

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
COORDENAÇÃO DE TECNOLOGIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS
CURSO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
CÂMPUS CAMPO MOURÃO - PARANÁ

JULIANA MARQUES PEREIRA

**OXIDAÇÃO DO AMIDO DE MILHO COM HIPOCLORITO DE
SÓDIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO

2014

JULIANA MARQUES PEREIRA

OXIDAÇÃO DO AMIDO DE MILHO COM HIPOCLORITO DE SÓDIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Trabalho de conclusão de curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso Superior de Engenharia de Alimentos da Coordenação dos Cursos de Tecnologia e Engenharia de Alimentos, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Câmpus Campo Mourão, como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheira de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Manuel Salvador Plata Oviedo.

CAMPO MOURÃO

2014



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Campo Mourão

Coordenação de Engenharia de Alimentos
Engenharia de Alimentos



TERMO DE APROVAÇÃO

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

OXIDAÇÃO DO AMIDO DE MILHO COM HIPOCLORITO DE SÓDIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Por

JULIANA MARQUES PEREIRA

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado em 26 de Fevereiro de 2014 como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Manuel Salvador Plata Oviedo

Evandro Bona

Alberto Cavalcanti Vitorio

Nota: O documento original e assinado pela Banca Examinadora encontra-se na coordenação de Engenharia de Alimentos da UTFPR câmpus Campo Mourão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, que através da força do teu espírito, me fez superar as dificuldades encontradas no caminho. E consegui mais uma conquista ao concluir este trabalho.

Ao meu pai Sinésio Sebastião Pereira, por tudo que fez por mim, pelo exemplo e pelo apoio, e por nunca me deixar desistir. Agradeço também a minha mãe Márcia Marques da Fonseca que mesmo estando longe me tem em suas orações me apoiando sempre.

Agradeço também a todos os professores que me acompanharam durante a graduação, em especial ao Prof. Dr. Manuel Salvador Vicente Plata Oviedo, responsável pela realização deste trabalho, pela paciência e inteligência na orientação e valorização desta pesquisa.

Agradeço a toda a minha família que esteve do meu lado me apoiando.

Aos meus irmãos Carina Marques Pereira e João Vitor Marques Pereira por me fazerem feliz e amada, pelo companheirismo, carinho e atenção quando preciso.

Ao meu Noivo Alan Batista da Silva pela paciência e compreensão ao longo desta jornada, pelo amor e carinho.

A todos os membros da banca examinadora, pelas sugestões e correções apresentadas.

Aos meus colegas de curso e disciplinas que compartilharam comigo seus conhecimentos.

RESUMO

PEREIRA, Juliana M. **OXIDAÇÃO DO AMIDO DE MILHO COM HIPOCLORITO DE SÓDIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**. 2014. 46 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Engenharia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Campo Mourão, 2014.

O amido é constituído basicamente por uma mistura de dois polissacarídeos, amilose e amilopectina. As proporções de amilose e amilopectina influem no grau de gelatinização e na viscosidade do amido. Os amidos nativos são prontamente disponíveis, apresentando preços baixos e como um ingrediente natural. A produção de amidos modificados é uma alternativa praticada há algum tempo com o objetivo de superar uma ou mais limitações dos amidos nativos e assim aumentar a utilidade deste polímero nas aplicações industriais. A modificação de amidos permite melhorar a retenção de água, aumentar a estabilidade, melhorar a sensação ao paladar e brilho, gelificar, dispersar ou conferir opacidade. O objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos da oxidação do amido de milho sobre os teores de grupos carboxilas e carbonilas, de amilose, de dextrose equivalente, viscosidade aparente e intrínseca, análise dos géis, claridade de pasta e retrogradação da pasta diluída de amidos. A oxidação dos amidos provocou diminuição da viscosidade aparente e intrínseca, e aumento dos teores de carboxilas, carbonilas e dextrose equivalente. Em relação ao amido nativo o que obteve maior mudança no seu comportamento foi o amido de milho oxidado com 2% de cloro ativo.

Palavras-chave: Amido de Milho, Oxidação, Hipoclorito de Sódio, Peróxido de Hidrogênio.

ABSTRACT

PEREIRA, Juliana. M. **OXIDATION OF STARCH OF MAIZE WITH SODIUM HYPOCHLORITE AND HYDROGEN PEROXIDE**. 2014. 46 f. Trabalho de Conclusão de Curso. (Engenharia de Alimentos), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2014.

Starch is composed primarily of a mixture of two polysaccharides, amylose and amylopectin. The proportions of amylose and amylopectin influence the degree of gelatinization and viscosity of the starch. Native starches are readily available, with low prices and as a natural ingredient. The production of modified starches is practiced for some time in order to overcome limitations of one or more native starches and thereby increase the usefulness of this polymer for industrial applications alternative. The modification of starch improves the water retention, enhance stability, improve the sense and shine to the taste, gel, dispersing or confer opacity. The objective of this study was to evaluate the effects of oxidation of starch on the levels of carbonyl and carboxyl groups, amylose, dextrose equivalent, apparent and intrinsic viscosity analysis of gels, clarity pulp and retrogradation of starch diluted folder. The oxidation of starches caused a reduction of the apparent and intrinsic viscosity, and increased levels of carboxyl, carbonyl and dextrose equivalent. Compared to the native starch with highest change in his behavior was oxidized corn starch with 2% active chlorine.

Keywords: Starch of Maize, Oxidation, Sodium Hypochlorite, Hydrogen Peroxide.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- Principais modificações do amido.....	16
TABELA 2 – Percentuais médios do teor de grupos carbonilas e carboxílicos (%COOH) das amostras avaliadas.....	27
TABELA 3 - Resultados da determinação da viscosidade intrínseca e % de amilose do amido de milho nativo e oxidados com peróxidos de hidrogênio e hipoclorito de sódio com percentagens 1 e 2%.....	28
TABELA 4 – Resultados da determinação do teor de carboidratos redutores equivalentes em glicose (DE) e da viscosidade aparente (cP) de géis do amido de milho nativo e dos oxidados com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio.....	30
TABELA 5 – Análise dos géis no amido nativo e oxidados com hipoclorito de sódio 1 e 2% e peróxido de hidrogênio 1 e 2%.....	32
TABELA 6 – Valores de transmitância (%) das dispersões de amidos nativo e oxidados com hipoclorito de sódio 1 e 2% e peróxido de hidrogênio 1 e 2%.....	33
TABELA 7 – Valores de % taxa de sobrenadante da análise de retrogradação de pasta diluída dos amidos nativo e oxidados nas percentagens 1 e 2% com peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio.....	34

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	08
2. OBJETIVOS.....	10
2.1. OBJETIVO GERAL.....	10
2.2. OBJETIVO ESPECÍFICO.....	10
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
3.1. AMIDOS.....	11
3.2. AMIDOS MODIFICADOS.....	12
3.3. AMIDOS OXIDADOS.....	14
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	16
4.1. MATERIAIS.....	16
4.2. OXIDAÇÃO.....	16
4.2.1. Lavagem do amido.....	17
4.2.2. Secagem.....	17
4.2.3. Moagem.....	17
4.2.4. Determinação de umidade.....	18
4.3. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GRUPOS CARBOXILAS.....	20
4.4. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GRUPOS CARBONILAS.....	21
4.5. VISCOSIDADE APARENTE.....	21
4.6. ANÁLISE DOS GÉIS.....	22
4.7. DETERMINAÇÃO DE DEXTROSE EQUIVALENTE.....	22
4.8. DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE INTRÍNSECA.....	23
4.9. DETERMINAÇÃO DA AMIOSE.....	24
4.10. DETERMINAÇÃO DA CLARIDADE DE PASTA (TRANSMITÂNCIA).....	25
4.11. RETROGRADAÇÃO DE PASTA DILUÍDA DE AMIDOS.....	25
4.12. ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	26
5. RESULTADO E DISCUSSÃO.....	27
5.1. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GRUPOS CARBOXILAS E CARBONILAS.....	27
5.2. DETERMINAÇÃO DA AMIOSE E VISCOSIDADE INTRÍSECA.....	28
5.3. DETERMINAÇÃO DA DEXTROSE EQUIVALENTE E VISCOSIDADE APARENTE.....	30
5.4. ANÁLISE DOS GÉIS.....	31
5.5. CLARIDADE DE PASTA.....	33
5.6. RETROGRADAÇÃO DE PASTA DILUÍDA DE AMIDOS.....	34
6. CONCLUSÃO.....	35
7. REFERÊNCIA.....	36
ANEXO 01.....	43
ANEXO 02.....	45

1. INTRODUÇÃO

Fonte de reserva dos vegetais, o amido pode ser encontrado em raízes, sementes e tubérculos sendo constituído, basicamente, por uma mistura de dois polissacarídeos, amilose e amilopectina onde estes constituintes variam de acordo com a espécie e o grau de maturação, o tamanho dos grânulos. O tamanho dos grânulos, a viscosidade, o grau de ramificação, e as propriedades de gelatinização variam muito, o que pode afetar sua digestibilidade e sua função em alimentos processados (SPIER, 2010).

O amido é utilizado na indústria de alimentos e farmacêutica para alterar diversas características, tais como, textura, aparência, umidade, consistência e estabilidade durante o processamento e posterior armazenagem (National Starch and Chemical Industrial Ltda, 1995).

A introdução de certos compostos na estrutura do amido ou por meio de tratamentos físicos pode modificar o seu comportamento. E essas modificações permitem obter uma “moldagem” do amido de acordo com a finalidade em que é desejada (CIACCO; CRUZ, 1982).

A produção de amidos modificados é uma alternativa praticada há algum tempo com o objetivo de superar uma ou mais limitações dos amidos nativos e assim aumentar a utilidade deste polímero nas aplicações industriais (LEONEL *et al.*, 1998; WURZBURG, 1986).

Os tratamentos oxidativos, com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio, são alguns dos métodos de modificação química dos amidos. Durante a oxidação ocorre a quebra das ligações D – glicana α -1,4 e D – glicana α -1,6. Como a ligação α -1,4 é a responsável pela ligação entre monômeros de glicose, a oxidação causa a despolimerização e ao mesmo tempo pode haver inclusão de grupos carbonílicos (C=O) e carboxílicos (COOH), que evitam a retrogradação (SOROKIN *et al.*, 2004). Por serem mais volumosos que as hidroxilas, os grupos carboxílicos aumentam o espaço entre as cadeias de amilose evitando que estas se aproximem o suficiente para retrogradar (DIAS, 2001).

O amido oxidado mantém a estrutura granular e a insolubilidade em água fria. Quando gelatinizado mostra propriedades de interesse industrial

como a capacidade de geração de pastas fluidas com alto teor de sólidos, elevada transparência e resistência à retrogradação devido a presença dos grupos carboxilas, formação de filme e propriedade de retenção de água. Outras aplicações são como material de coberturas de alimentos, agentes ligantes em produtos de confeitaria e como emulsificantes (TORNEPORT *et al.*, 1990; WING, 1994; CEREDA *et al.*, 2003; KUAKPETOON *et al.*, 2001).

Poucos são os trabalhos que comparam as propriedades do amido de milho oxidados com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio, portanto o presente trabalho tem a finalidade de comparar a suscetibilidade deste amido a oxidação com os agentes oxidantes acima citados.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como objetivo oxidar o amido de milho com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio e avaliar propriedades físico-químicas e funcionais dos amidos oxidados.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Oxidar o amido de milho com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio.
- Avaliar o efeito de oxidação no teor de amilose do amido.
- Determinar os teores de grupos carboxilas e carbonilas.
- Verificar o efeito da oxidação na claridade de pasta do amido.
- Determinar a viscosidade intrínseca e aparente.
- Observar o teor de carboidratos redutores equivalente em glicose.
- Determinar a retrogradação de pasta diluída de amidos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. AMIDOS

A principal substância de reserva nas plantas superiores é o amido, e fornece de 70 a 80% das calorias consumidas pelo homem. Os amidos encontrados nas plantas ocorrem tanto nos órgãos de reserva quanto em grãos de cereais e em tubérculos e raízes (CEREDA; LEONEL, 2002).

Na indústria alimentícia, o amido é bastante utilizado para alterar ou controlar diversas características, como textura, aparência, umidade, consistência e estabilidade no *shelf life*. É também utilizado para ligar ou desintegrar; expandir ou adensar; clarear ou tornar opaco; reter umidade ou inibi-la; produzir textura curta ou fibrosa; textura lisa ou polposa; coberturas leves ou crocantes. Serve também para estabilizar emulsões quanto para formar filmes resistentes ao óleo. O amido pode ser usado também como auxiliar em processos na composição de embalagens e na lubrificação ou equilíbrio do teor de umidade (FANIE, 2009).

O amido é constituído quimicamente por dois polímeros: amilose e amilopectina que estão presentes no grânulo de forma associada e em proporções que variam de acordo com a espécie vegetal e com o grau de maturação. As proporções de amilopectina e amilose influem no grau de gelatinização e na viscosidade do amido. São encontrados em quantidades pequenas, lipídios, proteínas, fósforo e minerais, que mesmo apresentando teores baixo podem influenciar nas propriedades do amido (HOSENEY, 1996; ATHIE, 1998).

O principal produto obtido da moagem úmida dos grãos é o amido de milho. A sua produção nos Estados Unidos da América do Norte tem 60% destinada a produção de adoçantes e 40% usadas para fins alimentícios e industriais. Sendo classificados os adoçantes comerciais em: xaropes comuns de milho, xarope de milho com alto teor de frutose e maltodextrinas (WHITE; POLAK, 1995).

3.2. AMIDOS MODIFICADOS

No desenvolvimento de produtos alimentícios, farmacêuticos e industriais, os amidos nativos possuem certas características inerentes para o seu uso. Apesar disso, eles são prontamente disponíveis, apresentando preços baixos e como um ingrediente natural. Com a chegada de sistemas de processamento mais sofisticados, foi possível atender necessidades da indústria, com a obtenção de produtos derivados do amido, que não poderiam ser atendidas com o uso de amidos regulares ou nativos. Sendo denominados esses novos produtos de amidos modificados (PEREIRA, 2011).

Na fabricação de amidos modificados alimentícios ou industriais, a utilização de reagentes e técnicas, tem sido estudadas e testadas para melhorar a sua funcionalidade. O amido pode ser química e fisicamente modificado visando atender requerimentos específicos, com isso a sua utilização vem ganhando importância contínua na indústria alimentícia (PEREIRA, 2011).

Para alterar as propriedades naturais do amido, são realizadas frequentemente modificações químicas, a fim de que eles possam ser utilizados em aplicações alimentícias ou industriais. Algumas das principais modificações químicas serão apresentadas abaixo na Tabela 1. Os amidos modificados têm suas propriedades físico-químicas alteradas quando comparadas com seus amidos nativos e apresentam modificações na estrutura química de algumas das unidades glucopiranosídicas do polímero. Geralmente essas modificações envolvem oxidação, esterificação, eterificação, cloração, piroconversão e a introdução de ligações cruzadas (BATISTA *et al.*, 2010).

Tabela 1- Principais modificações do amido.

Tipo de modificação	Principal objetivo	Tratamento
Substituição	Inibir a retrogradação	Anidrido acético, Óxido de propileno
Intercruzamento	Fortalecer o grânulo	Oxicloreto de fósforo Trimetafosfato de sódio Anidrido adípico
Oxidação	Baixa viscosidade Inibir retrogradação	Hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio.

Fonte: Adaptado de BILIADERIS, 1992.

Segundo a National Starch & Chemical (1997), os grânulos não modificados do amido nativo hidratam facilmente, intumescem rapidamente, se rompem, perdem viscosidade e produzem uma pasta pouco espessa, bastante elástica e coesiva.

Para proporcionar propriedades funcionais de espessamento, gelificação, adesão ou formação de filmes, a modificação dos amidos é um fator muito importante. A modificação de amidos permite melhorar a retenção de água, aumentar a estabilidade, melhorar a sensação ao paladar e brilho, gelificar, dispersar ou conferir opacidade, segundo a National Starch & Chemical (1997).

A modificação do amido, utilizado em alimentos, para aumentar a consistência da pasta. A introdução de grupos funcionais na molécula do amido é envolvida pelas modificações químicas, resultando na alteração das propriedades físico-químicas. Algumas modificações do grânulo do amido nativo alteram profundamente o seu comportamento de gelatinização, pasta e retrogradação (HERMANSSON; SVEGMARK, 1996).

Dependem da reatividade de seus grupos na molécula de glicose, que são os monômeros do polímero, as modificações químicas do amido. Então, os pontos em que se dão as reações são aqueles mais facilmente reativos. Devido a isto o grau de modificação em geral é expresso em porcentagem de grupos que foram substituídos por outros, conceituando o que se chama de grau de substituição ou GS (CARDOSO, 2003).

3.3. AMIDOS OXIDADOS

A oxidação do amido é um processo químico onde os grupos funcionais carboxila e carbonila podem ser introduzidos nas cadeias de amido a partir da oxidação dos grupos hidroxilas (SILVA, 2010). O amido oxidado apresenta baixa viscosidade, alta estabilidade e claridade das pastas de amido (DIAS *et al.*, 2011). Segundo Song *et al.* (2010) o amido oxidado possui também atividade antibacteriana, atribuída principalmente aos agrupamentos aldeídos formados durante a oxidação.

A oxidação do amido pode ser feita por diversos agentes oxidantes como hipoclorito de sódio (KUAKPETOON; WANG, 2001; WANG; WANG, 2003; KUAKPETOON; WANG, 2008; DIAS *et al.*, 2011) peróxido de hidrogênio (TAVARES *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2012), ozônio (CHAN *et al.*, 2011), periodato (YU, CHANG; MA, 2010; ZHANG *et al.*, 2010) permanganato de potássio e persulfato de amônia (SINGH; KAUR; MCCARTHY, 2007). O agente oxidante mais utilizado na produção comercial de amido oxidado para aplicações em alimentos é o hipoclorito de sódio (DIAS *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2012), porém tem sido utilizado como uma alternativa na prática comercial o peróxido de hidrogênio, mas em menor extensão (SANGSEETHONG; TERMVEJSAYANON; SRIROTH, 2010).

A modificação por oxidação é gerada pela reação do amido com quantidade específica de reagente em pH e temperatura controladas (KUAKPETOON; WANG, 2001). Na Figura 2, mostra quando o NaClO e o H₂O₂ reagem com o amido nativo e transforma os grupos hidroxilas em carboxilas e carbonilas (aldeídos e cetonas), para assim formar o amidos oxidado.

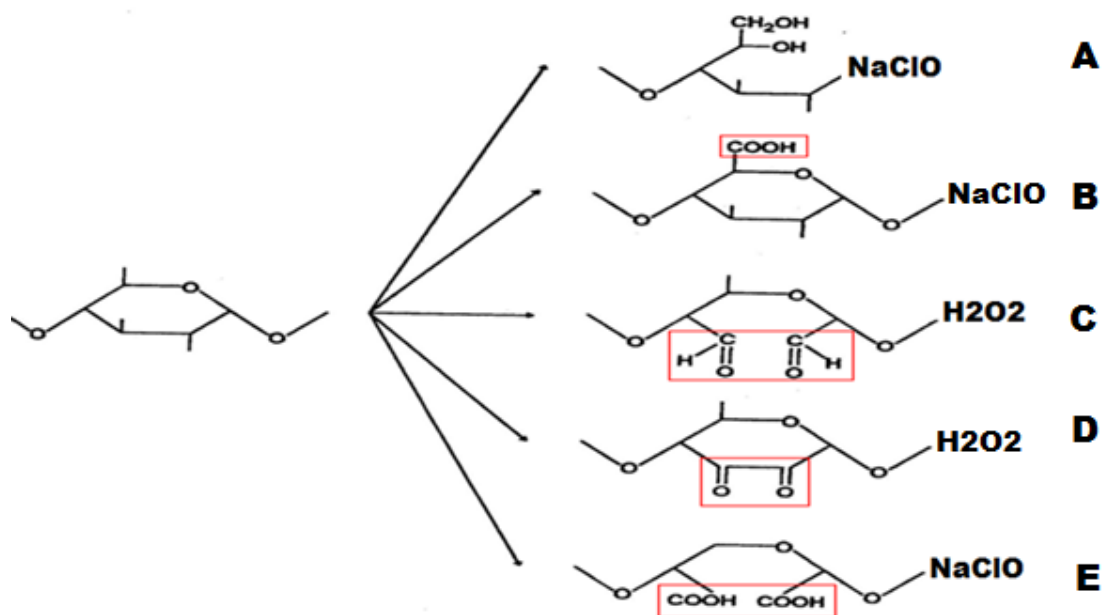


Figura 1 – Reação do amido com NaClO (hipoclorito de sódio) e H₂O₂ (Peróxido de hidrogênio). A – grupo carboxila no carbono 1 (C-1); B – grupo carboxila no C-6; C – dialdeídos nos C-2 e C-3; D – dicetonas nos C-2 e C-3; E – dicarboxilas nos C-2 e C-3.

Fonte: Adaptado de BILIADERIS, 1992.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

Para a realização deste trabalho foi adquirido em comercio local, 12Kg de amido de milho da marca Jandaia, com um teor de umidade de 10,4% e teor de amilose de 26,32%. O estudo deste amido foi realizado no laboratório de Amidos e Cereais (C103) e no Laboratório de Apoio (C004) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Campo Mourão.

4.2. OXIDAÇÃO

A oxidação do amido neste trabalho ocorreu de duas maneiras, com hipoclorito de sódio e com peróxido de hidrogênio (Synth, 32% pureza m/m) em duas concentrações, 1 e 2%.

Para a oxidação com o hipoclorito de sódio a 1% foi pesado 880 gramas de amido que recebe a solução composta de 848 gramas de água destilada e 352 gramas de hipoclorito de sódio. Pesou-se 880 gramas de amidos, para o preparo da percentagem de 2% de hipoclorito de sódio, adicionando a solução composta de 496 gramas de água destilada e 704 gramas de hipoclorito de sódio. O pH foi regulado entre 8,4 a 8,5 e mantido nesse intervalo pela adição de NaOH (Vetec, 99% pureza m/m) a 3% por uma hora sob agitação mecânica. Após esse período o pH será abaixado para 6,8 com solução de ácido sulfúrico (Vetec, 95 – 99% pureza m/m) 5%, em seguida foi adicionado bissulfito de sódio (Cinética, 58,5% pureza m/m) para eliminar o excesso de NaClO (KUAKPEETON; WANG, 2001).

O preparo do amido para oxidação com peróxido de hidrogênio a 1% pesou-se 880 gramas de amido recebendo a solução composta por 1161,60 gramas de água destilada, em seguida foi adicionado 22,53 mL de peróxido de hidrogênio. A oxidação a 2% de peróxido de hidrogênio foi pesado 880 gramas

de amido adicionando a solução composta por 1161,60 gramas de água destilada, em seguida adicionou 45,06 mL de peróxido de hidrogênio, deixando a dispersão sob agitação mecânica por 3 horas. Logo após colocou-se bissulfito de sódio (Cinética, 58,5% pureza m/m) para eliminar o excesso de NaClO (KUAKPEETON; WANG, 2001). Logo após as etapas do processo será apresentado o fluxograma exemplificando a oxidação do amido com os dois tipos de tratamentos conforme mostra a Figura 1.

4.2.1. Lavagem do amido

Ao término do tratamento químico as amostras foram lavadas e filtradas. A lavagem foi realizada em três porções com 50 mL de água destilada.

4.2.2. Secagem

A secagem do amido foi realizada após a sua recuperação na filtragem em estufa de ventilação forçada a 45°C por 12 horas.

4.2.3. Moagem

Após a etapa de secagem, foi feita a moagem para diminuir a granulometria do grânulo de amido, utilizando-se o micro moinho MARCONI modelo MA 345, tendo que tomar cuidado com o aquecimento do equipamento para não danificar o grânulo de amido.

4.2.4. Determinação de Umidade

Foi realizada a determinação de suas umidades, para verificar se os amidos estão dentro do padrão de temperatura, através do analisador de umidade por balança de infravermelho GEHAKA IV 2000 e armazenados em embalagens de sacos plásticos de polietileno, para não ocorrer perda ou ganho de umidade.

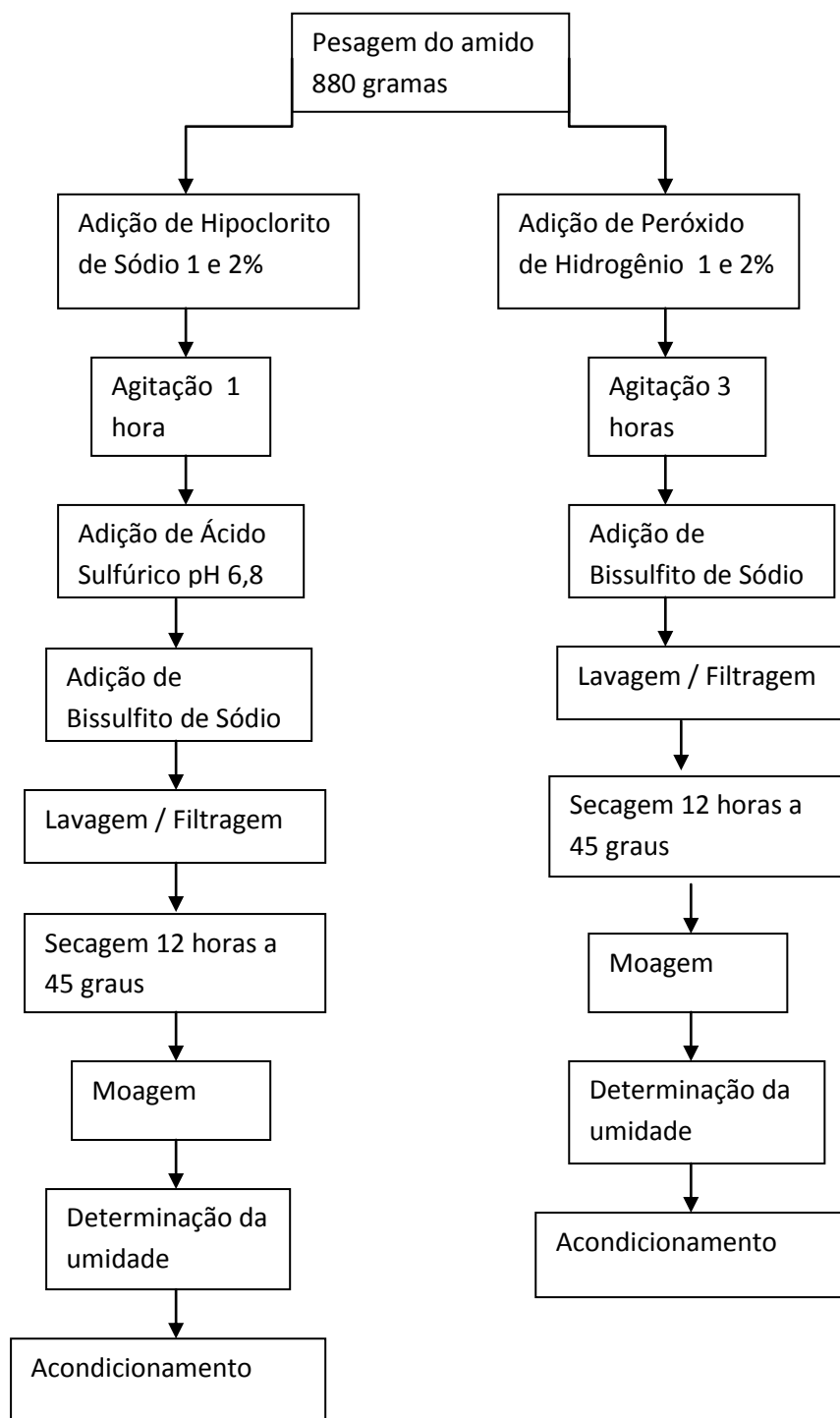


Figura 1 – Fluxograma da produção dos amidos oxidados com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio.

4.3. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GRUPOS CARBOXILAS

Através do método de Smith (1967) determinou-se o teor de grupos carboxilas. Foram pesados 50 gramas de amido e adicionado 250 mL de ácido clorídrico (Vetec, 37% pureza m/m) 0,1 mol/L. Foi agitada a dispersão por 30 minutos, logo após foram filtradas a vácuo e levadas com água destilada até o teste de íons coreto com solução de nitrato de prata (Synth, 99% pureza m/m) a 0,1% dar negativo. Os amidos foram secos a 45°C em estufa com ventilação forçada por 12 horas. Após a secagem, as amostras foram trituradas e embaladas em sacos plásticos de polietileno.

Pesou-se aproximadamente 5 gramas de amido oxidado, e adicionado 300 mL de água destilada. As amostras foram colocadas em banho de água em ebulição por 15 minutos para ocorrer a gelatinização do amido. As amostras foram resfriadas a temperatura ambiente para ocorrer a titulação com solução de NaOH (Vetec, 99% pureza m/m) 0,1 mol/L até atingir pH de 8,3. Sendo utilizado um teste branco, que ao gelatinizar e titular a amostra de amido nativo nas mesmas condições dos amidos oxidados. Sendo o teor de grupos carboxilas calculado através da Equação 1, abaixo.

$$\%COOH = \frac{(V1 - V2) \times [NaOH] \times 0,045 \times 100}{m \text{ am.}} \quad (1)$$

Onde: % COOH – Porcentagem de Carboxilas;

V1 – Volume (mL) de NaOH na amostra gasta em titulação;

V2 – Volume (mL) de NaOH na amostra branco gasta em titulação;

[NaOH] – Concentração mol/L de NaOH;

m am. – Massa (g) a base seca da amostra.

0,045 – massa miliequivalente.

4.4. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GRUPOS CARBONILAS

Pelo método de Smith (1967) determinou-se o teor de grupos carbonilas. Utilizou-se 3,0 gramas (base seca) de amido oxidado, previamente lavada com água destilada, a amostra foi pesada em um erlenmeyer de 250mL, e diluída a 100mL de água destilada sendo gelatinizada a banho em ebulição (a 95°C) por 20 minutos. Logo após, resfriou-se a dispersão até a temperatura ambiente, sendo esta acidificada até o pH 3,2 sendo então adicionados 15 mL de solução de hidroxilamina (Vetec, 99% pureza m/m) a 5% (p/v). Aqueceu-se a dispersão em banho em ebulição a 40°C por 4 horas para então ser titulada com solução padronizada de HCl (Vetec, 37% pureza m/m) 0,1 mol/L até o pH 3,2. Como branco foi usado uma amostra de 3,0 g de amido nativo, a qual foi gelatinizada e titulada de maneira similar à do amido oxidado. O teor de grupos carbonilas foi calculado através da Equação 2, abaixo:

$$\% CO = \frac{(V1 - V2) \times [HCl] \times 0,028 \times 100}{m \text{ am.}}$$

(2)

Onde: % CO – Porcentagem de Carbonilas;

V1 – Volume (mL) de HCl na amostra gasta em titulação;

V2 – Volume (mL) de HCl na amostra branco gasta em titulação;

[HCl] – Concentração mol/L de HCl;

m am. – Massa (g) a base seca da amostra.

0,028 – massa miliequivalente.

4.5. VISCOSIDADE APARENTE

Para a determinação da viscosidade aparente as amostra foram preparadas em copos de aço inoxidável de 200 mL, estes devidamente pesados, pesou-se 8 gramas de amido (base seca) e dispersou em 120 mL de

água destilada. Após o aquecimento (por 12 minutos a 93°C) o gel foi pesado novamente e feito à reposição da água evaporada com água quente, sendo a massa final de 120 gramas.

Os géis foram resfriados em banho de água até a temperatura ambiente (25°C), depois se realizou a leitura da viscosidade através do aparelho viscosímetro marca Brookfield, modelo RVT, na velocidade de 20 RPM ou 50 RPM utilizou-se 4 tipos de agulhas distintas isto de acordo com a viscosidade do gel.

Calculou-se a viscosidade aparente utilizando a tabela de correção em função da velocidade e da agulha que foi utilizada (BROOKFIELD, s.d.).

4.6. ANÁLISE DOS GÉIS

Para esta análise foram utilizados os mesmo géis que foram preparados para a determinação da viscosidade aparente. As amostras foram colocadas em potes de polietileno transparentes para poder ser analisado o brilho, transparência, a deformação, a precipitação, a forma e a gelificação.

4.7. DETERMINAÇÃO DE DEXTROSE EQUIVALENTE

A determinação de dextrose equivalente foi determinada pelo método descrito por Whelan (1964), chamado de ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS), onde foram preparados as amostra de 0,2 gramas dos amiláceos dispersos em 20 mL de água destilada, e homogeneizados com bastão de vidro e aquecidos até dissolver o produto. As amostras foram resfriadas em banho de água fria (10 a 15°C) e a seguir transferidas quantitativamente para balões volumétricos de 50 mL. O volume dos balões foi completado com água destilada.

Utilizou-se 1,0 mL da amostra com 1,0 mL do reagente DNS, e depositadas em um tudo de ensaio e a seguir aquecidos em banho de água em ebulição por 5 minutos. Após o resfriamento dos tubos em banho de água

gelada (10 a 15°C) foram acrescentados em cada tubo 4 mL de água destilada e misturou-se. Logo após as amostras foram submetidas à determinação da absorbância em espectrofotômetro no comprimento de onda em 540 nm. Foi determinada a dextrose equivalente através da Equação 3 da reta (curva de calibração de glicose):

$$[G] = \frac{(Abs + 0,0237)}{0,7353} \quad (3)$$

Onde: [G] – Concentração de glucose (mg/mL);

Abs – Absorbância realizada em espectrofotômetro.

Depois de determinado a reta, ocasionou a determinação da dextrose equivalente das amostras utilizando a Equação 4:

$$DE = \left[\frac{(Abs + 0,0237)}{0,7353} \right] \times \left(\frac{Vb \times 100}{m \text{ am.}} \right) \quad (4)$$

Onde: DE – Dextrose equivalente;

Abs – Absorbância realizada em espectrofotômetro;

Vb – Volume (mL) do balão;

m am. – Massa (g) a base seca da amostra.

0,0237 – percentual m/m

0,7353 – percentual m/m

4.8. DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE INTRÍSECA

Utilizou-se a metodologia de LEACH (1963) para a determinação desta análise, pesou-se 0,1 gramas de amido (base seca) em copos de aço inoxidável de 200 mL, sendo este amido disperso a 60 mL de água destilada, colocou-se em banho em ebulição (95°C) por 30 minutos sobre agitação constante, após o determinado tempo a amostra foi resfriada até atingir temperatura ambiente. Com o auxílio de uma micropipeta e uma bureta foi

adicionado 20,25 mL de NaOH (Vetec, 99% pureza) 5 mol/L, previamente padronizado. Em seguida esta solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL e completado o volume do balão com água destilada, transferiu-se 40 mL desta amostra para um tubo Falcon, para efetuar a centrifugação a 6000 rpm por 5 minutos.

Para realizar a leitura, coletou-se 5 mL da amostra centrifugada e adicionada no viscosímetro Cannon Fenske 50, este estava em banho a temperatura ajustada em 30°C onde determinou-se o tempo de passagem de cada amostra e do solvente NaOH (Vetec, 99% pureza) 1 mol/L. Sendo a viscosidade intrínseca determinada através da equação de Salomon e Ciuta (1962), equação 5.

$$n_{in} = \left(\frac{1}{c}\right)^2 \sqrt{2(n_{sp} - \ln nr)} \quad (5)$$

Onde: n_{in} – Viscosidade intrínseca dL/g;

c – Concentração da solução g/dL;

n_{sp} – Viscosidade específica dL/g;

nr – Viscosidade relativa dL/g.

4.9. DETERMINAÇÃO DA AMILOSE

Utilizou-se o método ISO (1987) modificado para a determinação da amilose, utilizou-se como curva de calibração misturas de amilose e amilopectina que ao reagir com o iodo desenvolverão cor azul cuja intensidade foi determinada no espectrofotômetro no comprimento de onda 620 nm.

4.10. DETERMINAÇÃO DA CLARIDADE DE PASTA (TRANSMITÂNCIA)

Para a avaliação e o processo de gelatinização foi utilizado o método de Morikawa e Nishinari (2000), foi pesado 1,0 gramas de amido (base seca) em copos de aço inoxidável, acrescentou 110 mL de água destilada, em seguida foi levado a banho em ebulição por 30 minutos, sendo completado o seu volume com água aquecida para que a massa final seja de 100 gramas. Logo após a amostra foi resfriada até atingir a temperatura de 25°C para determinar o percentual de transmitância utilizando o espectrofotômetro a um comprimento de onda de 650 nm.

As amostras foram acondicionadas em frascos de polietileno com tampa e armazenados na geladeira para realizar as leituras a cada 48 horas até completar 12 dias (6 leituras). Já para aferição do aparelho foi utilizado água destilada como branco.

4.11. RETROGRADAÇÃO DE PASTA DILUÍDA DE AMIDOS

Em um copo metálico de 500 mL pesou-se 3,5 gramas de amido (base seca) 0,1 grama de nitrato de prata e 370 gramas de água destilada. Colocou se em banho de água fervente por 20 minutos, agitou-se constantemente durante o aquecimento. Após repor a água evaporada com água quente (60 a 80°C) obtendo um peso final do gel de 350 gramas (descontando o peso do copo). Em seguida foi resfriado em banho de água (25 a 30°C) sob constante agitação para que não se forme um filme na superfície do gel. Foram depositadas as dispersões de amido em três provetas de 100 mL, foram tampadas com filme PVC. As amostras ficaram em repouso a temperatura ambiente por 96 horas, os volumes da possível separação de fases foram anotados no tempo de 0, 2, 4, 6, 8, 12, 24, 36, 48, 60, 72, 84 e 96 horas. A taxa de sobrenadante foi determinada através da Equação 6.

$$\% \text{ taxa de sobrenadante} = \frac{\text{volume de sobrenadante (mL)}}{\text{volume da dispersão}} \times 100$$

(6)

4.12. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Todas as análises foram realizadas em triplicata para cada amostra. Os resultados foram expressos como valores médios \pm desvio padrão (DP). Utilizou-se ANOVA em conjunto com o teste de Tukey para comparação de mais de duas médias. A diferença foi considerada estatisticamente significativa quando $p \leq 0,05$. A análise estatística foi realizada utilizando o Assistat 7.6 (ASSIS, 2014).

5. RESULTADO E DISCUSSÃO

5.1. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GRUPOS CARBOXILAS E CARBONILAS

Na Tabela 2 estão apresentados os valores do teor de grupos carboxilas (% COOH) e carbonilas dos amidos de milho oxidados com peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio com percentagens 1 e 2%.

Tabela 2. Percentuais médios do teor de grupos carbonilas e carboxílicos (%COOH) das amostras avaliadas.

Amostra	% Teor de Carbonila	% COOH
PER 1%	0,027 ^a ± 0,002	0,107 ^a ± 0,002
PER 2%	0,031 ^a ± 0,004	0,171 ^b ± 0,006
HIP 1%	0,045 ^b ± 0,004	0,371 ^c ± 0,016
HIP 2%	0,057 ^b ± 0,008	0,537 ^d ± 0,031

PER 1%, amido oxidado 1% de peróxido de hidrogênio; PER 2%, amido oxidado 2% de peróxido de hidrogênio; HIP 1%, amido oxidado 1% de hipoclorito de sódio; HIP 2%, amido oxidado 2% de hipoclorito de sódio. Médias seguidas de letras diferentes na mesma coluna diferem estatisticamente entre si ($p \leq 0,05$) pelo teste de Tukey.

Observa-se na Tabela 2 que os teores de grupos carbonilas dos amidos oxidados com peróxido de hidrogênio ou com hipoclorito de sódio situaram-se entre 0,027 a 0,057%, não havendo diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre as amostras oxidadas com 1 ou 2% de peróxido de hidrogênio. A oxidação com hipoclorito de sódio aumentou os teores dos grupos carbonilas em relação à

oxidação com peróxido de hidrogênio, porém os tratamentos com hipoclorito de sódio não se diferenciaram entre si.

Quanto aos grupos carboxilas para ambos os agentes oxidantes observa-se aumento do teor desse grupo com o aumento da concentração de 1% para 2%. Observa-se também que o hipoclorito de sódio introduziu uma quantidade maior de grupos carboxilas quando comparado com o peróxido de hidrogênio. Esses resultados mostram que o hipoclorito de sódio privilegia a oxidação dos grupos hidroxilas para grupos carboxilas fato este informado por diferentes pesquisadores (SANGSEETHONG et al., 2009; KUAKPETOON; WANG, 2001; WURZBURG, 2006).

5.2. DETERMINAÇÃO DA AMILOSE E VISCOSIDADE INTRÍSECA

Estão apresentados na Tabela 3 os resultados da determinação do teor de amilose e da viscosidade intrínseca.

Tabela 3. Resultados da determinação da viscosidade intrínseca e teor (%) de amilose do amido de milho nativo e oxidados com peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio com percentagens 1 e 2%.

Amostra	% Amilose	Visc. Intrínseca (dL/g)
AN	26,32 ^a ± 0,23	1,29 ^a ± 0,01
PER 1%	22,92 ^b ± 1,63	0,96 ^b ± 0,02
PER 2%	23,30 ^b ± 0,64	0,83 ^c ± 0,02
HIP 1%	20,90 ^b ± 0,49	0,87 ^c ± 0,02
HIP 2%	17,04 ^c ± 0,82	0,64 ^d ± 0,01

AN, amido nativo; PER 1%, amido oxidado 1% de peróxido de hidrogênio; PER 2%, amido oxidado 2% de peróxido de hidrogênio; HIP 1%, amido oxidado 1% de hipoclorito de sódio; HIP 2%, amido oxidado 2% de hipoclorito de sódio. Médias seguidas de letras diferentes na mesma coluna diferem estatisticamente entre si ($p \leq 0,05$) pelo teste de Tukey.

O amido nativo apresentou teor de amilose de 26,32% concordando com os resultados de 25,5% e 26% encontrados na literatura (MORRISON; LAIGNELET, 1983; HONGSHENG et al., 2006). A oxidação com peróxido de hidrogênio nas concentrações de 1 e 2% causou diminuição nos teores de amilose, respectivamente de 22,92 e 23,30% que não se diferenciam entre si ($p \leq 0,05$). A oxidação com hipoclorito provocou queda muito maior sendo esta bem acentuada para a oxidação com 2% de cloro ativo, com o teor de 17,04% de amilose. Segundo Adebowale et al. (2002) a amilose por apresentar conformação linear em relação a amilopectina é mais a degradação oxidativa. Conto et al. (2011), ao oxidar o amido de pinhão com hipoclorito de sódio (0,5 a 4% de cloro ativo) observaram queda de 27,5% para 4,1% na concentração de 3,5% de cloro ativo. susceptível

Segundo Franco, Ciacco e Tavares (1998) o amido de milho apresenta valor de viscosidade intrínseca de 1,83 dL/g, diferindo do valor (1,29 dL/g) determinado no presente trabalho.

Observa-se na Tabela 2 que a viscosidade intrínseca do amido de milho nativo (1,29 dL/g) diminui após os tratamentos oxidativos, obtendo-se valores de 0,96 e 0,83 dL/g ($p \leq 0,05$) com peróxido de hidrogênio nas concentrações de 1 e 2% respectivamente e de 0,87 e 0,64 dL/g ($p \leq 0,05$) para o hipoclorito de sódio nas concentrações de 1 e 2%. Observa se também que a queda é maior quando se usa o cloro ativo nas concentrações 1 e 2% obtendo diferença significativa ($p \leq 0,05$). Esta mesma tendência foi observada por Strioto (2013), ao oxidar o amido de mandioca com peróxido de hidrogênio e com hipoclorito de sódio. Os menores valores de viscosidade intrínseca nos amidos oxidados com hipoclorito de sódio podem estar relacionados com o mecanismo de oxidação, bem estabelecido para o hipoclorito de sódio que procede oxidando os grupos hidroxilas e ao mesmo tempo hidrolisando a ligação glicosídica (WURZBURG, 1986; CHIBUZO, 2012), obtendo-se amido com macromoléculas menores que produziram valores menores de viscosidade intrínseca.

5.3. DETERMINAÇÃO DA DEXTROSE EQUIVALENTE E VISCOSIDADE APARENTE

Na Tabela 4 estão apresentados os valores do teor de Carboidratos Redutores Equivalente em Glicose (DE) e da Viscosidade Aparente (cP) de cada amostra de amido.

Tabela 4. Resultados da determinação do teor de carboidratos redutores equivalente em glicose (DE) e da viscosidade aparente (cP) de géis do amido de milho nativo e dos oxidados com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio.

Amostra	DE	Visc. Aparente (cP)
AN	n.d.	16750,00 ^a ± 204,12
PER 1%	1,25 ^a ± 0,1	4362,50 ^b ± 94,65
PER 2%	1,31 ^a ± 0,05	1795,00 ^c ± 70,00
HIP 1%	1,91 ^b ± 0,22	391,60 ^d ± 30,79
HIP 2%	3,79 ^c ± 0,22	22,00 ^e ± 2,31

AN, amido nativo; PER 1%, amido oxidado 1% de peróxido de hidrogênio; PER 2%, amido oxidado 2% de peróxido de hidrogênio; HIP 1%, amido oxidado 1% de hipoclorito de sódio; HIP 2%, amido oxidado 2% de hipoclorito de sódio. Médias seguidas de letras diferentes na mesma coluna diferem estatisticamente entre si ($p \leq 0,05$) pelo teste de Tukey.

n. d. – não determinado.

Observa-se na Tabela 4 que a oxidação com 1 e 2% de peróxido de hidrogênio resultaram em baixos valores de dextrose equivalente (1,25 e 1,31) e que não diferiram entre si ($p \leq 0,05$). Por outro lado o amido oxidado com hipoclorito de sódio apresentou maiores teores de dextrose equivalente, 1,91 e 3,79 nas concentrações de 1 e 2% de cloro ativo, respectivamente. O aumento drástico do valor de dextrose equivalente do amido oxidado com hipoclorito de sódio pode ser explicado pelo mecanismo de ação baseado numa hidrólise

oxidativa (WURZBURG, 1986), aumentando o número de grupos redutores que provavelmente não são todos transformados a carboxilas.

Para uma determinada concentração de amido a viscosidade de um gel aumenta com o incremento da capacidade do inchamento e do tamanho das macromoléculas. Na Tabela 3 observa-se que a viscosidade aparente do amido nativo (16750,00 cP) foi diminuindo progressivamente de peróxido de hidrogênio de 1 a 2% e de hipoclorito de sódio para 1 a 2% sugerindo diminuição do tamanho das macromoléculas evidenciado pela diminuição dos valores da viscosidade intrínseca.

5.4. ANÁLISE DOS GÉIS

Na Tabela 5 estão apresentadas as análises dos géis com características como consistência, brilho, transparência, deformação, separação de fases e formação de gel.

Tabela 5 – Análise dos géis no amido nativo e oxidados com hipoclorito de sódio 1 e 2% e peróxido de hidrogênio 1 e 2%.

Amostras	Características dos géis
AN	Consistente, separação de fases, brilhoso, não é transparente, se deforma, não é grudento.
PER 1%	Separação de fases, brilhoso, não é transparente, se deforma, não é grudento, consistente.
PER 2%	Separação de fases, brilhoso, não é transparente, pouca deformação, pouco grudento, consistente.
HIP 1%	Brilhoso, gelificou, não é transparente (branco), mole, pouco grudento, se deforma.
HIP 2%	Brilhoso, gelificou, não é transparente (branco), pouco grudento, se deforma.

AN, amido nativo; PER 1%, amido oxidado 1% de peróxido de hidrogênio; PER 2%, amido oxidado 2% de peróxido de hidrogênio; HIP 1%, amido oxidado 1% de hipoclorito de sódio; HIP 2%, amido oxidado 2% de hipoclorito de sódio.

Com os resultados obtidos na Tabela 5 é possível analisar as características dos géis que os amidos oxidados apresentaram em comparação ao amido de milho nativo. O gel do amido nativo de milho naturalmente apresenta aparência opaca, tendência à separação de fases (sinérese) e não é grudento (coesivo). Com a oxidação tanto com peróxido e hipoclorito foi eliminada a separação de fases devido a presença dos grupos carboxilas que inibem a associação das macromoléculas. Também, a oxidação desenvolve no amido a característica de pasta coesiva (grudento) adequada quando se deseja aplicar um amido em superfícies como em produtos empanados (WURZBURG, 2006).

5.5. CLARIDADE DE PASTA

Na Tabela 6 estão apresentados os valores da claridade de pasta (transmitância) de cada amostra de amido.

Tabela 6 - Valores de transmitância (%) das dispersões de amidos nativo e oxidados com hipoclorito de sódio 1 e 2% e peróxido de hidrogênio 1 e 2%.

Amostras	1º Dia	9º Dias
AN	4,45 ^a ± 0,3	0,35 ^a ± 0,07
PER 1%	39,05 ^b ± 0,07	0,1 ^b ± 0,0
PER 2%	60,5 ^c ± 0,3	0,5 ^c ± 0,6
HIP 1%	5,95 ^d ± 0,07	0,15 ^b ± 0,07
HIP 2%	50,45 ^e ± 0,5	3,75 ^d ± 1,48

AN, amido nativo; PER 1%, amido oxidado 1% de peróxido de hidrogênio; PER 2%, amido oxidado 2% de peróxido de hidrogênio; HIP 1%, amido oxidado 1% de hipoclorito de sódio; HIP 2%, amido oxidado 2% de hipoclorito de sódio. Médias seguidas de letras diferentes na mesma coluna diferem estatisticamente entre si ($p \leq 0,05$) pelo teste de Tukey.

Pela Tabela 6 é possível ver que no primeiro dia de armazenamento o amido nativo foi o mais opaco (4,45% T). A oxidação com peróxido de hidrogênio (1 e 2%) e hipoclorito (2% de cloro ativo) aumentaram drasticamente a claridade de pasta, enquanto amido de milho oxidado com 1% de cloro ativo apresentou leve aumento no percentual de transmitância (5,95%). Já no 9º dia de observação a queda da transmitância em todas as dispersões foi grande indicando associação entre as moléculas que formam o amido, inclusive nos géis dos amidos oxidados. O amido oxidado com 2% de cloro ativo foi o que teve uma redução menos drástica. Segundo CIACCO; CRUZ (1982), amidos com alta tendência á retrogradação produzem pastas mais opacas que aqueles com baixa tendência a retrogradação. No entanto, o amido oxidado com 2% de cloro ativo que apresentou 0,537% de grupos carboxilas, teoricamente o mais preparado contra a associação molecular não

resistiu à retrogradação, apresentando transmitâncias, respectivamente de 3,75 no 9º dia de refrigeração.

5.6. RETROGRADAÇÃO DE PASTA DILUÍDA DE AMIDOS

Na Tabela 7 serão apresentados os valores de retrogradação de pasta diluída de amidos.

Tabela 7 – Valores de % taxa de sobrenadante da análise de retrogradação de pasta diluída dos amidos nativo e oxidados nas percentagens 1 e 2% com peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio.

Amostras	Tempo			
	0horas	24horas	48horas	96horas
AN	0 ^a ± 0	59 ^a ± 0	61 ^a ± 0	61 ^a ± 0
PER 1%	0 ^a ± 0	0 ^b ± 0	0 ^b ± 0	0 ^b ± 0
PER 2%	0 ^a ± 0	0 ^b ± 0	0 ^b ± 0	0 ^b ± 0
HIP 1%	0 ^a ± 0	54 ^a ± 0	55 ^a ± 0	56 ^a ± 0
HIP 2%	0 ^a ± 0	0 ^b ± 0	0 ^b ± 0	0 ^b ± 0

AN, amido nativo; PER 1%, amido oxidado 1% de peróxido de hidrogênio; PER 2%, amido oxidado 2% de peróxido de hidrogênio; HIP 1%, amido oxidado 1% de hipoclorito de sódio; HIP 2%, amido oxidado 2% de hipoclorito de sódio. Médias seguidas de letras diferentes na mesma coluna diferem estatisticamente entre si ($p \leq 0,05$) pelo teste de Tukey.

Observa-se na Tabela 7 que após 24 horas de repouso os amidos nativo e oxidado com 1% de cloro ativo apresentaram uma taxa de 59 e 54% de sobrenadante diferindo entre si ($p \leq 0,05$). Os amidos com pastas opacas apresentam alta retrogradação sendo esta característica confirmada pela determinação da claridade de pasta Tabela 5 onde o amido de milho nativo e oxidado com 1% de cloro ativo foram os que apresentaram as pastas opacas.

6. CONCLUSÃO

Os amidos oxidados com hipoclorito de sódio 1 e 2% apresentaram maiores teores de grupos carboxilas e carbonilas quando comparado ao amido oxidado com peróxido de hidrogênio.

A oxidação causou no amido de milho diminuição do teor de amilose sendo esta pronunciada para o teor de 2% de cloro ativo.

A viscosidade intrínseca do amido de milho diminui com a oxidação, sendo 2% de cloro ativo o que se apresentou com menos viscosidade.

A oxidação com peróxido de hidrogênio 1 e 2% resultaram em valores baixos de dextrose equivalente. Os tratamentos oxidativos com hipoclorito de sódio resultaram em amidos com maiores valores de dextrose equivalente nas concentrações de 1 e 2%.

A viscosidade aparente dos amidos oxidados com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio foram menores quando comparado ao amido nativo, destacando a amostra oxidado com 2% de cloro ativo que apresentou viscosidade de 22,00 cP.

Os amidos oxidados com peróxido de hidrogênio (1 e 2%) e 2% de cloro ativo produziram pasta claras que se tornaram opacas no 9º dia sugerindo tendência a retrogradar.

As pastas dos amidos oxidados com peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio 2% não apresentaram tendência a retrogradadas num período de armazenamento de 4 dias enquanto que o amido nativo e o oxidado com hipoclorito de hidrogênio 1% apresentaram uma taxa de sobrenadante.

7. REFERÊNCIA

ADEBOWALE, K. O., AFOLABI, T. A., LAWAL, O. S., Isolation, chemical modification and physicochemical characterization of bambarra groundnut (Voandzeia subterranean) starch and flour. *Food Chem.* 2002, 78, 305-311.

ASSIS, F. **Assistat – Assistência Estatística**. Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Departamento de Engenharia Agrícola do Centro de Tecnologia e Recursos Naturais. Disponível em: <http://assistat.com/indexp.html>. Acessado dia 19 de janeiro de 2014.

ATHIE, Ivania. **Conservação de grãos**. Campinas: Fundação Cargill, 1998. 236p.

BATISTA, W. P.; SILVA, C. E. M.; LIBERATO, M. C.. Propriedades químicas e de pasta dos amidos de trigo e milho fosforilados. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** V.30, n. 1, 88-93, 2010.

BILIADERIS, C. G. **Physicochemical and functional aspects of starches and its derivatives: short course**. México: Irapuato, 1992.

BROOKFIELD, Engineering Laboratories; INC. ISO 9002, Certied. Disponível em <http://www.brookfieldengineering.com>.

CARDOSO, C. E. L. **Competitividade e inovação tecnológica na cadeia agroindustrial de fécula de mandioca no Brasil**. Tese (Doutorado) Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, 188 f. 2003. Piracicaba

CEREDA, M. P.; LEONEL, M. Caracterização físico-química de algumas tuberosas amiláceas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 22, n. 1, 65-69, 2002.

CIACCO, C. F.; CRUZ, R. **Fabricação de amido e sua utilização**. São Paulo, 1982.

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, jun. 2011.

CHIBUZO, I. M. 2012. Physicochemical and retrogradation characteristics of modified sweet potato (ipomoea batatas l. (lam) starch. **Journal of Agriculture and Food Technology**. v. 2, n. 3, p. 49-55.

CHONG, W. T., UTHUMPORN, U., KARIM, A. A., CHENG, L. H. The influence of ultrasound on the degree of oxidation of hypochlorite-oxidized corn starch. **LWT – Food Science and Technology**, v. 50, n. 2, p. 439-443, 2013.

DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E.; HELBIG, E.; MOURA, F. A.; VARGAS, C. G.; CIACCO, C. F. Oxidation of fermented cassava starch using hydrogen peroxide. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 1, p. 185-191, ago. 2011.

DIAS, A. R. G. **Efeito de oxidantes, de ácidos orgânicos e da fração solúvel em água na propriedade de expansão do amido de mandioca fermentado**. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

FANIE, M. Amidos: Fontes, Estruturas e Propriedades Funcionais. Aditivos e Ingredientes, São Paulo, n. 63, p. 26 – 37, jul./Ago. 2009.

FRANCO, C. M. L.; CIACCO, C. F.; TAVARES, D. Q. The structure of waxy corn starch: Effect of granule size. **Starch/ Starke**, v. 50, n. 5, p. 193-198, 1998.

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

HEITMANN, T.; MERSMANN, A. Determination of intrinsic viscosity of native potato starch solutions. **Starch/ Starke**, v. 47, n. 11, p. 426-429, 1995.

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

HONGSHENG, L.; LONG, Y.; FENGWEI, X.; LING, C. **Gelatinization of cornstarch with different amylase/amylopectin content**. Carbohydrate Polymers, v. 65, p. 357-363, 2006.

HOSENEY, R. C. **Principles of Cereal Science and Techonology**, 2. Ed. Am. Assoc. Cereal Chemistry: St. Paul, 1996.

ISLAM, M. N.; MOHD, A. M. D.; MOHD, A. B.; NOOR, M. Effect of temperature and starch concentration on the intrinsic viscosity and critical concentration of sago starch (*Metroxylon sagu*). **Starch/ Starke**, v. 53, n. 2, p. 90-94, 2001.

ISO. **Determination de la teneur en amylose**. ISO 6647. International Organization for Standarization. Suiça, p.4, 1987.

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

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

LEACH, H. W. **Determination of Intrinsic Viscosity of Starches**. Cereal Chemistry, v.40, n.6,p. 593-600, Novembro de 1963.

LEONEL, M.; JACKEY, S.; CEREDA, M. P. **Processamento industrial de fécula de mandioca e batata doce - um estudo de caso**. Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 18, n. 3, p. 343-345, 1998.

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

MCDONNELL G., RUSSEL D.; “Antiseptics and disinfectants: activity, action, and resistance”; *Clin Microby Reviews*; 1999 12(1):147-179.

MORIKAWA, K; NISHINARI, K. **Effects of concentration dependence of retrogradation behaviour os dispersions for native and chemically modified potato starch.** *Food Hydrocolloids*, v.14, p.395-401, 2000. 39

MORRISON, W. R., LAIGNELET, B. (1983). An improved colorimetric procedure for determining apparent and total amylase in cereal and other starches. *Journal of Cereal Science*, 1(1), 9-20.

NATIONAL STARCH & CHEMICAL INDUSTRIAL Ltda. **Como escolher: um guia profissional para amidos alimentícios.** São Paulo, 8, 1997.

NATIONAL STARCH & CHEMICAL INDUSTRIAL Ltda (1995). **Divisão de Amidos Alimentícios.** *Tecnologia de amido alimentício.* 13p.

PEREIRA, L. D.; **CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO NATIVO E MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO AMIDO DA FRUTA-DE-LOBO (*Solanum lycocarpum*) COM TRIPOLIFOSFATO DE SÓDIO.** Dissertação (Mestrado) Universidade Estadual de Goiás, 63f. 2011. Anápolis, Goiás.

PERONI, F. H. G. **Características estruturais e físico-químicas de amidos obtidos de diferentes fontes botânicas.** 2003. 118f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de alimentos) – Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto.

RYU, G. H., NEUMANN, P. E., WALKER, C. E. Pasting of wheat flour extrudates containing conventional baking ingredients. **Journal of Food Science**, vol. 58, n. 3, p. 567-573, 1993.

SANGSEETHONG, K.; SRIROTH, K.; TERMVEJSAYANON, N. **Characterization of physicochemical properties of hypochlorite-and peroxide-oxidized cassava starches**. *Carbohydrate Polymers*, 2010, p. 446 a 453.

SILVA, P. L. **Desenvolvimento de blendas de amido de inhame modificado com quitosana e PVA**. 2010. 120 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

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, jan. 2007.

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

SOLOMON, O. F.; CIUTA, I. Z. J. **Appl. Polym. Sci.** 1962.

SOROKIN, A.B.; KACHKAROVA-SOROKINA, S.L.; DONZÉ,C.; PINEL,C.; PGALLEZOT, P. **From native starch to hydrophilic and hydrophobic products: a catalytic approach**. *Topics Catal* v. 27, p.67–76, 2004.

SONG, L.; SANG, Y.; CAI, L.; SHI, Y. C.; FARRAH, S. R.; BANEY, R. H. The effect of cooking on the antibacterial activity of the dialdehyde starch suspensions. *Starch/Starke*, v. 62, p. 458-466, mar. 2010.

SONG, L.; SANG, Y.; CAI, L.; SHI, Y. C.; FARRAH, S. R.; BANEY, R. H. The effect of cooking on the antibacterial activity of the dialdehyde starch suspensions. **Starch/Starke**, v. 62, p.458-466, mar. 2010.

SPIER, F. **Efeito dos tratamentos alcalino, ácido e oxidativo nas propriedades de amido de milho**. Universidade Federal de Pelotas, 2010.

STRIOTO, Silvia H. G. **OXIDAÇÃO DO AMIDO DE MANDIOCA COM HIPOCLORITO DE SÓDIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**. 2013. 48 f. Trabalho de Conclusão de Curso - Engenharia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Campo Mourão, 2013.

TAVARES, A. C. K.; ZANATTA, E.; ZAVAREZE, E. da R.; HELBIG, E.; Dias, A. R. G. **The effects of acid and oxidative modification on the expansion properties of rice flours with varying levels of amylase**. *LWT - Food Science and Technology*, v. 43, p. 1213-1219, out. 2010.

TORNEPORT L. J.; SALOMONSSON, B. A. C.; THEANDER, O. **Chemical characterization of bromide oxidized potato starch**. *Starch/ Stärke*, v. 42, n. 11, p. 413-417, 1990.

WANG, Y. J.; WANG, L. Structures and properties of commercial maltodextrins from corn, potato, and rice starches. **Starch/ Starke**, v. 52, p. 296-304, 2000.

WHELAN, W.J. **Hydrolysis with α -amylase**. In: WHISTLER, R.L.(Ed). *Methods in carbohydrate: volume IV –Starch*. New York: Academic Press, 1964. p.256.

WHITE, P. J & POLLAK, L. M. Corn as a Food Source in the United States: Part I. Historical and Current Perspectives in: **Cereal Foods World**, v.40, n.10, p.723-790, 1995.

WURZBURG, O. B. Modified starches. In: STEPHEN, A. M.; PHILLIPS, G.O.; WILLIAMS, P. A. (Ed). **Food polysaccharides and their applications**. 2nd ed. Boca Raton: CRC, p. 87-118, 2006.

WURZBURG, O. B. Converted starches. In: O. B. Wurzburg. Ed. *Modified Starches Properties and Uses*. Boca Raton, FC: CRC Press, 17-29. 1986.

YU, J.; CHANG, P. R.; MA, X. The preparation and properties of dialdehyde starch and thermoplastic dialdehyde starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, p. 296-300, jan. 2010.

ZHANG, Y. R; WANG, X. L; ZHAO, G. M.; WANG, Y. Z. **Preparation and properties of oxidized starch with high degree of oxidation**. *Carbohydrate Polymers*, v. 87, p. 2554-2562, mar. 2012.

ZHANG, S. D.; WANG, X. L.; ZHANG, Y. R.; YANG, K. K.; WANG, Y. Z. Preparation of a new dialdehyde starch derivative and investigation of its thermoplastic properties. **Journal of Polymer Research**, v. 17, n. 3, p. 439-446, nov. 2010.

ANEXO 01

Determinação do teor de grupos Carbonilas.

A- As soluções

Hidroxilamina

Dissolver 5 g de hidroxilamina em 20 mL de NaOH 0,5 M. Transferir para um balão volumétrico de 100 mL e completar o volume do balão com água destilada. Resfria-la.

Ácido Clorídrico 0,1 N

Depositar em um balão volumétrico de 250 mL, 2,0 mL de ácido clorídrico concentrado e completar o volume com água destilada.

NaOH 0,5 M

Pesar 5,0 g de NaOH em béquer de 250 mL, acrescentar 100 mL de água destilada, agitar até dissolver, transferir para um balão volumétrico de 250 mL e completar o volume com água destilada.

B- Método

O teor de grupos carbonilas será determinado pelo método de SMITH (1967). Uma amostra de 3,0 gramas (base seca) de amido oxidado, previamente lavada com água destilada, será pesada em um erlenmeyer de 250 mL, a seguir serão acrescentado 100 mL de água destilada e gelatinizado a banho a 95°C por 20 minutos. Após resfriamento da dispersão até a temperatura ambiente, esta será acidificada até pH 3,2 sendo então adicionados 15 mL de solução de hidroxilamina a 5% (p/v). A dispersão será

aquecida em banho a 40°C por 4 horas para então ser titulada com solução padronizada de HCl 0,1N até pH 3,2. Como branco será usada uma mostra de 3,0 g de amido nativo, a qual será gelatinizada e titulada de maneira similar à do amido oxidado. O teor de grupos carbonilas será calculado através da seguinte equação:

$$\% \text{ carbonila} = \frac{(V1 - V2) \times [\text{HCl}] \times 0,028 \times 100}{m \text{ am.}}$$

Onde: V1 – volume (mL) de HCl na amostra gasta em titulação;

V2 – volume (mL) de HCl na amostra branco gasta em titulação;

[HCl] – concentração mol/L de HCl;

m am. – massa (g) a base seca da amostra.

Referência

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

ANEXO 02

Determinação de Amilose (ISO, 1987) – Modificado.

A- As soluções e o amido de referência

Hidróxido de sódio 1 M

Dissolver 4 g de hidróxido de sódio (NaOH) em água destilada e completar a 100 mL com água destilada.

Ácido Acético 1 M (Vetec, 99,7% pureza)

Pegue 9 mL de NaOH 1 M e complete a 100 mL com água destilada.

Solución stock de iodo a 0,2 por cento (Vetec, 99,8% pureza)

Dissolver 2 g de iodeto de potasio (KI) em um pouco de água destilada e agregar 0,2 g de iodo (I₂), dissolver e complete a 100 mL com água destilada.

Etanol 85%

Meça 86 mL de etanol 86% (v/v) e complete para 100 mL com água destilada.

Amido de Referência: amido de mandioca AMITEC cm $18,432 \pm 0,168\%$ de amilose, em base seca.

B- Método

Pese exatamente 100 mg de amido (base seca) em tubo Falcon de 40 mL.

Desengordure o Amido – Extração sohzelt por 4 horas com etanol 95%.

Adicione 1,0 mL de etanol a 96% e 9 mL de NaOH 1 M, agite continuamente.

Aqueça em banho de água em ebulição por 10 minutos ou até completa dissolução do amido. Resfria a solução em banho de água a temperatura ambiente.

Transfira a solução para um balão de 100 mL. Lave o béquer com 5 porções de 10 mL de água destilada e transfira a água de lavagem para o balão. Complete o volume do balão com água destilada.

Deposite em um balão de 100 mL, cinquenta (50) mL de água destilada, transfira 5 mL da solução de amido, agite volumétrico, adicione 1,0 mL de ácido acético 1 M. Agite Adicione 2,0 mL de solução de iodo. Agite. Complete o volume com água destilada. Agite.

Após 20 minutos de repouso em lugar escuro determine a absorbância em 620 nm. Para zerar o aparelho use como branco uma solução preparada em balão de 100 mL: 50 mL de água destilada + 1,0 mL de ácido acético 1 M. Agite. Adicione 2 mL de solução de iodo. Agite. Complete o volume com água destilada. Agite.

Realize este procedimento com o amido-referência (teor de amilose conhecido, aquele do pacote da amafil, tudo em base seca, temos que calcular a umidade dele) em duplicata e em triplicata com os amidos problemas (objetos de estudo).

$$\% \text{ Amilose} = \frac{\% \text{ amilose am. r.}}{\text{Abs.}} \times \text{Abs. p.}$$

Onde: % amilose am. r. - % de amilose do amido-referência;

Abs. – Absorbância amido-referência;

Abs. P. – Absorbância amido-problema.

Referências

ISO. Determination de la teneur en amylose. ISSO 6647. International Organization for Standardization, Suiza, 1987.