frascos de vidro por 24 h a 20°C e novamente autoclavadas a 100°C ou 120°C por mais uma hora (TTBU-TTBU 100°C ou 120°C). As amostras tratadas foram secas em estufa à 40°C e então moídas.

## 2.5 Difração de raio-X

Difratogramas de raios-X dos amidos foram obtidos com um difratômetro de raios-X (XRD-6000, Shimadzu, Kyoto, Japão) em que a região de varredura da difração variou de 5 a 45°, com uma tensão alvo de 30 kV, uma corrente de 30 mA e velocidade de varredura de 1°.min<sup>-1</sup>. A cristalinidade relativa (CR) dos grânulos de amido foi calculada como descrito por Rabek (1980), seguindo a equação  $RC (\%) = (Ac / (Ac + Aa)) * 100$ , onde Ac é a área cristalina e Aa é a área amorfa no difratograma de raio-X.

## 2.6 Poder de inchamento e solubilidade

O poder de inchamento e a solubilidade dos amidos foram determinados conforme descrito por Leach et al. (1959). Amostras de 1,0 g foram misturadas com 50 mL de água destilada em tubos de centrífuga. As suspensões foram aquecidas a 90°C por 30 min. As amostras aquecidas foram resfriadas à temperatura ambiente e centrifugadas a 1000 giros por 20 min. O sobrenadante foi seco a 110°C até peso constante para quantificar a fração solúvel. Assim sendo, a solubilidade foi expressa em porcentagem de massa seca de sólidos com base no peso seco da amostra. O poder de inchamento foi representado como a razão entre o peso do sedimento úmido com o peso da amostra inicial seca (dedução do montante de amido solúvel).

## 2.7 Dureza de gel

O perfil de textura de gel dos amidos foi avaliado em Texturômetro (Texture Analyser TA.XTplus, Stable Micro Systems Ltd., Godalming, UK). A mistura gelatinizada, após análise em RVA, foi selada com parafilme para prevenir a perda

de umidade e armazenada em temperatura ambiente (20 °C) durante 48 horas. A textura do gel foi determinada segundo método descrito por Horndok e Noomhorm (2007), com algumas modificações. Os géis foram perfurados a 1,0 mm/s até uma distância de 10,0 mm, usando probe de aço inoxidável (P/20, 20 mm de diâmetro). O pico de força medido foi reportado como dureza de gel (altura do primeiro pico).

## **2.8 Propriedades de pasta**

As propriedades de pasta das amostras dos amidos ( 3 g para amido de arroz e pinhão e 2,5 g para amido de mandioca, 14% de umidade) foram determinadas utilizando um Analisador Rápido de Viscosidade (modelo RVA-4, *Newport Scientific*, Austrália), através do perfil Standard Analysis 1. O amido foi pesado diretamente no cânister do equipamento e adicionados 25 mL de água destilada. A amostra foi mantida em 50 °C por 1 min, aquecida até 95 °C em 3,5 min, e então mantida nesta temperatura por 2,5 min. Após a amostra foi resfriada à 50 °C em 4 min e mantida na mesma temperatura por 2 min. A velocidade de rotação foi mantida em 960 rpm por 10 s, e a velocidade então foi mantida em 160 rpm durante o processo. Foram avaliados a temperatura de início de formação de pasta, viscosidade máxima, quebra da viscosidade, viscosidade final e capacidade de retrogradação.

## **2.9 Propriedades térmicas**

As características de gelatinização dos amidos foram determinadas através de Calorimetria Diferencial de Varredura (TA-60WS, Shimadzu, Kyoto, Japão). Amostras de amido (cerca de 2,5 mg, em base seca) foram pesadas diretamente em panela de alumínio (Mettler, ME-27.331) e água destilada foi adicionada para obter uma suspensão com 75% de água. A panela estava hermeticamente selada e deixou-se estabilizar durante uma hora antes da análise. Uma panela vazia foi

utilizada como referência. As panelas da amostra foram aquecidas 10-120° C, à taxa de 10° C.min-1. A temperatura inicial de gelatinização ( $T_0$ ), a temperatura de pico ( $T_p$ ), a temperatura final ou de conclusão ( $T_c$ ) e a entalpia de gelatinização ( $\Delta H$ ) foram determinadas. A variação da temperatura de gelatinização foi calculada como  $T_c - T_0$ .

## **2.10 Análise estatística**

As determinações analíticas foram realizadas em triplicata, exceto para os resultados de cristalinidade relativa e características de gelatinização. Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e as médias comparadas pelo teste de Tukey com nível de 5% de significância, usando o programa Statistics 7.0.

## **3 Resultados e Discussão**

### **3.1 Padrão de difração de raio-X e cristalinidade**

Os difratogramas de raio-X dos amidos nativos e modificados de arroz, mandioca e pinhão estão apresentados na Figura 1. Os amidos modificados de arroz e mandioca, com TTBU simples e duplo, mostraram padrões de raio-X similares aos seus respectivos amidos nativos. Os padrões de difração são típicos de estrutura cristalina de amido tipo-A definido pelos picos a  $2\text{-theta} = 15^\circ, 17^\circ, 17.8^\circ, 19^\circ, 23^\circ$  e  $28.5^\circ$ . O amido de pinhão nativo apresentou padrão tipo-C (com picos de difração a  $5.7^\circ, 15^\circ, 17^\circ, 17.8^\circ$  e  $23^\circ$ ) (Figura 1). As intensidades dos picos de difração e a cristalinidade relativa dos amidos nativos e submetidos ao TTBU estão apresentados na Tabela 1. Os amidos modificados de arroz mostraram um aumento das intensidades dos picos dos tratamentos TTBU simples e duplo a 100°C quando comparados ao nativo. Quando os tratamentos TTBU simples e duplo a 120°C foram

aplicados, ocorreu uma redução nas intensidades dos picos, exceto para os picos a  $2\text{-theta} = 19^\circ$  e  $2\text{-theta} = 28.5^\circ$ .

Os amidos de mandioca submetidos ao TTBU apresentaram picos de intensidade mais altos que o amido de mandioca nativo, exceto para o pico a  $2\text{-theta} = 28.5^\circ$ . Ocorreu uma redução na intensidade dos picos para todos os amidos de pinhão submetidos ao TTBU, exceto para o pico a  $2\text{-theta} = 23^\circ$  do TTBU simples e duplo a  $120^\circ\text{C}$  (Tabela 1). O amido de pinhão nativo mostrou um pico a  $2\text{-theta} = 5.7^\circ$ , o qual é típico de amidos tipo-C. Entretanto, quando o TTBU foi aplicado no amido de pinhão, o pico a  $5.7^\circ$  não foi detectado (Tabela 1). O aumento na intensidade de pico após o TTBU tem sido reportado em amido de feijão (Lawal & Adebawale, 2005) e amido de trigo (Hoover & Vasanthan, 1994a), enquanto a redução na intensidade de pico após TTBU foram observados em amido de batata (Lim et al., 2001) e amido de inhame (Hoover & Vasanthan, 1994b).

Aumento nas intensidades dos picos de difração pode ser atribuído ao rearranjo estrutural dentro do domínio cristalino dos grânulos de amido, onde a umidade e a energia térmica durante o TTBU podem promover o deslocamento das duplas hélices entre os cristais de amido, levando a formação de um arranjo cristalino mais empacotado e ordenado do que nos amidos nativos (Hoover, 2010). A redução na intensidade dos picos de raio-X sugerem uma perda de arranjo cristalino, provavelmente causada pelo rompimento das pontes de hidrogênio, o que pode ter sido provocada pelo deslocamento das duplas hélices adjacentes e rearranjo em orientações que não estão em paralelo perfeito (Hoover & Vasanthan, 1994b). A redução na intensidade dos picos de raio-X observada principalmente em amidos tipo-A (arroz e mandioca), onde as duplas hélices adjacentes entre os cristais dos grânulos de amido são ligadas por pontes de hidrogênio. De acordo com Vermeylen

et al. (2006), em amidos tipo-B, as duplas hélices apresentam tanto movimentos laterais quando hexagonais quando submetidos ao TTBU, perdendo o pico inicial de difração a  $2\text{-theta} = 5.7^\circ$  e, assim, mudando seu padrão de tipo-B para tipo-A. Isto explica o desaparecimento do pico de difração a  $2\text{-theta} = 5.7^\circ$  em amido de pinhão nativo quando o TTBU foi aplicado. Tipo-C é uma mistura das estruturas cristalinas de tipo-A e tipo-B. Portanto, o TTBU provocou mudança da estrutura cristalina do amido de pinhão nativo de tipo-C para tipo-A (Figura 1).

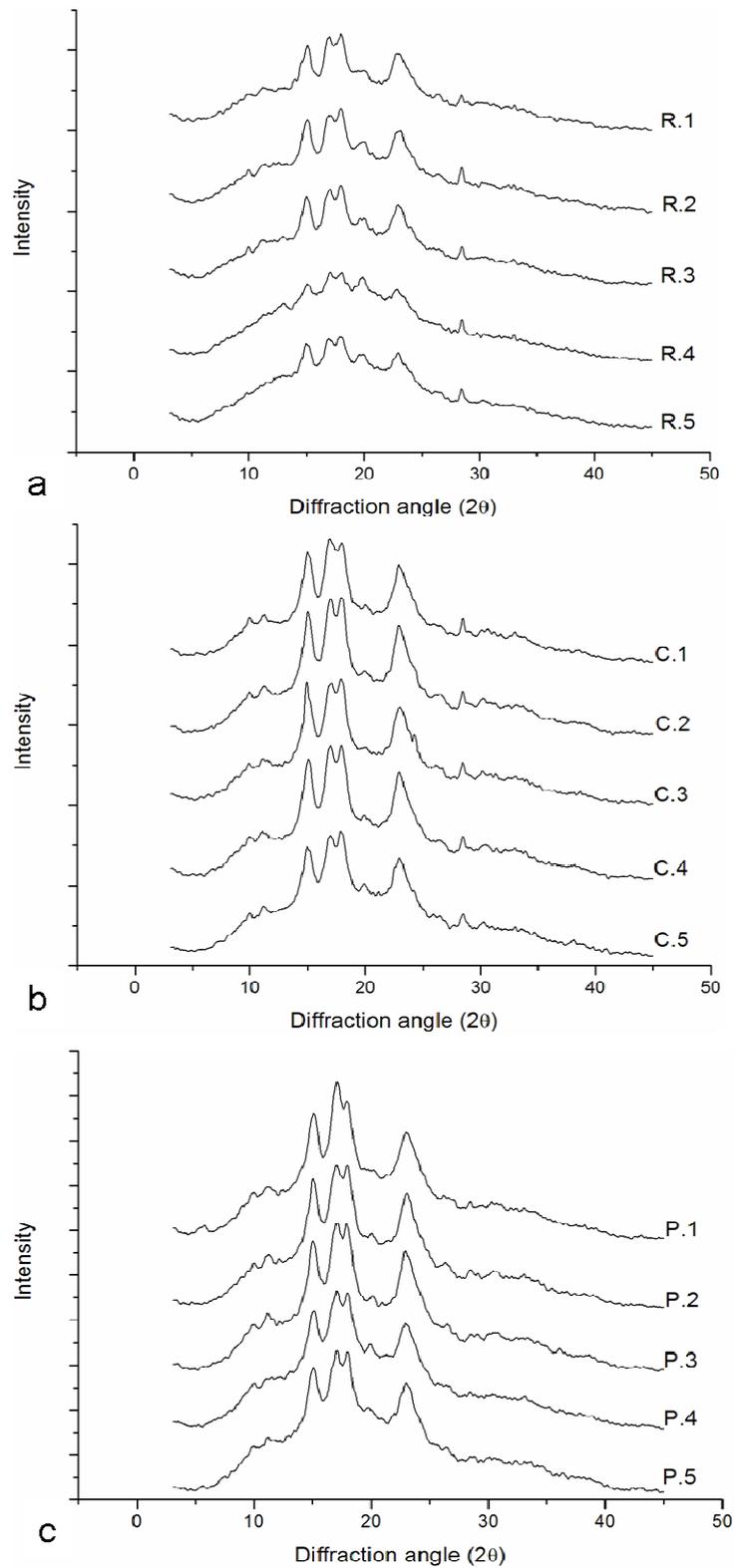


Figura 1. Difratoformas de raio-X dos amidos nativos e submetidos ao TTBU arroz (a), mandioca (b) e pinhão (c). Numeros após as letras R (para arroz), C (para mandioca) e P (para pinhão) representam: 1 – amido nativo; 2 – TTBU simples a 100°C; 3 – TTBU duplo a 100°C; 4 – TTBU simples a 120°C; 5 – TTBU duplo a 120°C.

Tabela 1. Intesidade dos picos dos difratogramas de raio-X e cristalinidade relativa dos amidos nativos de modificados de arroz, mandioca e pinhão.

Fonte de amido	Tratamentos <sup>a</sup>	Intensidade dos picos						CR(%) <sub>b</sub>
		15.0°	17.0°	17.8°	19.0°	23.0°	28.5°	
Arroz	Nativo	1409	1522	1542	1111	1330	801	38.6
	TTBU simples 100°C	1477	1539	1636	1208	1346	906	35.5
	TTBU duplo 100°C	1491	1573	1596	1206	1389	866	36.3
	TTBU simples 120°C	1372	1511	1498	1438	1281	972	24.2
	TTBU duplo 120°C	1440	1456	1509	1272	1313	856	24.0
Mandioca	Nativo	1007	1768	1929	1883	1560	1003	39.5
	TTBU simples 100°C	1047	2006	2144	2186	1721	1005	38.9
	TTBU duplo 100°C	1010	1781	1952	1972	1644	953	39.2
	TTBU simples 120°C	1049	1920	2091	2082	1786	987	30.7
	TTBU duplo 120°C	1031	1782	1930	1953	1622	958	29.6
Pinhão	Nativo	605	1854	2201	1965	1257		39.8
	TTBU simples 100°C	nd <sup>c</sup>	1477	1539	1636	1208		38.5
	TTBU duplo 100°C	Nd	1491	1573	1596	1206		38.9
	TTBU simples 120°C	Nd	1372	1511	1498	1438		32.7
	TTBU duplo 120°C	Nd	1440	1456	1509	1279		33.8

<sup>a</sup> TTBU = tratamento térmico em baixa umidade. <sup>b</sup> CR = Cristalinidade relativa. <sup>c</sup> nd = não detectado.

Os TTBU simples e duplo reduziram a cristalinidade relativa dos amidos de arroz, mandioca e pinhão quando comparados aos seus respectivos amidos nativos (Tabela 1). Zavareze et al. (2010) também observaram redução na cristalinidade relativa de amido de arroz submetido ao TTBU, assim como Chung et al. (2010), os quais observaram redução na cristalinidade relativa de amido de ervilha, lentilha e feijão submetidos ao TTBU a 120°C e 30% de conteúdo de umidade. A perda da cristalinidade como resultado do TTBU pode ser atribuído ao rompimento das pontes de hidrogênio entre as duplas helices (Hoover, 2010). As reduções mais marcantes foram observadas nos TTBU simples e duplo a 120°C (Tabela 1). Portanto, o TTBU duplo não intensificou a ruptura dos cristais de amilopectina, mas a temperatura mais alta utilizada durante o TTBU promoveu a desestabilização do arranjo lamelar, levando à redução na cristalinidade relativa.

### **3.2 Poder de inchamento e solubilidade**

O poder de inchamento e a solubilidade dos amidos de arroz, mandioca e pinhão nativos e submetidos ao TTBU estão apresentados na Tabela 2. O amido de mandioca nativo mostrou maior poder de inchamento do que os amidos nativos de arroz e pinhão. O poder de inchamento é principalmente uma propriedade da amilopectina, onde a amilose é considerada um diluente (Hoover, 2010). Em amido de arroz a amilose corresponde a aproximadamente 37% (Zavareze et al., 2010) enquanto os amidos de mandioca e pinhão, os conteúdos de amilose 22 % (Gunaratne & Hoover, 2002) e 25 % (Bello-Pérez et al., 2007), respectivamente. Assim, amido de mandioca apresenta maior poder de inchamento em função do seu maior conteúdo de amilopectina em relação aos amidos de arroz e pinhão.

Ocorreu uma redução no poder de inchamento do amido de arroz com o aumento da temperatura do TTBU, considerando o aumento de 100°C para 120°C usado no TTBU simples e duplo (Tabela 2). Analisando os amidos de arroz submetidos ao TTBU, a redução do poder de inchamento foi mais intensa quanto o TTBU duplo a 120°C foi aplicado (Tabela 2).

Tabela 2. Poder de inchamento, solubilidade e dureza de gel dos amidos nativos e modificados de arroz, mandioca e pinhão.

Fonte de amido	Tratamentos <sup>a</sup>	Poder de inchamento (g/g)	Solubilidade (%)	Dureza de gel (N)
Arroz	Nativo	15.02 ± 0.46 a <sup>b</sup>	7.93 ± 0.35 a	3.38 ± 0.18 c
	TTBU simples 100°C	14.07 ± 0.19 b	6.99 ± 0.33 b	3.99 ± 0.09 b
	TTBU duplo 100°C	11.56 ± 0.38 c	6.53 ± 0.24 bc	4.82 ± 0.22 a
	TTBU simples 120°C	11.10 ± 0.12 c	6.36 ± 0.09 c	1.91 ± 0.07 e
	TTBU duplo 120°C	8.80 ± 0.06 d	5.42 ± 0.24 d	2.57 ± 0.18 d
Mandioca	Nativo	29.11 ± 0.08 a	25.66 ± 0.18 a	0.70 ± 0.03 b
	TTBU simples 100°C	17.80 ± 0.38 b	17.17 ± 0.05 b	1.70 ± 0.01 a
	TTBU duplo 100°C	17.58 ± 0.22 b	12.50 ± 0.26 c	1.68 ± 0.07 a
	TTBU simples 120°C	13.57 ± 0.01 c	11.07 ± 0.18 d	1.64 ± 0.20 a
	TTBU duplo 120°C	13.82 ± 0.07 c	10.70 ± 0.13 d	1.56 ± 0.08 a
Pinhão	Nativo	14.61 ± 0.13 a	11.40 ± 0.16 a	4.71 ± 0.20 c
	TTBU simples 100°C	12.22 ± 0.17 b	4.40 ± 0.21 d	7.43 ± 0.56 a
	TTBU duplo 100°C	12.44 ± 0.29 b	5.01 ± 0.24 c	7.17 ± 0.43 a
	TTBU simples 120°C	10.87 ± 0.19 c	5.47 ± 0.04 b	5.54 ± 0.17 b
	TTBU duplo 120°C	10.56 ± 0.16 c	5.67 ± 0.05 b	4.49 ± 0.12 c

<sup>a</sup> TTBU: tratamento térmico em baixa umidade. <sup>b</sup> Os resultados são médias de três repetições ± desvios padrão. Para cada fonte de amido, dados na mesma coluna seguidos de letras iguais não diferem estatisticamente ( $P < 0.05$ ).

O poder de inchamento dos amidos de mandioca e pinhão também apresentaram redução em função do TTBU simples e duplo comparados aos seus

respectivos amidos nativos; entretanto, o poder de inchamento do TTBU simples e duplo a mesma temperatura não foi significativamente diferente (Tabela 2). Portanto, é possível supor que o amido de arroz foi mais susceptível ao novo rearranjo causado pelo TTBU duplo a 120°C, enquanto os amidos de mandioca e pinhão foram mais susceptíveis ao aumento de temperatura de 100°C para 120°C durante o TTBU. Estes resultados estão de acordo com os encontrados por Horndok and Noomhorm (2007), os quais observaram redução no poder de inchamento de amido de arroz submetido ao TTBU em diferentes níveis de umidade e temperatura, quando comparado ao amido de arroz nativo. Além disso, Gunaratne e Hoover (2002) e Pinto et al. (2012) verificaram uma redução no poder de inchamento de amidos de mandioca e pinhão, respectivamente, em comparação aos seus amidos nativos. De acordo com Zavareze e Dias (2011), redução de poder de inchamento de amido seguido de TTBU pode ser atribuído ao aumento das interações amilose-amilopectina, ligações intramoleculares mais fortes, formação de complexos amilose-lipídeos ou alterações no arranjo cristalino do amido.

Os valores mais altos de solubilidade foram observados nos amidos nativos e foram ordenados da seguinte maneira: mandioca > pinhão > arroz (Tabela 2). A solubilidade do amido é resultado da lixiviação da amilose, a qual se dissocia e difunde-se para fora do grânulo de amido durante o inchamento. TTBU reduz a solubilidade dos amidos de arroz, mandioca e pinhão. O amido de arroz apresentou o valor de solubilidade mais baixo quando submetido ao TTBU duplo a 120°C, enquanto o amido de mandioca mostrou o menor valor de solubilidade quando tratado com TTBU simples e duplo a 120°C, e o amido de pinhão apresenta o menor valor de solubilidade quando submetido ao TTBU simples a 100°C (Tabela 2).

A redução na solubilidade do amido pode ser atribuída ao rearranjo interno dos grânulos de amido que proporcionam maiores interações entre os grupos funcionais do amido, a formação de grupamentos de amilopectinas mais ordenadas, e a formação de complexos amilose-lipídeos dentro dos grânulos de amido (Zavareze & Dias, 2011). Assim, a pobre lixiviação da amilose do amido de arroz, considerando seu alto conteúdo de amilose, pode ser reflexo da forte interação entre amilose-amilose e amilose-amilopectina, dificultando a lixiviação dos grânulos de amido. Resultados similares foram observados em amidos de ervilha, lentilha e feijão (Chung et al., 2010), amido de arroz (Zavareze et al., 2010), e amidos de inhame e batata (Gunaratne & Hoover, 2002).

### **3.3 Dureza de gel**

A dureza de gel dos amidos de arroz, mandioca e pinhão nativos e submetidos ao TTBU estão apresentados na Tabela 2. O valor mais alto de dureza de gel, considerando os amidos nativos e com TTBU, foi encontrado no amido de pinhão, seguido pelos amidos de arroz e mandioca. A dureza de gel é causada principalmente pela retrogradação do amido, a qual é mais influenciada pela presença da amilose do que pela amilopectina. Portanto, a alta dureza de gel observada no amido de pinhão submetido ao TTBU pode ter relação com a sua baixa solubilidade (lixiviação de amilose) comparada com as outras fontes de amido estudadas (Tabela 2), o que leva à uma tendência a retrogradação mais alta.

Os amidos de mandioca com TTBU apresentaram uma dureza de gel mais alta que o amido de mandioca nativo, mas não ocorreram diferenças em função do TTBU simples ou duplo e/ou das temperaturas usadas. TTBU simples e duplo a 100°C aumentaram a dureza de gel do amido de arroz, enquanto TTBU simples e

duplo a 120°C reduziram a dureza de gel do amido de arroz quando comparado ao amido de arroz nativo. Esta redução na dureza de gel sugere uma gelatinização parcial do amido quando a temperatura mais alta do nosso estudo foi aplicada (120°C). Este fenômeno promove um colapso da estrutura e, assim, um gel menos rígido.

Da Tabela 2, as mudanças que ocorreram nos amidos de arroz e pinhão foram mais influenciadas pela temperatura do TTBU do que pelo número de tratamentos aplicados, isto é TTBU simples ou duplo. Resultados similares foram relatados por Horndok and Noomhorm (2007), os quais observaram um aumento na dureza de gel do amido de arroz quando submetido ao TTBU. Pinto et al. (2012) também encontraram aumento na dureza de gel de amido de pinhão submetido ao TTBU. Este acréscimo na dureza de gel pode ser atribuído ao aumento das ligações cruzadas entre as cadeias de amido, em particular na fração da amilose, o que leva a uma área de junção maior na fase contínua do gel (Liu et al., 2000).

### **3.4 Propriedades de pasta**

As propriedades de pasta dos amidos de arroz, mandioca e pinhão nativos e com TTBU estão apresentadas na Tabela 3. Mudanças nas propriedades de pasta em função do TTBU tem sido atribuídas a redução no inchamento granular e na lixiviação da amilose, ao aumento nas interações entre as cadeias de amido e rigidez granular (Hoover, 2010).

Os amidos nativos mostraram temperaturas de pasta similares (Tabela 3). TTBU simples e duplo a 100°C e 120°C aumentaram a temperatura de pasta dos amidos de arroz, mandioca e pinhão. As temperaturas de pasta mais altas observadas em amidos com TTBU sugerem que maiores forças e ligações cruzadas

estão presentes entre os grânulos de amido o que requer uma temperatura de aquecimento maior para quebrar a estrutura e formar a pasta (Zavareze & Dias, 2011). As temperaturas de pasta mais altas dos amidos submetidos ao TTBU em comparação aos amidos nativos correspondem ao aumento das temperaturas de gelatinização.

Em geral, ocorreu uma redução dos picos de viscosidade de todas as fontes de amido estudadas com um aumento na temperatura do TTBU e com a aplicação do TTBU duplo quando comparados aos seus respectivos amidos nativos, exceto quando foi aplicado o TTBU duplo a 120°C em amido de arroz e mandioca (Tabela 3).

O pico de viscosidade mais alto apresentado pelo amido de mandioca pode estar relacionado com o seu maior poder de inchamento em comparação aos amidos de arroz e pinhão. O poder de inchamento promove a hidratação da zona amorfa, assim alto poder de inchamento coincide com altos picos de viscosidade. A redução no pico de viscosidade é afetada pelo aumento da temperatura do TTBU, o que também foi observado por Pinto et al. (2012) em amido de pinhão submetido ao TTBU. Entretanto, a associação entre a temperatura e o TTBU simples ou duplo resulta em efeitos distintos em amidos de arroz, mandioca e pinhão. Em amidos de arroz e mandioca submetidos ao TTBU, os valores de pico de viscosidade mais baixos foram verificados no TTBU simples a 120°C, enquanto o amido de pinhão apresentou o valor de pico de viscosidade mais baixo no TTBU duplo a 120°C.

O TTBU simples e duplo em amidos de arroz, mandioca e pinhão reduziram a quebra de viscosidade, exceto para amido de arroz submetido ao TTBU simples a 100°C. A redução na quebra do amido indica aumento de estabilidade destes amidos quando submetidos ao aquecimento e agitação mecânica, estando de

acordo com Pinto et al. (2012), Zavareze et al. (2010), e Hormdok e Noomhorm (2007).

Tabela 3. Propriedades de pasta dos amidos de arroz, mandioca e pinhão nativos e submetidos ao TTBU.

Fonte de amido	Tratamentos <sup>a</sup>	Temperatura de pasta (°C)	Pico de viscosidade (RVU)	Quebra (RVU)	Tendência a retrogradação (RVU)	Viscosidade final (RVU)
Arroz	Nativo	64.0 ± 0.8 d <sup>b</sup>	253.1 ± 0.7 a	44.1 ± 0.9 b	95.0 ± 1.8 a	304.3 ± 3.1 a
	TTBU simples 100°C	71.6 ± 0.3 bc	230.0 ± 0.7 b	65.1 ± 2.7 a	87.3 ± 2.3 b	248.5 ± 0.9 c
	TTBU duplo 100°C	70.2 ± 0.1 c	216.7 ± 1.2 c	34.6 ± 4.0 c	95.5 ± 2.1 a	281.6 ± 1.0 b
	TTBU simples 120°C	72.6 ± 2.2 abc	133.9 ± 1.4 e	22.4 ± 1.0 d	29.7 ± 0.8 d	141.2 ± 1.9 e
	TTBU duplo 120°C	75.3 ± 1.3 a	189.4 ± 0.1 d	40.8 ± 0.2 b	59.3 ± 0.3 c	207.8 ± 0.3 d
Mandioca	Nativo	64.5 ± 0.1 c	364.3 ± 1.5 a	215.8 ± 0.7 a	69.6 ± 2.3 d	215.0 ± 1.6 d
	TTBU simples 100°C	68.5 ± 0.1 ab	301.3 ± 5.4 b	103.0 ± 1.7 c	88.0 ± 1.3 b	283.7 ± 4.4 a
	TTBU duplo 100°C	69.5 ± 1.3 a	274.0 ± 3.6 c	86.7 ± 2.1 d	93.6 ± 2.8 a	285.3 ± 1.6 a
	TTBU simples 120°C	67.4 ± 0.4 b	218.7 ± 2.7 e	86.7 ± 0.6 d	84.5 ± 0.6 c	225.0 ± 4.1 c
	TTBU duplo 120°C	68.6 ± 0.1 ab	260.0 ± 0.3 d	113.5 ± 2.2 b	91.9 ± 0.4 a	238.5 ± 2.3 b
Pinhão	Nativo	64.6 ± 0.1 c	356.6 ± 2.2 a	182.2 ± 0.7 a	83.0 ± 0.9 c	256.4 ± 2.5 d
	TTBU simples 100°C	71.6 ± 0.9 b	210.2 ± 1.6 b	24.5 ± 2.0 d	161.5 ± 1.8 a	342.0 ± 3.0 a
	TTBU duplo 100°C	70.5 ± 0.4 b	194.5 ± 1.5 c	35.6 ± 2.0 c	163.7 ± 5.7 a	328.0 ± 5.9 b
	TTBU simples 120°C	75.6 ± 0.5 a	193.2 ± 0.2 c	40.9 ± 2.4 b	134.4 ± 4.5 b	284.3 ± 3.5 c
	TTBU duplo 120°C	76.4 ± 0.4 a	164.5 ± 2.6 d	31.6 ± 2.7 c	128.3 ± 1.8 b	261.2 ± 5.8 d

<sup>a</sup> TTBU: tratamento térmico em baixa umidade. <sup>b</sup> Os resultados são médias de três repetições ± desvios padrão. Para cada fonte de amido, dados na mesma coluna seguidos de letras iguais não diferem estatisticamente (P < 0.05).

TTBU simples a 120 °C causou a maior redução na quebra de viscosidade em amido de arroz. Em amido de mandioca, ambos TTBU duplo a 100 °C e simples a 120 °C promoveram a maior redução na quebra de viscosidade. Amido de pinhão, por outro lado, mostrou maior redução na quebra de viscosidade quando submetido ao TTBU simples a 100 °C.

A tendência a retrogradação é influenciada pela lixiviação da amilose, tamanho do grânulo e presença de grânulos intumescidos não fragmentados (Lan et al., 2008). Comparando somente os amidos nativos, a maior tendência a retrogradação foi observada em amido de arroz, seguido dos amidos de pinhão e mandioca. Outro fator que pode influenciar a tendência a retrogradação do amido é o conteúdo de amilose. Amilose possui maior habilidade de se rearranjar após a gelatinização. Como o amido de mandioca apresenta o menor conteúdo de amilose comparado aos amidos de arroz e pinhão, apresentou o valor mais baixo de tendência a retrogradação. Os amidos de pinhão com TTBU apresentaram valores mais altos de tendência a retrogradação que os amidos de arroz e mandioca submetidos ao TTBU. Como a tendência a retrogradação é também influenciada pela lixiviação da amilose, o aumento desta propriedade em amidos de pinhão com TTBU pode estar associado a redução da solubilidade observada para esta amido após o TTBU.

A viscosidade final mais alta foi observada em amido de arroz , seguido pelo amido de pinhão. Amido de mandioca teve a viscosidade final mais baixa. As viscosidades finais de amidos de arroz com TTBU foram mais baixas qua a viscosidade final do amido nativo de arroz, enquanto as viscosidades finais dos amidos de mandioca e pinhão aumentaram com o TTBU simples e duplo a 100 °C e reduziram com o TTBU simples e duplo a 120 °C; entretanto, mesmo com esta

redução de viscosidade final quando aplicado o TTBU a 120°C, a viscosidade final ainda permanece maior que a dos seus respectivos amidos nativos. Por indicar a habilidade de formar uma pasta viscosa, viscosidade final pode estar relacionada a dureza de gel dos amidos estudadas, onde o amido de mandioca, geralmente, tem a dureza de gel mais baixa quando comparada aos amidos de arroz e pinhão. O aumento na viscosidade final foi acompanhada pelo aumento na dureza de gel em amidos de pinhão e mandioca submetidos ao TTBU.

### **3.5 Propriedades térmicas**

As propriedades dos amidos de arroz, mandioca e pinhão nativos e submetidos ao TTBU são apresentadas na Tabela 4. O amido nativo de mandioca apresentou a maior temperatura de gelatinização, seguido pelos amidos de arroz e pinhão. O TTBU aumentou a temperatura de início ( $T_o$ ), temperatura de pico ( $T_p$ ) e a temperatura de conclusão ( $T_c$ ) dos amidos de arroz, mandioca e pinhão. Adebowale et al. (2009) também observaram valores de  $T_o$ ,  $T_c$  e  $T_p$  mais altos em amidos de feijão submetidos ao TTBU em diferentes níveis de umidade. O aumento em  $T_o$ ,  $T_p$  e  $T_c$  é atribuído a mudança estrutural entre o grânulo de amido, o que envolve interações entre amilose-amilose e amilose-lipídeos, reprimindo a mobilidade das cadeias de amido entre as zonas amorfas (Hoover, 2010). A  $T_o$  do amido de arroz submetido ao TTBU simples a 120°C e a  $T_o$  dos amidos de pinhão submetidos ao TTBU simples e duplo a 120°C foram menores que a  $T_o$  dos seus respectivos TTBU simples e duplo a 100°C. Isto sugere que a alta mobilidade das cadeias de amido a 120°C possivelmente não permitiu o aumento esperado na  $T_o$  pela redução da extensão das interações entre as cadeias de amilose-amilopectina e amilopectina-amilopectina. Resultados similares foram observados por Varatharajan et al. (2011), em amidos de batata normal e ceroso. O valor de  $T_c - T_o$

mais alto entre os amidos nativos foi observado em amido de pinhão. A aplicação do TTBU resultou em redução de Tc-To nas três fontes de amido estudadas, exceto em amido de pinhão tratado com ambos TTBU simples e duplo a 120°C. O aumento em Tc-To indica que o TTBU leva a formação de novos cristais com diferentes estabilidade térmicas. Pinto et al. (2012) também observou Tc-To mais alto em amido de pinhão com TTBU quando comparado ao amido de pinhão nativo.

Tabela 4. Propriedades térmicas dos amidos de arroz, mandioca e pinhão nativos e submetidos ao TTBU.

Fonte de amido	Tratamentos <sup>a</sup>	Temperaturas de gelatinização <sup>b</sup>			Tc – To (°C)	Entalpia (J/g)
		To (°C)	Tp (°C)	Tc (°C)		
Arroz	Nativo	57.46	62.12	67.93	10.47	11.85
	TTBU simples 100°C	70.62	73.07	76.10	5.48	6.10
	TTBU duplo 100°C	69.85	73.14	75.73	5.88	6.78
	TTBU simples 120°C	63.51	70.40	73.77	10.26	1.68
	TTBU duplo 120°C	75.69	78.83	81.94	6.25	0.73
Mandioca	Nativo	63.00	68.01	73.96	10.96	13.98
	TTBU simples 100°C	70.67	74.45	78.77	8.10	9.18
	TTBU duplo 100°C	69.61	75.27	80.07	10.46	10.98
	TTBU simples 120°C	70.14	74.96	78.41	8.27	4.63
	TTBU duplo 120°C	72.50	78.53	81.86	9.36	5.92
Pinhão	Nativo	60.73	66.69	72.77	12.04	15.54
	TTBU simples 100°C	70.92	74.36	77.70	6.78	3.37
	TTBU duplo 100°C	70.64	75.23	78.71	8.07	4.84
	TTBU simples 120°C	65.80	80.61	84.83	19.03	5.66
	TTBU duplo 120°C	65.36	81.35	84.86	19.50	6.97

<sup>a</sup> TTBU = tratamento térmico em baixa umidade <sup>b</sup> To = temperatura de início; Tp = temperatura de pico; Tc = temperatura de conclusão.

A entalpia de gelatinização dos amidos nativos seguiu a ordem: pinhão > mandioca > arroz. O TTBU reduziu a entalpia de gelatinização dos amidos (Tabela

4). Resultados similares também foram encontrados por Adebowale et al. (2009) em amido de feijão africano submetido ao tratamento térmico em baixa umidade. A redução na entalpia pode ser atribuída ao rompimento das duplas hélices nas zonas cristalinas e amorfas dos grânulos de amido ou gelatinização parcial das moléculas de amilose e amilopectina menos estáveis durante o aquecimento (Zavareze & Dias, 2011). O efeito do rompimento das duplas hélices entre os cristais de amido, que forma uma matriz cristalina fracamente ordenada, foi mais pronunciado em TTBU simples e duplo a 120°C em amidos de arroz e mandioca. O amido de pinhão apresentou uma matriz cristalina mais enfraquecida quando submetido ao TTBU simples e duplo a 100°C e verificado o parâmetro  $T_0$ . Estes resultados também podem estar relacionados a formação de novos cristais de amido que apresentam diferentes estabilidades térmicas em amidos com TTBU simples e duplo a 120°C, requerindo energia mais alta para a dissociação dos novos cristais.

#### **4 Conclusões**

TTBU provocou mudanças na intensidade dos picos e na cristalinidade relativa dos difratogramas de raio-X. A maior redução na cristalinidade relativa foi observada em TTBU a 120°C em amido de arroz. Amido de pinhão mudou o padrão de tipo-C para padrão tipo-A quando submetido ao TTBU.

O poder de inchamento dos amidos com TTBU duplo foi diferente dos com TTBU simples, somente para amido de arroz. Normalmente, TTBU promove um aumento na dureza de gel e uma redução na solubilidade, como função da elevação das ligações cruzadas entre as cadeias de amido, entretanto, TTBU simples e duplo a 120°C parecem promover uma gelatinização parcial do amido de arroz, reduzindo a dureza de gel do amido de arroz, tendência a retrogradação e viscosidade final em 43.5%, 68.7% e 53.6%, respectivamente, quando TTBU simples a 120°C foi

aplicado. A ocorrência da gelatinização parcial também é sustentada pela entalpia de gelatinização, onde a maior redução foi observada em amido de arroz. O amido de pinhão submetido ao TTBU simples e duplo a 120°C apresenta uma redução na dureza de gel quando comparado ao amido de pinhão tratado a 100°C, sugerindo um colapso parcial da estrutura cristalina do amido nesta temperatura, entretanto, a variação da temperatura de gelatinização ( $T_c - T_o$ ) do amido com TTBU simples e duplo a 120°C aumentou aproximadamente 58.3% quando comparado ao amido de pinhão nativo, indicando a formação de novos cristais de amido com estabilidades térmicas diferentes.

O amido submetido ao TTBU simples a 120°C é o mais indicado para a aplicação em alimentos, onde são necessários baixo poder de inchamento, baixa viscosidade e alta estabilidade térmica, principalmente quando a fonte disponível for amido de arroz.

## 5 Referências

- Adebowale, K. O., Henle, T., Schwarzenbolz, U., & Doert, T. (2009). Modification and properties of African yam bean (*Sphenostylis stenocarpa* Hochst. Ex A. Rich.) Harms starch I: Heat moisture treatments and annealing. *Food Hydrocolloids*, 23, 1947-1957.
- Bello-Pérez, L. A., García-Soarez, F. J., Méndez-Montealvo, G., Nascimento, J. R. O., & Cordenusi, B. R. (2006). Isolation and characterization of starch from seeds of *Araucaria brasiliensis*: A novel starch for application in food industry. *Starch/Starke*, 58, 283–291.
- Chung, H. J., Liu Q., & Hoover, R. (2009). The impact of single and dual hydrothermal modifications on the molecular structure and physicochemical properties of normal corn starch. *International Journal of Biological Macromolecules*, 44, 203–210.

- Chung, H. J., Liu, Q., & Hoover, R. (2010). Effect of single and dual hydrothermal treatments on the crystalline structure, thermal properties, and nutritional fractions of pea, lentil, and navy bean starches. *Food Research International*, 43, 501–508.
- Gunaratne, A., & Hoover, R. (2002). Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches. *Carbohydrate Polymers*, 49, 425-437.
- Hoover, R. (2010). The impact of heat-moisture treatment on molecular structures and properties of starches isolated from different botanical sources. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 50, 835-847.
- Hoover, R., & Vasanthan, T. (1994a). The flow properties of native, heat-moisture treated and annealed starches from wheat, oat, potato and lentil. *Journal of Food Biochemistry*, 18, 67–82.
- Hoover, R., & Vasanthan, T. (1994b). Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of cereal, legume, and tuber starches. *Carbohydrate Research*, 252, 33-53.
- Hormdok, R., & Noomhorm, A. (2007). Hydrothermal treatments of rice starch for improvement of rice noodle quality. *LWT – Food Science and Technology*, 40, 1723-1731.
- Lan, H., Hoover, R., Jayakody, L., Liu, Q., Donner, E., Baga, M., et al. (2008). Impact of annealing on the molecular structure and physicochemical properties of normal, waxy and high amylose bread wheat starches. *Food Chemistry*, 111, 663–675.
- Lawal, O.S., & Adebawale, K.O. (2005). An assessment of changes in thermal and physicochemical parameters of jack bean (*Canavalia ensiformis*) starch following hydrothermal modifications. *European Food Research Technology*, 221, 631–638.

- Leach, H. W., McCowen, L. D., & Schoch, T. J. (1959). Structure of the starch granule. I. Swelling and solubility patterns of various starches. *Cereal Chemistry*, 36, 534-544.
- Lim, S.T., Chang, E.H., & Chung, H.J. (2001). Thermal transitions characteristic of heat-moisture treated corn and potato starches. *Carbohydrate Polymers*, 46, 107–115.
- Liu, H., Corke, H., & Ramsden, L. (2000). The effect of autoclaving on the acetylation of ae, wx and normal maize starches. *Starch/Stärke*, 52, 353-360.
- Maache-Rezzoug, Z., Zarguili, I., Loisel, C., Queveau, D., & Buléon, A. (2008). Structural modifications and thermal transitions of standard maize starch after DIC hydrothermal treatment. *Carbohydrate Polymers*, 74, 802–812.
- Miyazaki, M., & Morita, N. (2005). Effect of heat-moisture treated maize starch on the properties of dough and bread. *Food Research International*, 38, 369–376.
- Pinto, V. P., Vanier, N. L., Klein, B., Zavareze, E. R., Elias, M. C., Gutkoski, L. C., Helbig, E., & Dias, A. R. G. (2012). Physicochemical, crystallinity, pasting and thermal properties of heat-moisture-treated pinhão starch. *Starch/Stärke*, 64, 855-863.
- Pukkahuta, C., Suwannawat, B., Shobsngob, S., & Varavinit, S. (2008). Comparative study of pasting and thermal transition characteristics of osmotic pressure and heat-moisture treated corn starch. *Carbohydrate Polymers*, 72, 527–536.
- Rabek, J. F. (1980). *Applications of wide-angle X-ray diffraction (WAXD) to the study of the structure of polymers*. In: *Experimental Methods in Polymer Chemistry* (1<sup>st</sup> ed., 505-508), Chichester: Wiley-Interscience.
- Varatharajan, V., Hoover, R., Jihong, L., Vasanthan, T., Nantanga, K. K. M., Seetharaman, K., Liu, Q., Donner, E., Jaiswal, S., & Chibbar, R. N. (2011). Impact

- of structural changes due to heat-moisture treatment at different temperatures on the susceptibility of normal and waxy potato starches towards hydrolysis by porcine pancreatic alpha amylase. *Food Research International*, 44, 2594-2606.
- Vermeylen, R., Goderis, B., & Delcour, J. A. (2006). An X-ray study of hydrothermally treated potato starch. *Carbohydrate Polymers*, 64, 364–375.
- Wang, L., & Wang, Y. J. (2004). Rice starch isolation by neutral protease and high-intensity ultrasound. *Journal of Cereal Science*, 39, 291 – 296.
- Watcharatewinkul, Y., Puttanlek, C., Rungsardthong, V., & Uttapap, D. (2009). Pasting properties of a heat-moisture treated canna starch in relation to its structural characteristics. *Carbohydrate Polymers*, 75, 505–511.
- Zavareze, E. R., Storck, C. R., Castro, L. A. S., Schirmer, M. A., & Dias, A. R. G. (2010). Effect of heat-moisture treatment on rice starch of varying amylose content. *Food Chemistry*, 121, 358–365.
- Zavereze, E. R., & Dias A. R. G. (2011). Impact of heat-moisture treatment and annealing in starches: a review. *Carbohydrate Polymers*, 83, 317–328.

**Artigo II: Oxidação de amido de mandioca com ozônio em fase aquosa em diferentes pH e temperaturas de reação.**

**Resumo**

Os efeitos da oxidação com ozônio nas propriedades físico-químicas, viscoamilográficas e térmicas de amido de mandioca foram avaliados. Amido de mandioca, em solução aquosa, foi exposto ao gás ozônio por 60 minutos em diferentes pH ( 3,5; 6,5 e 9,5) e temperaturas (15; 25 e 35°C) de reação. Os resultados obtidos demonstram que a oxidação do amido de mandioca com ozônio promoveu alterações nas propriedades dos amidos modificados quando comparados ao amido nativo. Verificou-se também, que o aumento ou a redução dos valores destas propriedades são determinados pelas condições de pH e temperatura durante a modificação. O pH exerce maior efeito nas propriedades do amido oxidado com ozônio que a temperatura utilizada na reação.

Palavras-chave: Oxidação, ozônio, amido, mandioca.

## 1 Introdução

O amido oxidado é amplamente utilizado em muitas indústrias, sobretudo em aplicações onde é necessária a formação de filme, propriedades de expansão e adesão. Esta modificação normalmente é produzida pela reação do amido com um agente oxidante sob temperatura e pH controlados (WURZBURG, 1986). O processo envolve inicialmente a oxidação dos grupos hidroxilas nas posições C2, C3 e C6 dos carbonos das unidades D-glicopiranosil à grupos carbonilas e posteriormente à grupos carboxilas, sendo estes grupos os indicadores do nível de oxidação (KUAKPETOON; WANG, 2008). A oxidação provoca várias alterações na estrutura molecular do amido, sendo a extensão destas mudanças nas propriedades físico-químicas do amido oxidado dependentes principalmente da origem botânica do amido, do tipo de agente oxidante e das condições de reação (pH e temperatura) (WURZBURG, 1986).

A oxidação do amido com hipoclorito é o método de modificação mais utilizado, no entanto, também podem ser utilizados como reagentes oxidantes, periodato, peróxido de hidrogênio, bromato de sódio e permanganato de potássio (ZHANG et al., 2009; DIAS et al., 2007; WANG; WANG, 2003). Contudo, a utilização destes oxidantes tem sido condenada, pois pode provocar a geração de resíduos tóxicos de difícil tratamento, levando a problemas ambientais, além de que, traços destes elementos podem permanecer nos alimentos após o processo (KESSELMANS; BLEEKER, 1997).

Uma alternativa apresentada é a utilização do ozônio, que vem ganhando espaço no processamento de alimentos devido ao seu alto poder oxidante e pela sua rápida degradação, não deixando resíduos nos alimentos tratados (CHIATTONE et al., 2008). A oxidação de amido pode ser realizada utilizando ozônio em fase

gasosa ou em solução aquosa, sendo que a maioria dos trabalhos publicados utilizam o ozônio gasoso. Dentre estes estudos, já foram relacionados os efeitos da oxidação com ozônio nas propriedades de amido de arroz (AN; KING, 2009), milho, sagu, mandioca (CHAN et al., 2009), trigo (SANDHU et al., 2012), taioba e inhame (OLADEBEYE et al., 2013). Já o número de estudos que utilizam ozônio em solução aquosa na modificação de amido é escasso, dentre os poucos trabalhos realizados encontra-se o artigo publicado por Kesselmans e Bleeker (1997), os quais verificaram o efeito de diferentes catalisadores, pH de reação e fontes de amido na oxidação com ozônio em solução aquosa. No entanto, somente foram avaliados neste estudo os conteúdos de carbonila, carboxila e a viscosidade intrínseca, deixando uma lacuna em relação as outras propriedades dos amidos modificados. Além disso, as condições ideais de pH e temperatura de reação para a modificação de amido com ozônio ainda não estão estabelecidas, enquanto as informações destas variáveis para a modificação utilizando outros agentes oxidantes já são largamente conhecidas, fazendo com que a reação seja bem sucedida.

Diante do exposto objetivou-se verificar o efeito do pH e temperatura de reação, em amido de mandioca oxidado com ozônio, nas propriedades físico-químicas, viscoamilográficas e térmicas dos amidos modificados.

## **2 Material e Métodos**

### **2.1 Material**

Foi utilizado amido de mandioca adquirido no mercado local da cidade de Pelotas, Brasil. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

## 2.2 Oxidação do amido com ozônio

A oxidação do amido com ozônio foi realizada em um reator tipo bola de vidro com quatro entradas e capacidade de 2.000 mL, colocado dentro de um banho com controle de temperatura e envolto por água até a metade de sua parede. Foi acoplado ao sistema um agitador de haste, um termômetro de mercúrio, um potenciômetro digital com compensador de temperatura e buretas para aplicação dos reagentes e controle da reação. O amido 200 g (b.s), foi disperso em 300 mL de água destilada e adicionado o oxidante com controle simultâneo do pH e temperatura. Os tratamentos foram realizados em pH 3,5; 6,5 e 9,5 e temperaturas de 15°C; 25°C e 35°C. Quando necessário para a manutenção do pH da reação foi realizada a aplicação das soluções de ácido clorídrico (0,01 N) e hidróxido de sódio (0,01 N). A este reator foi conectado um gerador de ozônio tipo corona, com concentração de gás O<sub>2</sub> de 13 mg/L, este valor foi assumido como a concentração de O<sub>3</sub> que chega até o reator tipo bolha. Após decorridos 60 minutos de reação as amostras foram retiradas do reator e realizada a lavagem com água destilada para a retirada de resíduos de reagentes. A seguir, o amido foi seco em estufa a temperatura de 40 ± 2°C até atingir aproximadamente 11% de umidade. O amido de mandioca nativo foi utilizado como controle.

## 2.3 Conteúdo de carbonilas

A determinação do teor de carbonila foi realizada conforme método descrito por Smith (1967). Foram dispersos 4g de amido em 100 mL de água destilada. As dispersões foram aquecidas em banho de água fervente durante 30 minutos com agitação constante até a completa gelatinização do amido. As amostras gelatinizadas foram resfriadas a 40 °C, ajustou-se o pH para 3,2 e adicionou-se 15 mL de solução de cloreto de hidroxilamina. A seguir, as amostras foram seladas com

parafilme e levadas à estufa a 38°C. Após 4 horas, foi realizada a titulação com ácido clorídrico 0,1 N até pH 3,2. O teor de carbonila foi expresso em quantidade de grupos carbonilas por 100 unidades de glicose (CO/100GU) e calculado conforme a equação 1.

$$\text{CO/100GU} = \frac{(\text{Vpb} - \text{Vam}) \times F \times 0.028 \times 100}{\text{Peso da amostra (b.s.)}} \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde: Vpb = volume de HCl gasto na titulação da prova em branco (mL)

Vam = volume de HCl gasto na titulação da amostra (mL)

F = normalidade do HCl

A solução de hidroxilamina foi preparada mediante a dissolução de 25g de cloreto de hidroxilamina em água destilada, adicionando-se 100 mL de hidróxido de sódio 0,5N e completando-se o volume do balão para 500 mL. A solução foi preparada no dia da análise.

#### **2.4 Conteúdo de carboxilas**

O teor de carboxila foi determinado segundo método descrito por Chattopadhyay et al. (1997) com adaptações. Foram dispersos 2 g de amido em 25 mL de HCl 0,1 N e agitadas por 60 minutos. Na sequência a dispersão foi filtrada em funil de Büchner em bomba a vácuo com papel filtro de média porosidade. O resíduo foi lavado com 400 mL de água destilada e transferido para um béquer. A seguir, adicionou-se 300 mL de água destilada e aqueceu-se a dispersão em banho de água fervente com agitação contínua por 30 minutos até a completa gelatinização do amido. Com as amostras ainda quentes e sob agitação efetuou-se a titulação com hidróxido de sódio 0,01 N até pH 8,2. O teste em branco foi realizado com o amido sem modificação. O teor de carboxila foi expresso em quantidade de grupos

carboxila em relação a 100 unidades de glicose (COOH/100GU) e calculado conforme a equação 2.

$$\text{COOH/100GU} = \frac{(\text{V}_{\text{am}} - \text{V}_{\text{pb}}) \times \text{F} \times 0.045 \times 100}{\text{Peso da amostra (b.s)}} \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde:  $\text{V}_{\text{pb}}$  = volume de NaOH gasto na titulação da prova em branco (mL)

$\text{V}_{\text{am}}$  = volume de NaOH gasto na titulação da amostra (mL)

F = normalidade do NaOH

## 2.5 Poder de inchamento e solubilidade

O poder de inchamento e a solubilidade dos amidos foram determinados na temperatura de 90 °C, conforme método descrito por Leach et al. (1959). A determinação envolveu a suspensão em tubos de falcon de 1 g de amido em 50 mL de água aquecida (50 °C). Após 30 minutos de aquecimento em banho maria, os tubos foram resfriados à temperatura ambiente e centrifugados a 1000 g por 20 minutos. O sobrenadante foi coletado e seco em estufa (105°C) até peso constante para a quantificação da fração solúvel. Os tubos, previamente tarados, contendo os grânulos de amido intumescidos, foram pesados para determinar o poder de inchamento. A solubilidade foi calculada pela relação da massa solúvel e a massa inicial de amido, expressa em porcentagem, enquanto o poder de inchamento foi obtido pela relação da massa final intumescida pela massa inicial de amido, sendo subtraída a quantidade de amido solúvel.

## 2.6 Propriedades de pasta

As propriedades de pasta dos amidos foram avaliadas pelo RVA “*Rapid Visco Analyser*” (modelo RVA-4, *Newport Scientific*, Austrália), através do perfil *Standard*

*Analysis 1*, utilizando 3,0 g de amostra corrigida para 14% de umidade. Foram avaliados a temperatura de início de formação de pasta, viscosidade máxima, quebra da viscosidade, viscosidade final e capacidade de retrogradação.

## **2.7 Dureza de gel**

O perfil de textura de gel dos amidos foi avaliado em Texturômetro (Texture Analyser TA.XTplus, Stable Micro Systems). A mistura gelatinizada, após análise em RVA, foi selada com parafilme para prevenir a perda de umidade e armazenada em temperatura ambiente (25°C) durante a noite. A textura do gel foi determinada segundo método descrito por Horndok e Noomhorm (2007), com algumas modificações. Os géis foram perfurados a 1,0 mm.s<sup>-1</sup> até uma distância de 10 mm, usando probe de aço inoxidável (P/20, 20 mm de diâmetro). O pico de força determinado foi reportado como a dureza de gel (altura do primeiro pico).

## **2.8 Propriedades térmicas**

As propriedades térmicas das amostras foram estudadas utilizando um calorímetro diferencial de varredura (DSC, TA Instruments, modelo 2010, New Castle, USA). Foram pesados aproximadamente 2,5 mg de amido em recipientes de alumínio e adicionado água destilada (1:3 p/p). As amostras foram aquecidas sob atmosfera de nitrogênio de 20 a 100 °C com uma rampa de aquecimento de 10 °C por minuto. A entalpia de gelatinização ( $\Delta H$ ), temperatura inicial ( $T_o$ ), pico de temperatura ( $T_p$ ), temperatura final ( $T_c$ ) de gelatinização foram computados automaticamente e foi calculada a diferença de temperaturas ( $T_c - T_o$ ).

## 2.9 Análise estatística

As análises foram realizadas em triplicatas, exceto para as determinações de propriedades térmicas. Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e as médias comparadas pelo teste de Tukey com nível de 5% de significância.

## 3 Resultados e Discussão

### 3.1 Conteúdo de carbonila e carboxila

Na Tabela 1 estão apresentados os teores de carbonila, carboxila e o somatório (COH+COOH) em amidos oxidados com ozônio sob diferentes temperaturas e pH de reação. A formação dos grupos carbonila após a oxidação com ozônio, apresentou diferença em relação ao amido nativo, sendo mais intensa que a formação dos grupos carboxilas, exceto para a temperatura de 35°C em pH 6,5 e 9,5. Resultados similares aos de Chan et al. (2009), os quais obtiveram conteúdos de carbonila superiores aos de carboxila na oxidação com ozônio de amido de milho, sagu e mandioca. Segundo Kesselmans e Bleeker (1997), na oxidação de amido com ozônio ocorre preferencialmente a oxidação do C6 por meio da introdução de grupos carbonila.

O maior conteúdo de carbonila foi verificado no tratamento a pH 9,5/25°C, tendo este tratamento apresentado valor superior aos demais. Já os maiores conteúdos de carboxila foram encontrados nos tratamentos a pH 3,5/25°C e pH 9,5/35°C, sendo observados valores homogêneos de conteúdo de carboxila. O maior valor do somatório (COH+COOH) foi observado no tratamentos a pH 9,5/25°C, resultado decorrente da maior presença de carbonilas do que de carboxilas na estrutura do amido oxidado. No entanto, apesar do tratamento a pH 9,5/35°C

apresentar conteúdo de carboxila superior aos demais amidos oxidados, os conteúdos de carboxila deste tratamento reduziu em relação ao amido nativo. Ainda o somatório dos grupos carbonila e carboxila para este tratamento foi igual ao do amido nativo, demonstrando que nesta condição a oxidação não foi eficiente. Este efeito pode ter ocorrido pelo aumento da estabilidade e solubilidade do ozônio em solução aquosa quando ocorre a acidificação do meio com redução da temperatura (KHADRE; YOUSEF, 2001).

Tabela 1. Conteúdos de carbonila e carboxila formados após a oxidação do amido de mandioca em diferentes temperaturas e pH de reação.

Tratamentos	Propriedades		
	Carbonila (COH/100GU)	Carboxila (COOH/100GU)	Somatório (COH+COOH)
Nativo	0,084±0,001 <sup>f</sup>	0,012±0,001 <sup>e</sup>	0,096±0,001 <sup>f</sup>
pH3,5 T15°C	0,106±0,002 <sup>f</sup>	0,027±0,001 <sup>d</sup>	0,133±0,003 <sup>e</sup>
pH3,5 T25°C	0,324±0,011 <sup>d</sup>	0,057±0,006 <sup>a</sup>	0,382±0,004 <sup>c</sup>
pH3,5 T35°C	0,347±0,011 <sup>d</sup>	0,023±0,001 <sup>de</sup>	0,371±0,009 <sup>c</sup>
pH6,5 T15°C	0,386±0,011 <sup>c</sup>	0,045±0,006 <sup>bc</sup>	0,431±0,006 <sup>b</sup>
pH6,5 T25°C	0,425±0,029 <sup>b</sup>	0,022±0,003 <sup>de</sup>	0,447±0,031 <sup>b</sup>
pH6,5 T35°C	0,042±0,001 <sup>g</sup>	0,054±0,002 <sup>ab</sup>	0,096±0,002 <sup>f</sup>
pH9,5 T15°C	0,232±0,019 <sup>e</sup>	0,037±0,001 <sup>cd</sup>	0,269±0,019 <sup>d</sup>
pH9,5 T25°C	0,608±0,001 <sup>a</sup>	0,023±0,003 <sup>de</sup>	0,631±0,003 <sup>a</sup>
pH9,5 T35°C	0,042±0,001 <sup>g</sup>	0,058±0,006 <sup>a</sup>	0,100±0,007 <sup>ef</sup>

\* Os resultados são as médias de três determinações ± desvios padrão. Letras minúsculas diferentes na mesma coluna para cada propriedade diferem estatisticamente ( $p < 0,05$ ).

Já o alto conteúdo de carbonila encontrado no tratamento com pH 9,5 e temperatura de 25°C pode ter sido resultado da reação indireta do ozônio, principalmente com o C6 do anel glicosídico e a instabilidade do ozônio na fase

aquosa levou a decomposição do ozônio na forma do oxigênio molecular antes que a oxidação prosseguisse para a formação de grupos carboxila. Segundo Kim et al. (1999) durante o processo de ozonização a oxidação pode ocorrer via ozônio molecular, através de uma reação direta (predominante em meio ácido) ou via radical hidroxila, por meio de uma reação indireta (predominante em meio alcalino), sendo que a reação indireta é mais rápida que a direta.

Os resultados demonstram que o binômio pH/temperatura possui influência sobre o processo de oxidação com ozônio, já que a maior formação de grupos carbonila ou carboxila é verificada em combinações pH/temperatura específicas.

### **3.2 Poder de inchamento e solubilidade**

O poder de inchamento e a solubilidade foram determinados à 90°C, promovendo a quebra de pontes de hidrogênio, levando ao intumescimento dos grânulos e aumento da solubilidade do amido. Na Tabela 2 estão apresentados os resultados de poder de inchamento e solubilidade dos amidos de mandioca nativo e oxidados com ozônio em diferentes temperaturas e pH.

A oxidação favorece o poder de inchamento e a solubilidade dos grânulos de amido, através do processo de despolimerização das cadeias de amilose e amilopectina, sendo que a amilose é mais suscetível a despolimerização devido à sua natureza mais acessível e à sua estrutura linear (WANG, WANG, 2003).

Os maiores valores de poder de inchamento foram verificados nos tratamentos a pH 3,5/25°C, pH 6,5/15°C e pH 9,5/15°C. Já os menores valores foram encontrados nos tratamentos pH 3,5/15°C e pH 6,5 nas temperaturas de 25°C e 35°C.

O aumento do poder de inchamento do amido oxidado pode ser devido à introdução de grupos carboxílicos hidrofóbicos e da repulsão entre cargas negativas

(CHAN et al., 2009). Enquanto Lawal et al. (2005) atribuem a redução do poder de inchamento após oxidação a uma desintegração estrutural dentro do grânulo de amido durante o processo de modificação.

Tabela 2. Poder de inchamento, solubilidade e dureza de gel dos amidos nativo e oxidados com ozônio em diferentes temperaturas e pHs de reação.

Tratamentos	Propriedades		
	Poder de inchamento (g/g)	Solubilidade (g/g)	Dureza (N)
Nativo	37,04±0,595 <sup>c</sup>	12,82±0,745 <sup>de</sup>	0,694±0,035 <sup>d</sup>
pH3,5 T15°C	34,79±0,970 <sup>e</sup>	16,25±0,196 <sup>ab</sup>	0,771±0,065 <sup>bcd</sup>
pH3,5 T25°C	38,35±0,105 <sup>ab</sup>	15,09±0,717 <sup>bc</sup>	0,807±0,035 <sup>bcd</sup>
pH3,5 T35°C	37,35±0,152 <sup>c</sup>	14,96±0,079 <sup>c</sup>	0,716±0,013 <sup>d</sup>
pH6,5 T15°C	39,29±0,432 <sup>ab</sup>	13,46±0,195 <sup>de</sup>	0,726±0,049 <sup>d</sup>
pH6,5 T25°C	34,96±0,560 <sup>e</sup>	14,60±0,455 <sup>cd</sup>	0,758±0,042 <sup>cd</sup>
pH6,5 T35°C	35,17±0,406 <sup>e</sup>	12,37±0,037 <sup>e</sup>	0,747±0,076 <sup>cd</sup>
pH9,5 T15°C	39,83±0,088 <sup>ab</sup>	13,62±0,178 <sup>d</sup>	0,934±0,064 <sup>ab</sup>
pH9,5 T25°C	38,15±0,457 <sup>bcd</sup>	15,67±0,339 <sup>ab</sup>	1,099±0,036 <sup>a</sup>
pH9,5 T35°C	37,43±0,074 <sup>c</sup>	16,48±0,527 <sup>a</sup>	0,900±0,110 <sup>bc</sup>

\* Os resultados são as médias de três determinações ± desvios padrão. Letras minúsculas diferentes na mesma coluna para cada propriedade diferem estatisticamente ( $p < 0,05$ ).

Os maiores valores de solubilidade foram observados nos tratamentos em pH 3,5/15°C e pH 9,5 nas temperaturas de 25°C e 35°C (Tabela 2). Chan et al. (2009) também verificaram aumento da solubilidade de amido de sagu após oxidação com ozônio em diferentes tempos de oxidação. Segundo Hodge e Osman (1996) o aumento da solubilidade após a oxidação resulta da despolimerização e enfraquecimento estrutural do grânulo de amido.

### 3.3 Dureza de gel

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados de dureza do gel do amido nativo e oxidados com ozônio em diferentes temperaturas e pH de reação. A oxidação do amido de mandioca promoveu um aumento da dureza dos géis, em relação ao amido nativo. O tratamento em pH 9,5/25°C apresentou a maior dureza de gel, assim como os maiores valores de carbonila e do somatório (COH + COOH) (Tabela 1). Chan et al. (2011) também verificaram aumento da dureza de gel de amidos de milho e sagu oxidados com ozônio, quando comparados ao nativo.

Segundo Tran et al. (2007) o aumento da dureza do gel de amidos oxidados é causado principalmente pela retrogradação da amilose solubilizada nos espaços intergranulares e pela cristalização da amilopectina. Entretanto, Dias et al. (2011) verificaram que as diferenças no processo de formação do gel podem ser explicadas não só pela intensidade da oxidação através da introdução de grupos carbonila e carboxila e despolimerização, mas também pelo efeito do agente oxidante sobre as condições de reação, o qual age em locais diferentes dos componentes das unidades básicas dos amidos, levando a geração de uma diversidade de produtos que interagem uns com os outros devido a gelatinização.

### 3.4 Propriedades de pasta

Na Tabela 3 estão apresentadas as propriedades viscoamilográficas dos amidos de mandioca nativo e oxidados com ozônio em diferentes temperaturas e pH de reação. Não foram verificadas diferenças significativas entre as temperaturas de pasta dos amidos oxidados com ozônio.

Os valores de pico de viscosidade dos tratamentos pH 3,5/15°C; 25°C e pH 6,5/25°C foram significativamente menores quando comparados ao amido nativo,

enquanto os valores dos tratamentos pH 6,5/35°C e pH 9,5/15°C e 35°C foram significativamente maiores. As diferenças entre os picos de viscosidade podem ter sido resultado de dois processos distintos. A redução do pico de viscosidade pode ter sido resultado do rompimento parcial das ligações glicosídicas após o tratamento com gás ozônio, resultando em desintegração estrutural dentro do grânulo de amido (LAWAL et al., 2005; OLADEBEYE et al., 2013). Esse comportamento pode ser comprovado pelos dados de poder de inchamento (Tabela 2), onde os menores valores desta propriedade também foram encontrados nos tratamentos pH 3,5/15°C e pH 6,5/25°C.

Os resultados de viscosidade mínima dos amidos oxidados em pH 3,5/35°C e pH 6,5 em todas as temperaturas de tratamento, foram maiores quando comparados ao amido nativo. Amorim et al. (2011) também verificaram aumento de viscosidade mínima em amido de mandioca oxidado com ozônio à 40 ppm por 90 e 120 minutos de reação. Os amidos oxidados com ozônio em pH 3,5 e pH 6,5 em todas as temperaturas apresentaram valores de quebra menores que o amido nativo, enquanto os oxidados em pH 9,5/15°C e 35°C foram significativamente maiores.

A viscosidade final dos amidos modificados apresentou redução nos tratamentos pH 3,5/15°C e 25°C, assim como em pH 9,5 em todas as temperaturas de reação. Já os resultados desta propriedade para amidos oxidados em pH 6,5 em todas as temperaturas de tratamento foram maiores quando comparados ao amido nativo.

Os valores de tendência à retrogradação de todos os amidos oxidados em diferentes temperaturas e pH de reação foram significativamente menores quando comparados ao amido nativo, sendo o menor resultado encontrado no tratamento pH 6,5/35°C. Comportamento que pode ser resultado da presença dos radicais

carbonílicos e carboxílicos nos amidos oxidados, estes grupos são maiores do que a hidroxila, portanto eles podem aumentar o espaço entre as cadeias de amilose, evitando a aproximação das moléculas e diminuindo a tendência à retrogradação.

A análise conjunta das propriedades de pasta dos amidos oxidados com ozônio leva a constatação que estas são mais influenciadas pelo pH de reação do que pela temperatura. Fato evidenciado pelas propriedades de quebra, viscosidade final e tendência à retrogradação, onde os resultados encontrados seguiram praticamente a mesma tendência de redução ou aumento, independente das temperaturas de tratamento.

Tabela 3. Propriedades de pasta do amido de mandioca nativo e oxidado com ozônio em diferentes temperaturas e pHs de reação.

Tratamentos	Propriedades					
	Temperatura de pasta (°C)	Pico de viscosidade (RVU)	Viscosidade mínima (RVU)	Quebra (RVU)	Viscosidade final (RVU)	Tendência a retrogradação (RVU)
Nativo	62,02±0,076 <sup>ab</sup>	309,36±0,120 <sup>d</sup>	141,82±0,99 <sup>d</sup>	167,66±0,79 <sup>c</sup>	215,89±0,71 <sup>d</sup>	74,72±0,26 <sup>a</sup>
pH3,5 T15°C	61,23±0,076 <sup>b</sup>	292,83±0,570 <sup>f</sup>	142,02±1,67 <sup>d</sup>	150,80±2,21 <sup>ef</sup>	201,47±1,25 <sup>fg</sup>	59,44±1,90 <sup>ef</sup>
pH3,5 T25°C	61,25±0,001 <sup>b</sup>	299,61±2,17 <sup>ef</sup>	145,69±1,55 <sup>d</sup>	153,91±1,92 <sup>de</sup>	203,38±0,97 <sup>ef</sup>	59,69±0,72 <sup>de</sup>
pH3,5 T35°C	61,25±0,001 <sup>b</sup>	302,22±2,80 <sup>e</sup>	154,88±3,57 <sup>c</sup>	147,33±1,16 <sup>f</sup>	221,61±0,25 <sup>c</sup>	65,32±1,13 <sup>c</sup>
pH6,5 T15°C	61,52±0,464 <sup>ab</sup>	319,41±1,49 <sup>c</sup>	163,08±2,52 <sup>b</sup>	156,33±1,36 <sup>d</sup>	228,87±1,88 <sup>ab</sup>	57,73±0,87 <sup>ef</sup>
pH6,5 T25°C	61,82±0,452 <sup>ab</sup>	294,19±3,34 <sup>f</sup>	162,55±1,61 <sup>b</sup>	131,64±2,36 <sup>g</sup>	229,91±0,71 <sup>a</sup>	69,37±0,34 <sup>b</sup>
pH6,5 T35°C	61,30±0,132 <sup>b</sup>	323,00±4,56 <sup>bc</sup>	176,55±4,65 <sup>a</sup>	146,44±0,82 <sup>f</sup>	225,04±2,21 <sup>bc</sup>	50,80±1,42 <sup>h</sup>
pH9,5 T15°C	61,32±0,032 <sup>b</sup>	333,86±1,23 <sup>a</sup>	140,50±2,12 <sup>d</sup>	198,36±1,26 <sup>a</sup>	199,80±1,70 <sup>g</sup>	58,02±0,62 <sup>eg</sup>
pH9,5 T25°C	62,35±0,563 <sup>a</sup>	312,30±0,92 <sup>d</sup>	144,30±1,33 <sup>d</sup>	167,99±2,12 <sup>c</sup>	206,72±1,09 <sup>e</sup>	62,41±0,87 <sup>cd</sup>
pH9,5 T35°C	61,48±0,407 <sup>ab</sup>	329,22±2,69 <sup>ab</sup>	145,86±2,78 <sup>d</sup>	183,36±0,54 <sup>b</sup>	204,89±2,45 <sup>ef</sup>	56,58±0,82 <sup>fg</sup>

\* Os resultados são as médias de três determinações ± desvios padrão. Letras minúsculas diferentes na mesma coluna para cada propriedade diferem estatisticamente (p<0,05).

### 3.5 Propriedades térmicas

Na Tabela 4 estão apresentadas as propriedades de gelatinização dos amidos de mandioca nativo e oxidados em diferentes temperaturas e pH de reação.

As temperaturas e as entalpias de gelatinização dos amidos oxidados com ozônio apresentaram diferenças em relação ao amido nativo. Foi verificada redução de  $T_o$  e  $T_c$  nos amidos oxidados, enquanto  $T_p$  permaneceu inalterado. Indicando que os amidos de mandioca oxidados possuem maior capacidade de hidratação e gelatinização que o amido nativo. Simsek et al. (2012) também verificaram redução dos parâmetros de gelatinização de amido de feijão oxidado com ozônio por 30 minutos em concentração de 1500 ppm. Segundo Sandhu et al. (2008), as temperaturas e a entalpia de gelatinização dependem da microestrutura e grau de cristalinidade entre os grânulos, assim como do tamanho dos grânulos e razão entre amilose e amilopectina.

Os valores de entalpia de gelatinização dos amidos oxidados reduziram, quando comparados ao amido nativo. Resultados diferentes dos encontrados por Oladebeye et al. (2013), os quais não encontraram diferenças entre a entalpia dos amidos de taioba e inhame oxidados com ozônio em relação aos seus respectivos amidos nativos. No entanto, o comportamento da entalpia dos amidos oxidados com ozônio parece ser dependente das condições de reação. Pois, quando analisadas as entalpias dos amidos em pH 3,5 observa-se redução da entalpia com aumento da temperatura, já em pH 9,5 o aumento da entalpia com elevação da temperatura. Portanto, as variações dos resultados podem ser devido a diferenças no grau de oxidação obtidas durante a modificação, influenciadas diretamente pelas condições de reação.

Tabela 4. Propriedades térmicas do amidos nativo e oxidados em diferentes temperaturas e pH de reação.

Tratamentos	Propriedades				
	To (°C)	Tp (°C)	Tc (°C)	Tc - To (°C)	Entalpia (J/g)
Nativo	59,34	66,35	75,46	16,12	19,34
pH3,5 T15°C	58,91	66,21	73,82	14,91	13,65
pH3,5 T25°C	58,36	66,45	73,65	15,29	10,26
pH3,5 T35°C	59,80	66,17	73,28	13,48	10,21
pH6,5 T15°C	58,34	66,55	73,57	15,23	10,97
pH6,5 T25°C	59,39	65,93	74,79	15,40	12,37
pH6,5 T35°C	58,35	66,55	73,69	15,34	11,06
pH9,5 T15°C	57,54	66,82	74,46	16,92	8,56
pH9,5 T25°C	59,61	66,88	74,77	15,16	9,33
pH9,5 T35°C	59,87	66,96	75,50	15,63	12,35

To = temperatura de início; Tp = temperatura de pico; Tc = temperatura de conclusão.

#### 4 Conclusões

A oxidação do amido de mandioca com ozônio promoveu alterações nas propriedades dos amidos modificados quando comparados ao amido nativo. Nas condições do estudo não foi possível determinar o pH e temperatura para a reação, no entanto o aumento ou a redução das propriedades dos amidos oxidados são determinados pelas condições de pH e temperatura. O pH da reação exerce maior influência nas propriedades de amido oxidado com ozônio que a temperatura utilizada.

#### 5 Referências

AMORIM, E. O.C.; DOVAL, V. C.; CRISTIANINI, M. Effect of ozonation on the sensory characteristics and pasting properties of cassava starch. **Procedia Food Science**. v. 1, p. 914 – 919, 2011.

AN, H. J.; KING, J. M. Using ozonation and amino acids to change pasting of rice starch. **Journal of Food Science**. v. 74, p. 278 – 283, 2009.

CHAN, H. T.; LEH, C. P.; BHAT, R.; SENAN, C.; WILLIAMS, P.A.; KARIM, A.A. Molecular structure, rheological and thermal characteristics of ozone-oxidized starch. **Food Chemistry**, v. 126, p. 1019–1024, 2011.

CHAN, H. T.; BHAT, R.; KARIM, A. A. Physicochemical and functional properties of ozone-oxidized starch. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, p. 5965 – 5970, 2009.

CHATTOPADHYAY, S.; SINGHAL, R. S.; KULKARNI, P. R. Optimization of conditions of synthesis of oxidized starch from corn and amaranth for use in film-forming applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 34, p. 203–212, 1997.

CHIATTONE, P. V.; TORRES, L. M.; ZAMBIAZI, R. C. Aplicação do ozônio na indústria de alimentos. **Alimentos e Nutrição**, v. 19, p. 341 – 349, 2008.

DIAS, A. R. G., ELIAS, M. C., OLIVEIRA, M., HELBIG, E. Oxidação dos amidos de mandioca e de milho comum fermentados: desenvolvimento da propriedade de expansão. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, p. 794 - 799, 2007.

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

HORMDOK, R., NOOMHORM, A. Hydrothermal treatments of rice starch for improvement of rice noodle quality. **LWT – Food Science and Technology**, v. 40, p. 1723-1731, 2007.

HODGE, J.E.; OSMAN, E.M. Carbohydrates. In O.R. Fennema (Ed.), **Food Chemistry**. New York: Marcel Dekker. P.47, 1996.

KAUR, B.; ARIFFIN, F.; BHAT, R.; KARIM, A. Progress in starch modification in the last decade. **Food Hydrocolloids**, v. 26, p. 398-404, 2012.

KESSELMANS, R. P. W.; BLEEKER, I. P. Method for oxidizing polysaccharides using ozone in the presence of a halogenide-containing catalyst. **World Intellectual Property Organization** WO/1997/032903, 1997.

KHADRE, M. A.; YOUSEF, A. E; KIM, J.G. Microbiological Aspects of Ozone Applications in Food: A Review. **Journal of Food Science**, v.66, n.9, p. 1242 – 1252, 2001.

KIM, J.G; YOUSEF, A.E.; DAVE, S. Application of ozone for enhancing the microbiological safety and quality of foods: a review. **Journal of Food Protection**, v. 62, n. 9, p. 1071-1087, 1999.

KUAKPETOON, D. S., WANG, Y. J. Locations of hypochlorite oxidation in corn starches varying in amylose content. **Carbohydrate Research**, v. 343, p. 90 - 100, 2008.

LAWAL, O.S.; ADEBOWALE, K.O.; OGUNSANWO B.M.; BARBA L.L.; ILO, N.S.; Oxidized and acid thinned starch derivatives of hybridmaize: functional characteristics, wide-angle X-ray diffractometry and thermal properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 35, p. 71-79, 2005.

LEACH, H. W., MCCOWEN, L. D., SCHOCH, T. J. Structure of the starch granule. I. Swelling and solubility patterns of various starches. **Cereal Chemistry**, 36, p. 534-544, 1959.

OLADEBEYE, A. O.; ALADESANMI AUGUSTINE OSHODI, A.A.; AMOO, I. A.; KARIM, A. A. Functional, thermal and molecular behaviours of ozone-oxidised cocoyam and yam starches. **Food Chemistry**, v. 141, p. 1416–1423, 2013.

OLAYINKA, O. O.; ADEBOWALE, K. O.; OLU-OWOLABI, B. I. Physicochemical properties, morphological and X-ray pattern of chemically modified white sorghum starch. **Journal Food Science and Technology**, v. 48, p. 96 – 101, 2011.

SANDHU, K. S., KAUR, M., SINGH, N., LIM, S. A comparison of native and oxidized normal and waxy corn starches: Physicochemical, thermal, morphological and pasting properties. **LWT – Food Science and Technology**, v. 41, p. 1000–1010, 2008.

SANDHU, H. P. S.; MANTHEY, F. A.; SIMSEK, S. Ozone gas affects physical and chemical properties of wheat (*Triticum aestivum* L.) starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 1261-1268, 2012.

SIMSEK, S.; OVANDO-MARTÍNEZ, M.; WHITNEY, K.; BELLO-PÉREZ, L.A. Effect of acetylation, oxidation and annealing on physicochemical properties of bean starch. **Food Chemistry**, v. 134, p. 1796–1803, 2012.

SMITH, R. J. Production and used of hypochlorite oxidized starches In R. L. Whistler, & E. F. Paschall (Eds.), *Starch chemistry and technology*. New York: Academic Press, 1967.

TRAN, T., PIYACHOMKWAN, K., SRIROTH, K., Gelatinization and Thermal Properties of Modified Cassava Starches, **Starch/Stärke**, v. 59, p. 46–55, 2007.

ZHANG, Y. R., ZHANG, S. D., WANG, X. L., CHEN, R. Y., WANG, Y. Z. Effect of carbonyl content on the properties of thermoplastic oxidized starch, **Carbohydrate Polymers**, 78, p. 157–161, 2009.

WANG, Y.; WANG, L. Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. **Carbohydrate Polymers**, v. 52, p. 207–217, 2003.

Wurzburg, O. B. Converted Starches. In O. B. Wurzburg (Ed.), **Modified starches: Properties and uses**. Boca Raton, FL: CRC Press, 1986.

### 3 CONCLUSÕES GERAIS

O tratamento térmico em baixa umidade promoveu alterações nas propriedades físico-químicas, térmicas e viscoamilográficas de amido de arroz, mandioca e pinhão. TTBU provocou mudanças na intensidade dos picos e na cristalinidade relativa dos difratogramas de raio-X. A maior redução na cristalinidade relativa foi observada em TTBU a 120°C em amido de arroz, enquanto o amido de pinhão mudou o padrão de tipo-C para padrão tipo-A quando submetido ao TTBU.

O poder de inchamento dos amidos com TTBU duplo foi diferente dos com TTBU simples, somente para amido de arroz. TTBU simples e duplo a 120°C promovem uma gelatinização parcial do amido de arroz, reduzindo a dureza de gel do amido de arroz, tendência a retrogradação e viscosidade final, quando TTBU simples a 120°C foi aplicado. O amido de pinhão submetido ao TTBU simples e duplo a 120°C apresenta uma redução na dureza de gel quando comparado ao amido de pinhão tratado a 100°C. No entanto, a variação de temperatura de gelatinização ( $T_c - T_o$ ) do amido com TTBU simples e duplo a 120°C aumentou quando comparado ao amido de pinhão nativo, indicando a formação de novos cristais de amido com estabilidades térmicas diferentes.

O amido submetido ao TTBU simples a 120°C é o mais indicado para a aplicação em alimentos, onde são necessários baixo poder de inchamento, baixa viscosidade e alta estabilidade térmica, principalmente quando a fonte disponível for amido de arroz.

A oxidação do amido de mandioca com ozônio promoveu alterações nas propriedades dos amidos modificados quando comparados ao amido nativo. A formação dos grupos carbonila após a oxidação com ozônio, apresentou diferença

em relação ao amido nativo, sendo mais intensa que a formação dos grupos carboxilas, exceto para o pH 6,5/35°C e pH 9,5/35°C. Os maiores valores de poder de inchamento foram verificados nos tratamentos a pH 3,5/25°C, pH 6,5/15°C e pH 9,5/15°C. Os maiores valores de solubilidade foram observados nos tratamentos em pH 3,5/15°C e pH 9,5 nas temperaturas de 25°C e 35°C. O tratamento em pH 9,5/25°C apresentou a maior dureza de gel, assim como os maiores valores de carbonila e do somatório (COH + COOH).

Os valores de pico de viscosidade dos tratamentos pH 3,5/15°C; 25°C e pH 6,5/25°C foram significativamente menores quando comparados ao amido nativo. Esse comportamento pode ser comprovado pelos dados de poder de inchamento, onde os menores valores desta propriedade também foram encontrados nos tratamentos pH 3,5/15°C e pH 6,5/25°C.

Os valores de tendência à retrogradação de todos os amidos oxidados em diferentes temperaturas e pH de reação foram significativamente menores quando comparados ao amido nativo, sendo o menor resultado encontrado no tratamento pH 6,5/35°C. Comportamento decorrente da presença dos radicais carbonílicos e carboxílicos nos amidos oxidados, estes grupos são maiores do que a hidroxila, portanto eles podem aumentar o espaço entre as cadeias de amilose, evitando a aproximação das moléculas e diminuindo a tendência à retrogradação.

As temperaturas e as entalpias de gelatinização dos amidos oxidados com ozônio apresentaram diferenças em relação ao amido nativo. Foi observada redução de  $T_o$  e  $T_c$  nos amidos oxidados, enquanto  $T_p$  permaneceu inalterado. Indicando que os amidos de mandioca oxidados possuem maior capacidade de hidratação e gelatinização do que o amido nativo. A entalpia de gelatinização dos amidos oxidados reduziu, quando comparada ao amido nativo.

Nas condições utilizadas no estudo não foi possível determinar o pH e temperatura para a reação com ozônio, no entanto, o aumento ou a redução das propriedades dos amidos oxidados são determinados pelas condições de pH e temperatura. No entanto, pode-se verificar que o pH da reação exerce maior influência nas propriedades de amido oxidado com ozônio que a temperatura utilizada.

#### 4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEBOWALE, K. O.; OLU-OWOLABI, B. I.; OLAYINKA, O. O.; LAWAL, O. S. Effect of heat–moisture treatment and annealing on physicochemical properties of red sorghum starch. **African Journal of Biotechnology**, v. 4, p. 928-933, 2005.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, p. 818 - 824, 2004.

AN, H. J.; KING, J. M. Using ozonation and amino acids to change pasting of rice starch. **Journal of Food Science**, v. 74, p. 278 – 283, 2009.

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

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

CASEY, J. S.; KAVAKLI, H.; OKITA, T., W. Engineering starch for increased quantity and quality. **Trends in Plant Science**, v. 5, p. 291 – 298, 2000.

CEREDA, M. P. (org.). **Propriedades gerais de amido**. (Série: Culturas de tuberosas amiláceas latino-americanas, v. 1), São Paulo, Fundação Cargill, v. 1, Cap. 8, 221 p, 2001.

CEREDA, M. P.; WOSIACKI, G. Characterization of Pinhão Starch. Part I. Extraction and Properties of the Starch Granules. **Starch/Stärke**. v. 37, p. 224-227, 1985.

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O.; DEMIATE, I. M. Amidos modificados. In: CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F. **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, v.3, p. 246-332, 2001.

CHAN, H. T.; BHAT, R.; KARIM, A. A. Physicochemical and functional properties of ozone-oxidized starch. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, p. 5965 – 5970, 2009.

CHAN, H. T.; FAZILAH, A.; BHAT, R., LEH, C. P.; KARIM, A. A. Effect of deproteinization on degree of oxidation of ozonated corn starch. **Food Hydrocolloids**, v. 26, p. 339-343, 2012.

CHAN, H. T.; LEH, C. P.; BHAT, R.; SENAN, C.; WILLIAMS, P. A.; KARIM, A. A. Molecular structure, rheological and thermal characteristics of ozone-oxidized starch. **Food Chemistry**, v. 126, p. 1019–1024, 2011.

CHIATTONE, P. V.; TORRES, L. M.; ZAMBIAZI, R. C. Aplicação do ozônio na indústria de alimentos. **Alimentos e Nutrição**, v. 19, p. 341 – 349, 2008.

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

CHUNG, H. J.; LIU, Q.; HOOVER, R. Effect of single and dual hydrothermal treatments on the crystalline structure, thermal properties, and nutritional fractions of pea, lentil, and navy bean starches. **Food Research International**, v. 43, p. 501–508, 2010.

CHUNG, H. J., LIU Q.; HOOVER, R. The impact of single and dual hydrothermal modifications on the molecular structure and physicochemical properties of normal corn starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 44, p. 203–210, 2009.

DIAS, A. R. G.; ELIAS, M. C.; OLIVEIRA, M.; HELBIG, E. Oxidação dos amidos de mandioca e de milho comum fermentados: desenvolvimento da propriedade de expansão. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 27, p. 794 - 799, 2007.

**FORMA CÍCLICA DA GLICOSE.** Disponível em <http://www.daanvanalten.nl/quimica/module12/cap0212sacarideos.html>. Acesso em: 27 jun. 2013.

FORSSELL, P.; HAMUNEN, A.; AUTIO, K.; SUORTTI, T.; POUTANEN, K. Hypochlorite oxidation of barley and potato starch. **Starch/Starke**, v. 47, p. 371–377, 1995.

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

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

GUZEL-SEYDIM, Z. B.; BEVER JUNIOR, P. I.; GREENE, A. K. Efficacy of ozone to reduce bacterial populations in the presence of food components. **Food Microbiology**, v. 21, p. 475-479, 2004.

HAN, J. S. Changes of dynamic viscoelastic properties of oxidized cornstarch suspensions during heating and cooling. **Food Science and Biotechnology**, v. 11, p. 231–237, 2002.

HAN, J. S.; AHN, S. Y. Physicochemical properties of cornstarch oxidized with sodiumhypochlorite. **Journal of Korean Society Food Science Nutrition**, v. 31, p. 189–195, 2002.

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

HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: A Review. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, p. 253-267, 2001.

HOOVER, R. The Impact of Heat-Moisture Treatment on Molecular Structures and Properties of Starches Isolated from Different Botanical Sources. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 50, p. 835 - 847, 2010.

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

Hoover, R.; Vasanthan, T. The flow properties of native, heat–moisture treated and annealed starches from wheat, oat, potato and lentil. **Journal of Food Biochemistry**, v. 18, p. 67–82, 1994.

JAYAKODY, L.; HOOVER, R. Effect of annealing on the molecular structure and physicochemical properties of starches from different botanical origins - A review, **Carbohydrate Polymers**, v. 74, p. 691-703, 2008.

KAUR, B.; ARIFFIN, F.; BHAT, R.; KARIM, A. Progress in starch modification in the last decade. **Food Hydrocolloids**, v. 26, p. 398-404, 2012.

KESSELMANS, R. P. W.; BLEEKER, I. P. Method for oxidizing polysaccharides using ozone in the presence of a halogenide-containing catalyst. **World Intellectual Property Organization WO/1997/032903**, 1997.

KHADRE, M. A.; YOUSEF, A. E.; KIM, J. G. Microbiological aspects of ozone applications in food: a review. **Journal of Food Science**, v.66, p. 1241-1252, 2001.

KIM, J.G; YOUSEF, A.E.; DAVE, S. Application of ozone for enhancing the microbiological safety and quality of foods: a review. **Journal of Food Protection**, v.62, p.1071-1087, 1999.

KUAKPETOON, D.; WANG, Y. J. Characterization of different starches oxidized by hypochlorite. **Starch/Stärke**. v. 53, p. 211 – 218, 2001.

KUAKPETOON, D.; WANG, Y. J. Structural characteristics and physicochemical properties of oxidized corn starches varying in amylose content. **Carbohydrate Research**, v. 341, p. 1896 – 1915, 2006.

LAJOLO, F.M.; MENEZES, E.W. **Carboidratos em alimentos regionais Iberoamericanos**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2006. 648p.

LINDEBOOM, N.; CHANG, P. R.; TYLER, R. T. Analytical, Biochemical and Physicochemical Aspects of Starch Granule Size, with Emphasis on Small Granule Starches: A Review, **Starch/Stärke**, v. 56, p. 89–99, 2004.

LIANG, X., KING, J. M. Pasting and Crystalline Property Differences of Commercial and Isolated Rice Starch with Added Amino Acids. **Journal of Food Science**, v. 68, p. 832-838, 2003.

LIU, Q. Starch Modifications and Applications. In: CUI, S. W (Ed.). **Food Carbohydrates: Chemistry, Physical Properties, and Applications**, CRC Press, 2005. cap. 7, p. 357-406.

MATSUGUMA, L. S. **Caracterização do amido de mandioca salsa (*Arracacia xanthorrhiza*) nativo e modificado por oxidação**. 2006. 112p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR, 2006.

MORAES, S.G; FREIRE, R.S; DURÁN, N. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. **Chemosphere**, v.40, p.369-373. 2000.

NAITO, S.; TAKAHARA, H. Ozone contribution in Food Industry in Japan. **Ozone: Science & Engineering**. v. 28, p. 425 – 429, 2006.

OLADEBEYE, A. O.; OSHODI, A. A.; AMOO, I. A.; KARIM, A. A. Functional, thermal and molecular behaviours of ozone-oxidised cocoyam and yam starches. **Food Chemistry**, v. 141, p. 1416-1423, 2013.

PARKER, R.; RING, S.G. Aspects of the physical chemistry of starch. **Journal of Cereal Science**, v.34, p.1-17, 2001.

PENG, L.; ZHONGDONG, L.; KENNEDY, J. F. The study of starch nano-unit chains in the gelatinization process, **Carbohydrate Polymers**, v.68, p. 360–366, 2007.

SANDHU, H. P. S.; MANTHEY, F. A.; SIMSEK, S. Ozone gas affects physical and chemical properties of wheat (*Triticum aestivum* L.) starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 1261-1268, 2012.

SANDHU, K. S.; SINGH, N.; KAUR, N. Characteristics of the different corn types and their grain fractions: physicochemical thermal, morphological and rheological properties of starches. **Journal of Food Engineering**. v. 64, p. 119 – 127, 2004.

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**, v. 28, p. 66 – 77, 2008.

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.

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

SMITH, A. M. The biosynthesis of the starch granule. **Biomacromolecules**, v. 2, p. 335–341, 2001.

TESTER, R.F.; DEBON, S.J.J.; SOMMERVILLE, M.D. Annealing of maize starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 42, p. 287-299, 2000.

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

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

WANG, Y.;WANG, L. Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. **CarbohydratePolymers**, v. 52, p. 207–217, 2003.

WU, J.; LUAN, T.; LAN, C.; LO, W. H.; CHAN, G. Y. S. Removal of Residual Pesticides on Vegetable Using Ozonated Water.**Food Control**, v. 18, p. 466 – 472, 2007.

WURZBURG, O. B. **Converted starches**. In Modified Starches: Properties and Uses; Wurzburg, O. B., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1986.

ZHANG, S. D.; ZHANG, Y. R.; ZHU, J.; WANG, X. L.; YANG, K. K.; WANG, Y. Z. Modified corn starches with improved comprehensive properties for preparing thermoplastics. **Starch/Stärke**, v. 59, p. 598 - 607, 2007.

ZHONG, Z; SUN, S. Thermal characterization and phase behavior of cornstarchstudied by differential scanning calorimetry. **Journal of Food Engineering**, v. 69, p. 453-459, 2005.