

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

SILVIA HELENA GONÇALVES STRIOTO

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

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO

2013

SILVIA HELENA GONÇALVES STRIOTO

**OXIDAÇÃO DO AMIDO DE MANDIOCA 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 Oviedo Plata.

CAMPO MOURÃO
2013



UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS CAMPO MOURÃO
COORDENAÇÃO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS



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

POR

SILVIA HELENA GONÇALVES STRIOTO

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado em 25 de setembro de 2013 como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheira 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^o Dr. Manuel S. V. Plata Oviedo
Orientador

Prof^o Dr. Odinei Hess Gonçalves
Membro titular

Prof^a Dra. Fernanda Vitória Leimann
Membro titular

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me dar força e discernimento para cumprir toda a minha jornada acadêmica.

Gostaria de agradecer também aos meus pais, Sylvio Strioto e Maria Elena Gonçalves por sempre estarem ao meu lado nos momentos de dificuldade e por tudo aquilo que me ensinaram.

Ao meu orientador Professor Dr. Manuel Salvador Vicente Plata Oviedo pelas oportunidades de aprendizado durante a graduação, e principalmente no desenvolvimento do nosso trabalho, pelo apoio, ensinamentos, e paciência.

Aos amigos pelo apoio, carinho e incentivo que me foram concedidos em todos os momentos e em especial nos mais difíceis.

A todos os professores da Coordenação Engenharia e Tecnologia de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Câmpus Campo Mourão, pelo apoio e ensinamento durante a graduação.

E a todos aqueles que de alguma forma contribuíram ou torceram pela concretização desta graduação.

RESUMO

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.

Os grânulos de amidos são constituídos principalmente por dois polissacarídeos, amilose e amilopectina. O amido nativo é o amido extraído das plantas, sem alteração, tendo ampla aplicação em diversas áreas. O conteúdo de lipídeos no amido de mandioca é pequeno (< 0,1 %); com isso o amido e seus derivados não apresentam sabor e aroma de cereais, o que é desejável para muitos produtos alimentícios, e também, apresentam características físico-químicas de grande interesse industrial. Todo amido que é submetido a tratamentos químicos é considerado amido modificado. As modificações do amido nativo são realizadas para proporcionar produtos amiláceos, com as propriedades específicas para o uso. O objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos da oxidação do amido de mandioca sobre os teores de grupos carboxilas/carbonilas, de amilose, viscosidade intrínseca e aparente, a dextrose equivalente, análise dos géis e claridade de pasta. A oxidação provocou aumento dos teores de carboxilas/carbonilas, da claridade da pasta, da dextrose equivalente, e diminuição das viscosidades intrínseca e aparente. A oxidação com 2% de cloro ativo foi a que obteve mudanças maiores em relação ao comportamento do amido nativo.

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

ABSTRACT

STRIOTO, Silvia. H. G. **RUST OF CASSAVA STARCH WITH SODIUM HYPOCHLORITE AND HYDROGEN PEROXIDE.** 2013. 48 f. Trabalho de Conclusão de Curso. (Engenharia de Alimentos), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2013.

The starch granules are composed primarily of two polysaccharides, amylose and amylopectin. The native starch is starch extracted from plants, no change having wide application in various areas. The lipid content in cassava starch is small (<0.1%), with this starch and its derivatives have no taste and aroma of grain, which is desirable for many food products, and also, have physico-chemical characteristics of great industrial interest. All starch is subjected to chemical treatment is considered modified starch. The modifications of native starch are performed to provide starch products, with specific properties for use. The aim of this study was to evaluate the effects of oxidation of starch from cassava on the content of carboxyl/carbonyls groups, amylose, intrinsic and apparent viscosity, dextrose equivalent, analysis of gels and clarity folder. Oxidation caused increased levels of carboxyl/carbonyl, the clarity folder, dextrose equivalent, and decrease in intrinsic and apparent viscosities. The oxidation with 2% active chlorine was obtained that major changes in relation to the behavior of native starch.

Keywords: Manioc Starch, Oxidation, Sodium Hypochlorite, Hydrogen Peroxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Reação do amido com NaClO (hipoclorito de sódio) e H ₂ O ₂ (Peróxido de hidrogênio).....	15
Figura 2 – Fluxograma da Produção dos Amidos Oxidados com Hipoclorito de Sódio e Peróxido de Hidrogênio.....	20

LISTA DE TABELA

TABELA 1 – TEOR DE GRUPOS CARBOXILAS (%COOH) E CARBONILAS NO AMIDO DE MANDIOCA NATIVO E OXIDADOS COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E HIPOCLORITO DE SÓDIO.....	28
TABELA 2 – RESULTADOS DA % DA AMILOSE E DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE INTRÍSECA DO AMIDO DE MANDIOCA NATIVO E DO OXIDADO COM HIPOCLORITO DE SÓDIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.....	30
TABELA 3 – RESULTADIS DA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBOIDRATOS REDUTORES EQUIVALENTE EM GLISOCE E DA VISCOSIDADE APARENTE (CPS) DE GÉIS DE AMIDO DE MANDIOCA NATIVO E DOS OXIDADOS COM HIPOCLORITO DE SÓDIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.....	32
TABELA 4 – ANÁLISE DOS GÉIS NO AMIDO DE MANDIOCA NATIVO E OXIDADO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO OU COM HIPOCLORITO DE SÓDIO.	34
TABELA 5 – VALORES DE TRANSMITÂNCIA DAS DISPERSÕES DE AMIDOS NATIVO E OXIDADOS COM HIPOCLORITO DE SÓDIO E PERÓXIDO DE HODROGÊNIO.	35

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS	12
2.1 OBJETIVO GERAL.....	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	12
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 AMIDO.....	13
3.2 MODIFICAÇÕES QUÍMICAS DO AMIDO.....	14
3.3 AMIDOS OXIDADOS.....	14
4 MATERIAL E MÉTODOS	17
4.1 MATERIAIS.....	17
4.1.1 Oxidação.....	17
4.1.2 Lavagens dos Amidos.....	18
4.1.3 Secagem.....	18
4.1.4 Moagem.....	19
4.1.5 Determinação de Umidade.....	19
4.1.6 Fluxograma.....	19
4.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GRUPOS CARBOXILAS.....	21
4.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GRUPOS CARBONILAS.....	22
4.4 VISCOSIDADE APARENTE.....	23
4.5 ANÁLISE DOS GÉIS.....	23
4.6 DETERMINAÇÃO DE DEXTROSE EQUIVALENTE.....	23
4.7 DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE INTRÍNSECA.....	25
4.8 DETERMINAÇÃO DA AMILOSE.....	26
4.9 DETERMINAÇÃO DA CLARIDADE DE PASTA (TRANSMITÂNCIA).....	26
4.10 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	26
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5.1 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBOXILAS E CARBONILAS.....	28
5.1.1 Determinação do teor de Carboxilas.....	28
5.1.2 Determinação do teor de Carbonilas.....	29
5.2 AMILOSE E VISCOSIDADE INTRÍNSECA.....	30
5.2.1 Determinação da Amilose.....	30
5.2.2 Determinação da Viscosidade Intrínseca.....	31
5.3 DETERMINAÇÃO DA DEXTROSE EQUIVALENTE E VISC. APARENTE.....	32
5.3.1 Determinação do teor de Carboidratos Redutores Equivalente em Glicose....	32
5.3.2 Determinação da Viscosidade Aparente.....	33
5.4 ANÁLISE DOS GÉIS.....	34
5.5 DETERMINAÇÃO DA CLARIDADE DE PASTA (TRANSMITÂNCIA).....	35
6 CONCLUSÃO	37
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	39
8 REFERÊNCIAS	40
ANEXO 01	45
ANEXO 02	47

1 INTRODUÇÃO

O amido é a fonte de reserva dos vegetais, podendo ser encontrado em raízes, sementes e tubérculos sendo constituído, basicamente, por uma mistura de dois polissacarídeos, amilose e amilopectina, em proporções que variam com a espécie e o grau de maturação. As propriedades de amidos isolados (tamanho dos grânulos, viscosidade, grau de ramificação, propriedades de gelatinização) variam muito, o que pode afetar sua digestibilidade e sua função em alimentos processados (SPIER, 2010).

O amido quando extraído das plantas, sem alteração, denomina-se nativo, tendo ampla aplicação em diversos setores como indústria têxtil, papel, farmacêutica, siderúrgica, plástica e alimentícia (CEREDA, 1996). 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; JACKEY; CEREDA, 1998; WURZBURG, 1986).

Uns dos métodos de modificação química dos amidos são os tratamentos oxidativos com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio. Durante a oxidação ocorre à 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). Os grupos carboxílicos por serem mais volumosos que as hidroxilas aumentam o espaço entre as cadeias de amilose evitando que estas se aproximem o suficiente para retrogradar (WURZBURG, 1986).

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 fluídas com alto teor de sólidos, elevada transparência e resistência à retrogradação devido à 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; SALOMONSSON; THEANDER, 1990; WING, 1994; CEREDA; VILPOUX, 2003; KUAKPETOON; WANG, 2001).

Filmes formados a partir de pastas de amidos oxidados são fortes, rígidos e resistentes em contraste com os filmes fracos e poucos resistentes das pastas de amidos ácidos modificados e dextrinas (CEREDA; VILPOUX, 2003).

Poucos são os trabalhos que comparam as propriedades do amido de mandioca 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 mandioca 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 mandioca com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio em concentrações de 1 e 2% para:

- Avaliar o efeito de oxidação no teor de amilose do amido.
- Determinar os teores de grupos carboxilas e carbonilas nos amidos oxidados.
- Verificar o efeito da oxidação na claridade de pasta do amido.
- Determinar a viscosidade intrínseca e aparente dos amidos nativo e oxidados.
- Quantificar o teor de carboidratos redutores em equivalente de glicose dos amidos oxidados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 AMIDO

Amidos são citados como os produtos amiláceos extraídos de partes comestíveis de cereais, tubérculos, raízes ou rizomas, segundo a Resolução RDC nº263/2005 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) (Brasil, 2005), que revoga a Resolução CNNPA nº12/78, itens Cereais e Derivados, Amidos e Féculas.

Os grânulos de amido são constituídos principalmente por dois polissacarídeos, amilose e amilopectina, ambos formados por unidades constitucionais repetitivas de α -D-glicose. A amilose é uma molécula essencialmente linear, enquanto que a amilopectina é um polissacarídeo altamente ramificado (BULÉON; COLONNA; PLANCHOT, 1998).

A proporção desses polímeros é variável entre os amidos provenientes da mesma espécie, variam de acordo com o grau de maturação das plantas. A quantidade de amilose nos amidos varia entre 25 a 30% em peso de amilose, destacando alguns híbridos que podem conter até 75% de amilopectina. Essas proporções influem na viscosidade e no poder de gelificação do amido (DENARDIN; SILVA, 2009).

As macromoléculas amilose e amilopectina encontram-se dentro de um grânulo, de tamanho variável, de 1 a 100 μm , de formatos regulares e irregulares (LIU; XIE; STEVE, 2005). Estes possuem um hilo que constitui o centro de nucleação e ao seu redor se desenvolve o grânulo, o hilo pode ser encontrado no centro ou deslocado lateralmente, sendo que os grânulos de amidos são estruturas semicristalinas formadas por macromoléculas lineares e ramificadas formando pontes de hidrogênio que caracterizam as regiões cristalinas (SPIER, 2010).

O amido de mandioca é muito utilizado nas indústrias alimentícias, devido apresentarem algumas de suas propriedades, como, alto teor de amilopectina, faixa de gelatinização compreendida entre 65 a 70°C, aroma neutro, claridade da pasta, baixa

tendência à retrogradação, boa estabilidade do gel, rápido aumento de viscosidade (evento endotérmico) e pela baixa concentração de amilose (ELLIS et al., 1998).

3.2 MODIFICAÇÕES QUÍMICAS DO AMIDO

Todo amido que é submetido a tratamentos químicos é considerado amido modificado. Os amidos modificados são considerados ingredientes e devem constar na rotulagem tendo como, às especificações que devem obedecer às normas do Codex Alimentarius (MARTINS, 2010).

As modificações do amido nativo são realizadas para proporcionar produtos amiláceos, com as propriedades específicas para o uso (CEREDA; VILPOUX, 2003). Segundo BeMiller (1997), ocorre a modificação por algumas razões como:

- Modificar as características de cozimento (gelificação);
- Diminuir a retrogradação;
- Reduzir a tendência de gelificação das pastas;
- Aumentar a estabilidade das pastas ao resfriamento e congelamento;
- Aumentar a transparência das pastas e géis;
- Melhorar a textura das pastas ou géis.

As principais modificações químicas de amidos envolvem processos/tratamentos de hidrólise ácida, esterificação com produtos orgânicos e inorgânicos, eterificação e oxidação. A oxidação pode gerar diferentes produtos dependendo dos agentes modificadores utilizados (CEREDA; VILPOUX, 2003).

3.3 AMIDOS OXIDADOS

O processo de modificação do amido por oxidação origina grupos carboxila (C=O) ou carbonilas (COOH), conforme na Figura 1 (BILIADERIS, 1992). Há diversos

agentes que podem ser utilizados para ocasionar a oxidação do amido como, o hipoclorito de sódio (KUAKPETOON; WANG, 2001; WANG; WANG, 2003; KUAKPETOON; WANG, 2008; DIAS et al., 2011) e de cálcio, o peróxido de hidrogênio (TAVARES et al., 2010; ZHANG et al., 2012), o persulfato de amônio e permanganato de potássio (SINGH; KAUR; MCCARTHY, 2007), o ácido peracético, o cloridrato de sódio e os perboratos e ácidos hipoclorídicos (CEREDA; VILPOUX, 2003; SWINKELS, 1996).

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 1, 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.

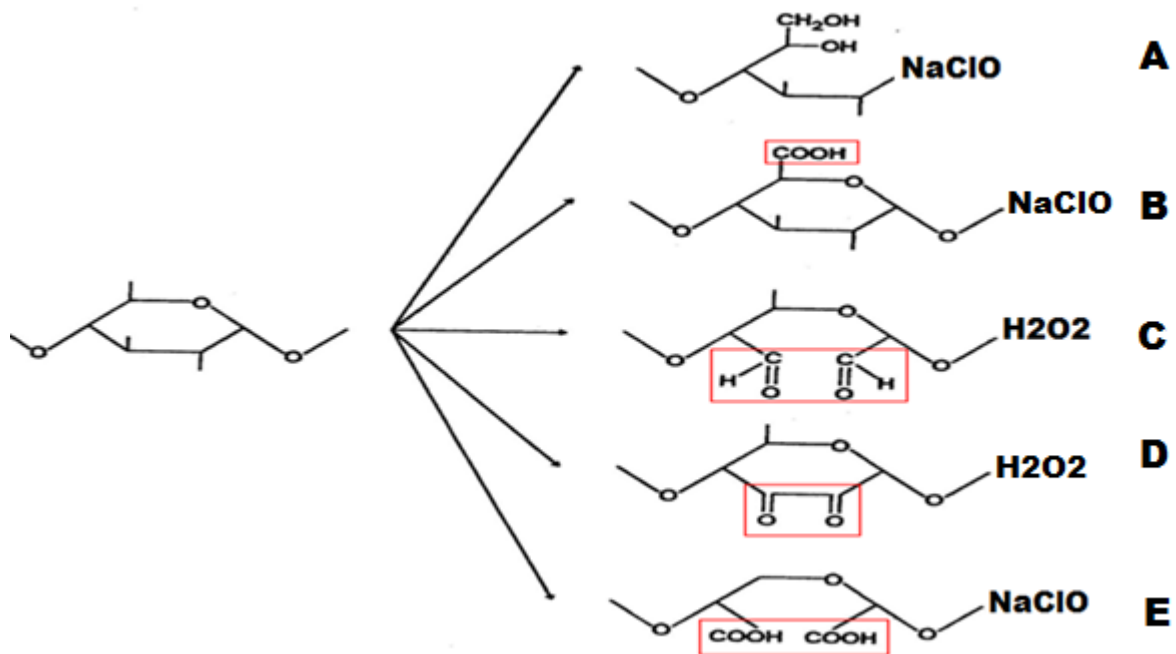


Figura 1 – Reação do amido com NaClO (hipoclorito de sódio) e H₂O₂ (Peróxido de hidrogênio).
 A – grupo carboxila no carbono 1 (C-1); B – grupo carboxila no C-6; C – dialdeídos nos C-2 e C-3;
 D – dicetonas nos C-2 e C-3; E – dicarboxilas nos C-2 e C-3.

Fonte: Adaptado de BILIADERIS, 1992.

Industrialmente os oxidantes mais usados são o hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio. O nível máximo de hipoclorito de sódio, na forma de cloro ativo é de 5,5% em relação ao amido em base seca (XIE et al, 2005). A oxidação é feita em meio alcalino (SWINKELS, 1996; XIE et al., 2005), introduzindo no amido, grupos carboxilas e uma pequena quantidade de grupos carbonilas. A oxidação acontece primeiramente nos terminais redutores (C-1) e não redutores (C-4) e nos grupos hidroxilas dos carbonos C-2, C-3 e C-6. O ataque nas hidroxilas dos carbonos C-2 e C-3, rompe a ligação carbono-carbono, com formação de grupos aldeídos intermediários em ambos os carbonos, que imediatamente são oxidados para grupos carboxilas, resultando em amido 2,3 dicarboxilas (WURZBURG, 1986).

A oxidação com peróxido de hidrogênio é menos comum que a do hipoclorito de sódio e a quantidade de H_2O_2 não deve ultrapassar 0,45% de oxigênio ativo (XIE et al., 2005). A oxidação pode ser realizada em um amplo intervalo de pH, de 3 a 10 (PAROVUORI et al, 1995).

No tratamento de amidos com peróxido de hidrogênio os grupos hidroxilas são preferencialmente oxidados para grupos carbonilas. A oxidação do amido de mandioca com 0,3 a 2,89% de peróxido de hidrogênio resultou em 0,034 a 0,067% de grupos carboxilas e 0,072 a 0,136% de grupos carbonilas (DIAS, et al, 2011). Esse comportamento foi observado, anteriormente por Parovuori et al. (1995) ao oxidar o amido de batata com peróxido de hidrogênio na presença de catalisadores metálico (Fe^{2+} , Cu^{2+}).

Os amidos oxidados com hipoclorito de sódio ou com peróxido de hidrogênio, em relação ao amido nativo, apresentam menores viscosidades de pasta e intrínseca consequência da hidrólise das macromoléculas, maior claridade de pasta e menor tendência a retrogradação pela presença de grupos carboxilas carregados negativamente que favorecem a repulsão das macromoléculas (WURZBURG, 1986; PAROVUORI et al, 1995; SINGH; ALI, 2000; XIE et al, 2005;).

Devido à ocorrência da hidrólise determina a redução da viscosidade das pastas produzidas com o amido exemplificado, além de apresentar alta claridade da pasta e a menor estabilidade da mesma à temperatura (SINGH; ALI, 2000).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Para o presente trabalho foi adquirido em comercio local, 12 quilogramas de amido de mandioca da marca comercial Amafil, apresentando um teor de umidade de 12,8%. E o presente estudo deste amido foi desenvolvido com o apoio do laboratório da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Campo Mourão.

4.1.1 Oxidação

No presente trabalho houve dois tipos de oxidação, com Hipoclorito de Sódio e com Peróxido de Hidrogênio (Synth, 32% pureza) em duas percentagens, 1 e 2%.

O preparo do amido para oxidação com hipoclorito de sódio a 1% teve o início com a pesagem de 880 gramas de amido que recebe aos poucos a solução composta de 848 gramas de água destilada e 352 gramas de hipoclorito de sódio. Já na percentagem de 2% de hipoclorito de sódio pesou-se novamente 880 gramas de amido e este aos poucos recebe 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) 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) 5%, a seguir foi adicionado bissulfito de sódio (Cinética, 58,5% pureza) para eliminar o excesso de NaClO (KUAKPEETON; WANG, 2001, modificada).

Já no preparo do amido para oxidação com peróxido de hidrogênio a 1% apresentou o início com a pesagem de 880 gramas de amido que recebe aos poucos a solução composta por 1161,60 gramas de água destilada, após adicionou 22,53 mL de

peróxido de hidrogênio. No caso da oxidação a 2% de peróxido de hidrogênio pesou-se 880 gramas de amido que foi recebido aos poucos solução composta por 1161,60 gramas de água destilada, como anteriormente, após adicionou 45,06 mL de peróxido de hidrogênio, sendo a dispersão deixada sob agitação mecânica por 3 horas. Após colocou-se bissulfito de sódio (Cinética, 58,5% pureza) para eliminar o excesso de NaClO (KUAKEETON; WANG, 2001, modificada).

4.1.2 Lavagens do Amido

Após o termino do tratamento químico as amostras foram lavadas e filtradas em filtro de papel, esta lavagem foi realizada por três porções de 50 mL de água destilada.

4.1.3 Secagem

O processo de secagem do amido foi realizado após a sua recuperação na filtragem, logo se deu em estufa de ventilação forçada a 45°C por 12 horas.

4.1.4 Moagem

Após realizar a secagem, este passa pelo a etapa de moagem para diminuir a granulometria do grânulo, sendo utilizado o micro moinho MARCONI modelo MA 345 na velocidade 8, tendo que tomar cuidado com o aquecimento do equipamento para não danificar o grânulo de amido.

4.1.5 Determinação de Umidade

Para verificar se os amidos estão enquadrados dentro do padrão de temperatura, houve a verificação de suas umidades através do determinador de umidade por infravermelho GEHAKA IV 2000 e armazenados em embalagens de sacos plásticos de polietileno, para não ocorrer perda ou ganho de umidade.

4.1.6 Fluxograma

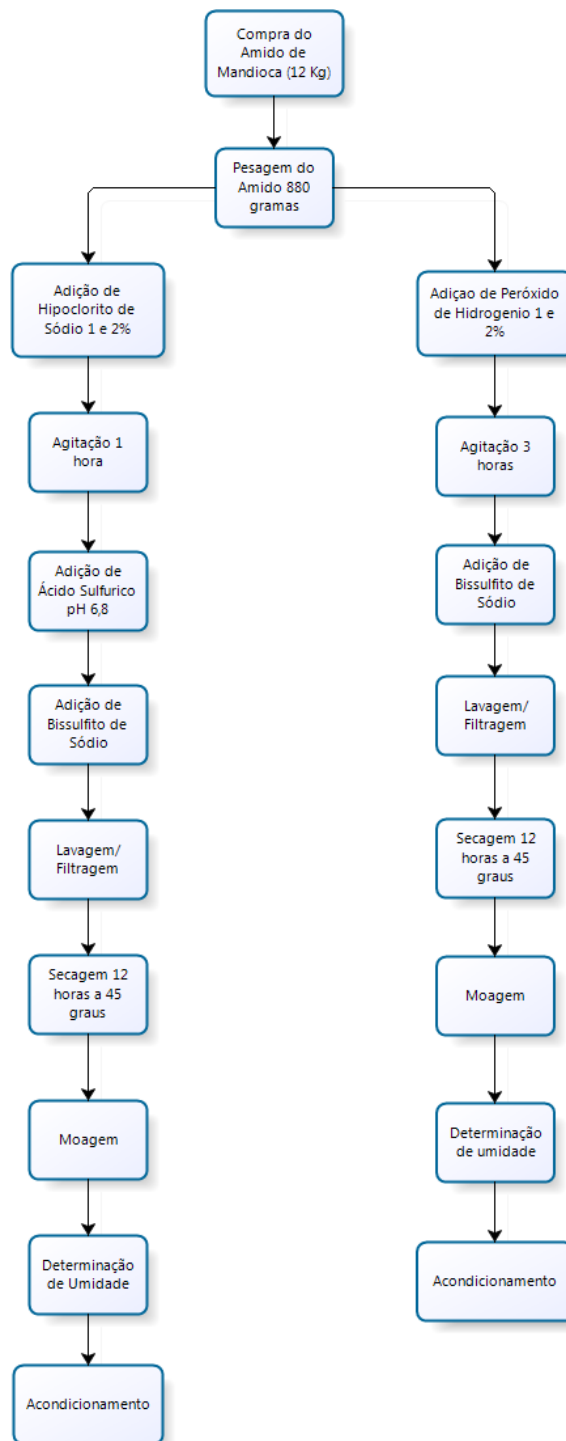


Figura 2 – Fluxograma da Produção dos Amidos Oxidados com Hipoclorito de Sódio e Peróxido de Hidrogênio.

4.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GRUPOS CARBOXILAS

Para a determinação do teor de grupos carboxilas foi realizado através do método de Smith (1967). Pesou-se 50 gramas de amido e dispersou-as em 250 mL de solução de HCl (Vetec, 37% pureza) 0,1 mol/L. Após 30 minutos de agitação as dispersões foram filtradas a vácuo e levadas com água destilada até o teste de íons cloreto com solução de nitrato de prata (Synth, 99% pureza) a 0,1% dar negativo. Os amidos foram à secagem 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.

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

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

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.

4.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GRUPOS CARBONILAS

O teor de grupos carbonilas foi determinado pelo método de Smith (1967). Utilizou-se amostra de 3,0 gramas (base seca) de amido oxidado, previamente lavada com água destilada, esta foi pesada em um erlenmeyer de 250 mL, e diluída a 100 mL de água destilada sendo gelatinizada a banho em ebulição (a 95°C) por 20 minutos. 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) a 5% (p/v). A dispersão foi aquecida em banho em ebulição a 40°C por 4 horas para então ser titulada com solução padronizada de HCl (Vetec, 37% pureza) 0,1 mol/L até o pH 3,2. Como branco será usada uma amostra de 3,0 g de amido nativo, a qual foi gelatinizada e titulada de maneira similar à do amido oxidado. O procedimento detalhado encontra-se no Anexo 1. O teor de grupos carbonilas será calculado através da Equação 2, abaixo:

$$\% \text{ CO} = \frac{(V1 - V2) \times [\text{HCl}] \times 0,028 \times 100}{m \text{ am.}} \quad (2)$$

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.

4.4 VISCOSIDADE APARENTE

Para a realização da viscosidade aparente as amostras utilizadas 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. Ao final do aquecimento (93°C por 12 minutos) o gel foi pesado novamente e feito à reposição da água evaporada com água quente, sendo a massa final de 120 gramas.

Os géis serão resfriados em banho de água até 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 e foi utilizado 4 tipos de agulhas distintas isto de acordo com a viscosidade do gel.

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

4.5 ANÁLISE DOS GÉIS

Esta análise foi realizada com os mesmos géis que se preparou para a utilização na determinação de viscosidade aparente. Sendo estes colocados em potes de polietileno transparente para poder ser analisado o brilho, transparência, a deformação, a precipitação, a forma e a gelificação.

4.6 DETERMINAÇÃO DE DEXTROSE EQUIVALENTE

A determinação de dextrose equivalente foi utilizado o método descrito por Whelan (1964), chamado de ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS), onde foi 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.

Destas amostras, utilizou-se 1,0 mL com 1,0 mL do reagente DNS, depositadas em um tubo 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 as amostras foram submetidas à determinação da absorbância em espectrômetro no comprimento de onda em 540 nm. A determinação da dextrose equivalente foi inicialmente 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.

Após ser determinado a reta, ocasionou a determinação da dextrose equivalente das amostra 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.

4.7 DETERMINAÇÃO DE VISCOSIDADE INTRÍNSECA

Para a realização esta análise utilizou a metodologia de Leach (s.d.), foi realizada a pesagem de 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 auxílio de uma micropipeta e uma bureta foi adicionado 20,25 mL de NaOH (Vetec, 99% pureza) 5 mol/L, previamente padronizado. Logo esta solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL e completado o volume do balão com água destilada, transferiu 40 mL desta amostra para um tubo Falcom, para efetuar a centrifugação a 6000 RPM por 5 minutos.

Para realizar a leitura, foi coletado 5 mL da amostra centrifugada e adicionada no viscosímetro Cannon Fenske 50, este estava em banho a temperatura ajustada em 30°C onde foi determinado 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.

$$n_{in} = \left(\frac{1}{c}\right) \sqrt[3]{2(n_{sp} - \ln nr)}$$

(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.

4.8 DETERMINAÇÃO DA AMILOSE

Para a determinação da amilose foi usado o método ISO (1987) modificado, utilizando 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. No Anexo 2, o procedimento se encontra mais detalhado.

4.9 DETERMINAÇÃO DA CLARIDADE DE PASTA (TRANSMITÂNCIA)

O processo de gelatinização e avaliação utilizou o método de Morikawa e Nishinari (2000), onde se pesou 1,0 gramas de amido (base seca) em copos de aço inox, acrescentou 110 mL de água destilada, logo este 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. Após a amostra foi resfriada até atingir a temperatura de 25°C para determinar o percentual de transmitância utilizando o espectrômetro a um comprimento de onda de 650 nm.

Acondicionou as amostra em frascos de polietileno com tampa e armazenados na geladeira para realizar leituras a cada 216 horas até completar 432 horas (7 dias de armazenamento). Já para a aferição do aparelho foi utilizado água destilada como branco.

4.10 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os ensaios foram realizados em triplicata para cada amostra. Os resultados foram expressos como valores médios \pm desvio padrão (DP). ANOVA em conjunto com

o teste de Tukey foi utilizado 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, s.d.).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBOXILAS E DE CARBONILAS

Na Tabela 1 estão apresentados os teores de grupos carboxilas e carbonilas no amido de mandioca oxidado com peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio. O objetivo da determinação de grupos carbonila e carboxila é que estes indicam o grau de oxidação do amido, esses grupos são originais das hidroxilas dos carbonos nas localizações dois, três e seis. Sendo que a reação de oxidação do amido é escoltada de quebra de ligações glicosídicas, apresentando uma parcial despolimerização do amido (WURZBURG, 1986).

Tabela 1 – Teor de grupos carboxilas (%COOH) e carbonilas no amido de mandioca nativo e oxidados com peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio.

Amostras	% COOH	% COH
Amido de mandioca nativo	0,02 ^e ± 0,00	0,00
Amido de mandioca – 1% de hipoclorito de sódio	0,344 ^b ± 0,01	0,062 ^d ± 0,01
Amido de mandioca – 2% de hipoclorito de sódio	0,646 ^a ± 0,01	0,104 ^c ± 0,01
Amido de mandioca – 1% de peróxido de hidrogênio	0,053 ^d ± 0,01	0,132 ^b ± 0,01
Amido de mandioca – 2% de peróxido de hidrogênio	0,075 ^c ± 0,01	0,161 ^a ± 0,00

Médias seguidas de letras diferentes na mesma coluna diferem estatisticamente entre si ($p \leq 0,05$) pelo teste de Tukey.

5.1.1 Determinação do Teor de Carboxilas

A oxidação dos amidos com hipoclorito de sódio nas concentrações de 1 e 2% de cloro ativo introduziu respectivamente de 0,344 e 0,646% grupos carboxilas. Sangseethong; Termvejsayanon & Sriroth (2010) informam valores similares (0,38 a

0,65%) em amido de mandioca oxidado com 3% de cloro ativo. Conto et al. (2011), ao oxidar o amido de aráucaria com 2,25% de cloro ativo obtiveram teores de carboxilas de 0,45 a 0,49%.

Observa-se na Tabela 1 que os amidos de mandioca oxidados com peróxido de hidrogênio apresentaram baixos teores de grupos carboxilas (0,0534 a 0,0748). Baixos teores de grupos carboxilas são observados em amidos oxidados com peróxido de hidrogênio sendo esta uma característica deste reagente (PAROVUORI et al., 1995), pois este favorece a oxidação dos grupos hidroxilas para aldeído e cetonas (ZANG et al., 2012). Considerando que todas as amostras de amidos segundo o teste de Tukey ($p \leq 0,05$) apresentaram diferenças significativas entre si, apresentando teores diferentes de carboxilas.

5.1.2 Determinação do Teor de Carbonilas

Observa-se na Tabela 1, que o amido oxidado com peróxido de hidrogênio privilegia a oxidação das hidroxilas do amido para grupos carbonilas, que não apresentam cargas negativas (PAROVUORI et al., 1995).

O amido de mandioca oxidado com peróxido de hidrogênio apresentou maiores teores de grupos carbonilas, principalmente o com percentagem de 2% de peróxido de hidrogênio, assim confirmando o que Spier (2010), revisou, que em condições em meios ácidos favorecem a formação de grupos carbonilas. Sangseethong; Termvejsayanon & Siroth (2010) relata que maiores teores de carbonilas (0,69 a 0,71%) em amido de mandioca oxidado com peróxido de hidrogênio (3%) acompanhado do catalisador sulfato ferroso e tempo de reação de 15 minutos. Por outro lado Dias et al. (2011), obteve baixos teores de carbonilas (0,031 a 0,084%) ao submeter o amido fermentado de mandioca a oxidação com peróxido de hidrogênio (0,012 a 2,89%) em intervalos de pH de 1,64 a 8,36% e temperatura de reação de 25 a 45°C.

Todas as amostras de amidos oxidados apresentaram diferenças significativas perante o teste de Tukey ($p \leq 0,05$) com relação à percentagem de carbonilas presentes nestas.

5.2 AMILOSE E VISCOSIDADE INTRÍNSECA

Estão apresentados na Tabela 2 os valores do teor de amilose e da viscosidade intrínseca do amido de mandioca oxidados com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio.

Tabela 2 – Resultados da % de amilose e determinação da Viscosidade Intrínseca do Amido de Mandioca Nativo e do Oxidado com Hipoclorito de Sódio e Peróxido de Hidrogênio.

Amostra	% Amilose	Visc. Intrínseca (dL/g)
Amido de Mandioca Nativo	20,00 ^a ± 0,85	2,46 ^a ± 0,10
Amido de Mandioca – 1% de hipoclorito de sódio	20,18 ^a ± 1,45	1,36 ^b ± 0,09
Amido de Mandioca – 2% de hipoclorito de sódio	14,81 ^b ± 1,12	0,76 ^c ± 0,24
Amido de Mandioca – 1% de peróxido de hidrogênio	20,13 ^a ± 1,62	1,99 ^d ± 0,08
Amido de Mandioca – 2% de peróxido de hidrogênio	18,80 ^a ± 0,45	1,82 ^d ± 0,19

Médias seguidas de letras diferentes na mesma coluna diferem estatisticamente entre si ($p \leq 0,05$) pelo teste de Tukey.

5.2.1 Determinação da Amilose

O teor de amilose no amido nativo foi de 20,00% valor que se encontra com intervalo (13,6 a 23,8%) informados por Rickard et al. (1991) em amidos de mandioca nativo. Por outro lado Daiuto e Cereda (2006) ao analisarem oito amostras de amido brasileiro encontraram teores no intervalo de 16,33 a 24,17%.

Na Tabela 2, verificou-se que com o aumento do reagente oxidativo houve uma queda do teor de amilose, sendo esta significativamente igual ($p \leq 0,05$) ao amido oxidado com 1% de cloro ativo, amido oxidado com 1 e 2% de peróxido de hidrogênio, e diferente em relação ao amido oxidado com 2% de cloro ativo. Conto et al. (2011), ao oxidar o amido de araucária percebeu que com o aumento da concentração de cloro ativo na oxidação, de 0,5% a 4%, o teor de amilose passou de 25% para 5%.

5.2.2 Determinação da Viscosidade Intrínseca

O valor de viscosidade intrínseca (2,46 dL/g) determinado no amido de mandioca nativo é condicente com os valores informados por Oliveira (2011), ao analisar 13 amostras de amido extraídos de cultivares diferentes, que se situaram no intervalo de 1,48 a 3,26 dL/g.

A oxidação do amido de mandioca com hipoclorito de sódio ou com peróxido de hidrogênio provocou queda na viscosidade intrínseca do amido sendo maior na concentração de 2% do agente oxidante (Tabela 2), mas esta queda não apresentou diferença significativa ($p \leq 0,05$) perante a oxidação com peróxido de hidrogênio a 1 e 2%. Porém, quando comparamos no mesmo valor de concentração do oxidante a queda é maior quando se usa o hipoclorito de sódio em relação ao peróxido de hidrogênio (1,36 vs. 1,99; 1% do oxidante; 0,76 vs. 1,82; 2% do oxidante), obtendo diferença segundo o Teste de Tukey.

A queda do valor da viscosidade intrínseca indica que os tratamentos oxidantes além de transformar grupos hidroxilas em carboxilas e aldeídos, também provoca a ruptura da ligação glicosídica das macromoléculas do amido (WURZBURG, 1986), sendo esta ruptura mais acentuada com o hipoclorito de sódio.

5.3 DETERMINAÇÕES DA DEXTROSE EQUIVALENTE E DA VISC. APARENTE

Na Tabela 3 são apresentados os resultados da determinação de Dextrose Equivalente e da viscosidade aparente (6,66% de sólidos, m/m).

Tabela 3 – Resultados da determinação do teor de Carboidratos Redutores Equivalente em Glicose (DE) e da Viscosidade Aparente (CPS) de géis do Amido de Mandioca Nativo e dos oxidados com Hipoclorito de Sódio e Peróxido de Hidrogênio.

Amostras	DE	Visc. Aparente
Amido de Mandioca Nativo	n.d.	7800 ^a ± 556,78
Amido de Mandioca – 1% de hipoclorito de sódio	1,82 ^a ± 0,37	1560 ^c ± 20,00
Amido de Mandioca – 2% de hipoclorito de sódio	2,65 ^b ± 0,24	44 ^d ± 0
Amido de Mandioca – 1% de peróxido de hidrogênio	1,64 ^a ± 0,26	3900 ^b ± 50,00
Amido de Mandioca – 2% de peróxido de hidrogênio	2,28 ^{ab} ± 0,27	3320 ^b ± 40,00

Médias seguidas de letras diferentes na mesma coluna diferem estatisticamente entre si ($p \leq 0,05$) pelo teste de Tukey.

n.d. – não determinado.

5.3.1 Determinação do teor de Carboidratos Redutores Equivalente em Glicose

A dextrose equivalente é um termo utilizado para representar o grau de hidrólise do amido, que é expresso como a percentagem de açúcares redutores presentes (MANLEY, 2000).

Na Tabela 3, observamos que as oxidações do amido com hipoclorito de sódio ou com peróxido de hidrogênio provocaram aumento do parâmetro DE indicando despolimerização das macromoléculas do amido, fenômeno este observado em diversos trabalhos de oxidação de amidos (WURZBURG, 1986; LUKASIEWICZ et al., 2007). No entanto, os valores de DE dos amidos oxidados com hipoclorito de sódio ou com peróxido de hidrogênio não se diferenciaram entre si ($p \leq 0,05$), porém foram maiores a os valores de 0,8 a 1,3%, relatados por Lukaszewicz et al., (2007) para o

amido de batata oxidado com peróxido de hidrogênio na presença do catalisador Na_2WO_4 (Tungstato de Sódio).

5.3.2 Determinação da Viscosidade Aparente

Tratamentos oxidantes além de oxidar os grupos hidroxilas em carbonilas e carboxilas provocam uma hidrólise oxidativa do amido reduzindo o tamanho das macromoléculas amilose e amilopectina, provocando queda da viscosidade do gel sendo maior para tratamentos mais severos (XIE; LIU; CUI, 2005). A presença de grupos carboxilas carregados negativamente ocasiona a repulsão eletrostática inibe a associação das moléculas. Os fenômenos de repulsão e hidrólise das moléculas do amido se manifestam em géis de baixa viscosidade em relação aos amidos nativos (PEREIRA; STRIOTO; PLATA-OVIEDO, 2012).

Observa-se na Tabela 3, que os amidos de mandioca oxidados com hipoclorito de sódio apresentaram menores valores de viscosidade aparente em comparação com os amidos oxidados com peróxido de hidrogênio, indicando maior degradação por hidrólise oxidativa do amido, concordando com os resultados da viscosidade intrínseca (Tabela 2).

Dos quatros tratamentos oxidantes chama a atenção à oxidação do amido com 2% de cloro ativo (por 1 hora a 27°C) pela a obtenção de pastas (6,66% de sólidos) de baixa viscosidade (43 cps) bem inferior à amostra oxidada com 1% de cloro ativo (1579 cps). Conto et al., (2011) ao oxidar amido de pinhão em condições similares ao presente estudo (2,25% de cloro ativo, a 20°C, por 50 minutos) resultou em amidos sem capacidade de formação de géis (8,93% de sólidos) totalmente liquefeitos, indicando alto grau de oxidação e quando analisados no viscosímetros RVA (rapid visco analyzer) a curva foi totalmente plana, indicando viscosidade muito baixa. Por outro lado, os tratamentos oxidativos com 1 e 2% de peróxido de hidrogênio não resultaram em géis com viscosidades significativamente diferentes ($p \leq 0,05$).

5.4 ANÁLISE DOS GÉIS

Na Tabela 4, foi realizado a análise dos géis, sendo observadas características como, brilho, consistência, transparência, deformação, separação de fases e formação de gel.

Tabela 4 – Analise dos géis no amido mandioca nativos e oxidado com peróxido de hidrogênio ou com hipoclorito de sódio.

Amostras	Características dos Géis
Amido mandioca nativo	Brilhoso; ± consistência; ± transparência; - deformação; não houve separação de fases;+ grudento.
Amido de Mandioca - 1% de hipoclorito de sódio	Brilhoso; consistência; - transparente; não se deformou; não houve separação de fases; grudento.
Amido de Mandioca - 2% de hipoclorito de sódio	Brilhoso; não consistente; - transparente; não se deformou; não houve separação de fases; - grudento.
Amido de Mandioca - 1% de peróxido de hidrogênio	Brilhoso; ± consistência; não é transparente; - deformação; - separação de fases; grudento.
Amido de Mandioca - 2% de peróxido de hidrogênio	Brilhoso; - consistência; não é transparente; não se deformou; não houve separação de fases; +grudento.

Observaram-se através da análise dos géis as características que os amidos oxidados apresentaram em comparação ao amido de mandioca nativo. Podendo comparar estas características também com a viscosidade aparente na Tabela 3, assim observamos que o amido oxidado com 2% de cloro ativo não ficou consistente e apresentou menor viscosidade aparente. Sendo que o brilho do gel uma característica de todos os géis, devido ser considerado uma característica do amido principalmente na sua aplicação em alimentos.

5.5 DETERMINAÇÃO DA CLARIDADE DE PASTA (TRANSMITÂNCIA)

Podemos observar na Tabela 5, os resultados da determinação da clareza de pasta (transmitância) das dispersões de amidos de mandioca nativo e oxidados com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio.

Tabela 5 – Valores de transmitância (%) das dispersões de amidos nativo e oxidados com hipoclorito de sódio quanto peróxido de hidrogênio.

Amostras	0 Dia	9 Dias	18 Dias
Amido de Mandioca Nativo	26,6 ± 0,2 ^{aA}	3,5 ± 0,1 ^{aB}	1,2 ± 0,1 ^{aC}
Amido de Mandioca – 1% de hipoclorito de sódio	79,6 ± 0,3 ^{bA}	0,6 ± 0,1 ^{bB}	1,2 ± 0,2 ^{aC}
Amido de Mandioca – 2% de hipoclorito de sódio	83,3 ± 0,0 ^{cA}	82,4 ± 0,0 ^{cB}	72,0 ± 0,0 ^{bC}
Amido de Mandioca – 1% de peróxido de hidrogênio	76,3 ± 0,3 ^{dA}	0,2 ± 0,1 ^{dB}	0,4 ± 0,1 ^{cB}
Amido de Mandioca – 2% de peróxido de hidrogênio	68,1 ± 0,2 ^{eA}	9,35 ± 0,1 ^{eB}	20,3 ± 0,2 ^{dC}

Médias seguidas de letras minúsculas diferentes na mesma coluna e letras maiúsculas diferentes na mesma linha diferem estatisticamente entre si ($p \leq 0,05$) pelo teste de Tukey.

Na leitura de clareza de pasta, no zero dia de armazenamento o amido nativo foi o mais opaco (26,6% T) enquanto que o amido oxidado com 2% de cloro ativo foi o mais transparente (83,3% T). De maneira geral, a oxidação provocou aumento da transmitância do gel de amido, sendo esta maior para os amidos oxidados com hipoclorito de sódio o que pode estar relacionado com a introdução de grupos carboxilatos ($-\text{COO}^-$) que se repelem entre si afastando as macromoléculas impedindo a retrogradação e a maior degradação molecular evidenciada pelos menores valores de viscosidade intrínseca (Tabela 2). No 9º dia em armazenamento em geladeira (5°C) todos os géis tiveram drástica redução do percentual de transmitância exceto o amido oxidado com 2% de cloro ativo. De acordo com Stahl et al. (2007) com o aumento do tempo de armazenamento o polissacarídeo tende a retrogradar, assim ocasionando uma redução da transmitância. No entanto, o do amido oxidado com 2% de cloro ativo

(82,4% T) resistiu a retrogradação, comportamento este que se manteve até o 18º dia de refrigeração (72% T).

6 CONCLUSÃO

A oxidação com 2% de cloro ativo do amido nativo provocou diminuição do teor de amilose de 20 para 14,81%, enquanto que a oxidação com peróxido de hidrogênio (1 e 2%) não afetou significativamente ($p > 0,05$) este parâmetro.

A viscosidade intrínseca dos amidos oxidados com hipoclorito de sódio (1 e 2% de cloro ativo) foram inferiores as das amostras oxidadas com peróxido de hidrogênio (1 e 2%, m/m) indicando que nas condições da experiência o efeito hidrolítico foi mais drástico com o primeiro oxidante.

A viscosidade aparente dos géis dos amidos oxidados com hipoclorito de sódio forma bem menores em relação ao dos géis dos amidos nativo (7800 cps \pm 556) e oxidados com peróxido de hidrogênio; destacando-se a amostra oxidada com 2% de cloro ativo que apresentou viscosidade de 44 cps.

Determinaram-se os teores de grupos carboxilas e carbonilas, verificando-se que os amidos oxidados com hipoclorito de sódio privilegiam a oxidação dos grupos hidroxilas para carboxilas (85 a 86% do total de grupos oxidados) e os tratados com peróxido de hidrogênio as carbonilas (68 a 71% do total de grupos oxidados).

Foi verificado um aumento na transparência dos géis de amido, obtendo diferenças significativas entre os tratamentos oxidativos, sendo esta maior para os amidos oxidados com hipoclorito de sódio o que pode estar relacionado com a maior hidrólise do amido e a introdução de grupos carboxilatos que se repelem entre si afastando as macromoléculas, impedindo a retrogradação. Com o aumento do tempo de armazenamento (18 dias) o polissacarídeo tende a retrogradar, ocasionando a redução da transparência, como ocorrido. O amido que resistiu a esta retrogradação foi o oxidado com 2% de cloro ativo.

Observou-se que as oxidações com hipoclorito de sódio ou com peróxido de hidrogênio provocaram no amido aumento de terminais redutores que foi aferido através do aumento do parâmetro dextrose equivalente (DE), sendo observado um aumento com o incremento da concentração do agente oxidante, porém para uma mesma concentração (1 ou 2%) entre agente oxidantes não houve diferenças

significativas no valor DE. Também, o aumento do DE nos amidos oxidados é uma consequência da hidrólise provocada pelo tratamento oxidante.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando que os amidos oxidados de mandioca com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio apresentaram teores de grupo carboxilas (0,075 a 0,65%) e carbonilas (0,062 a 1,16%), baixa viscosidade aparente, diminuição da viscosidade intrínseca, são de esperar que apresentem propriedades de aderência em superfície com relativos altos teores de sólidos. Por tal motivo sugere-se realizar estudos de aplicação em alimentos empanados (cárneos, vegetais), drageados, como substituto da clara de ovo em aplicações de brilho em superfície e em batata frita de superfície crocante.

8 REFERÊNCIAS

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 20 de junho de 2013.

BEMILLER, J. N. **Starch modification: challenges and prospects**. Starch/Starke, v. 49, p. 127-131, 1997.

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

BRASIL. Resolução n.263, de 22 de setembro de 2005. Altera a resolução n.12, de 24 de julho de 1978. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. **Padrões de identidade e qualidade para os alimentos (e bebidas)**. Diário Oficial da União, Brasília, DF, Brasil, setembro de 2005.

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

BULÉON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V. **Starch granules: structure and biosynthesis**. International Journal of Biological Macromolecules, v. 23, n. 2, p. 85-112, 1998.

CEREDA, M. P. **Determinação de viscosidade da fécula fermentada de mandioca (polvilho azedo)**. Boletim da Sociedade de Ciência e Tecnologia de Alimentos. Campinas, v. 17, p. 305-320, 1983.

CEREDA, M. P. **Amidos Modificados**. Boletim Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, v.30, n.1, p. 31-36, jan./jun. 1996.

CEREDA, M. P. **Propriedades Gerais do Amido**. Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas. São Paulo: Fundação Cargill, v. 1, p.221, 2002.

CONTO, L. C. de; Plata-Oviedo M. S. V.; STEEL, C. J.; CHANG, Y. K. **Physico-chemical, morphological, and pasting of Pine nut (*Araucaria angustifolia*) starch oxidized with different levels of sodium hypochlorite.** *Starch/ Starke*, v.63, p. 198-208, 2011.

DAIUTO, E. R; CEREDA, M. P. **Características físicas e avaliação energética de géis de fécula de tuberosas submetidos ao estresse de esterilização.** *Energia Agrícola*, Botucatu, v. 21, p. 45-60, 2006.

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

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, 183 p., 2001.

DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. da 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.

ELLIS, R. P.; COCHRANE, M. P.; DALE, M. F. B.; DUFFUS, C. M.; LYNN, A.; MORRISON, I. M.; PRENTICE, R. D. M.; SWANSTON, J. S.; TILER, S. A. **Starch production and use.** *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v.77, n. 3, p. 289-426, 1998.

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

KUAKPEETON, D.; WANG, Y. **Characterization of Different Starches Oxidized by Hypochlorite.** *Starch/Stärke*, v.53, n. 5, p. 211-218, 2001.

KUAKPETOON, D.; WANG, Y. J. **Locations of hypochlorite oxidation in corn starches varying in amylose 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.

LUKASIEWICZ, M.; BEDNARZ, S.; PTASZEK, A.; GERLICH, I.; BEDNARZ, A.; BOGDAL, D.; ACHREMOWICZ, B. **Microwave assisted oxidative degradation of starch – estimation of degree of oxidation of the modified biopolymer**. University of Agricultural, Krakow, Poland, 2007.

MANLEY, D. J. R. **Technology of biscuits, cracker and cookies**. 3 ed. Boca Raton: CRC Press, 528 p., 2000.

MARTINS, M. H. **Amidos Modificados**. Tecnologia de Amidos, Faculdade Assis Gurgacz – FAG, Cascavel, Paraná, 2010. Disponível em <http://www.slideshare.net/claudioatelier/amidos-modificados>. Acessado em: 01 set. 2013.

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.

OLIVEIRA, D. C. de. **Caracterização e Potencial Tecnológico de Amidos de Diferentes Cultivares de Mandioca (*Manihot esculenta Crantz*)**. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, p. 23-99, 2011.

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

PEREIRA, J. M.; STRIOTO, S. H. G.; PLATA-OVIEDO, M. S. V. **Oxidação dos amidos de milho e mandioca com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio: propriedades e aplicação em batata frita**. IV Simpósio de Tecnologia e Engenharia de Alimentos, Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Campo Mourão, p. 6-15, 2012.

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

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

SINGH, V.; ALI, S. Z. **Acid degradation of starch. The effect of acid and starch type.** Carbohydrate Polymers, v. 41, 2000.

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.

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.

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

SWINKELS, J. J. M. **Industrial starch chemistry: Properties, modificaations and application of starches.** Veendam: AVEBE, 48 p., 1996.

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.

XIE, S. X.; LIU, Q.; CUI, S. W. **Starch modifications and applications.** In: Cui, S. W. (ed.). Food Carbohydrates: Chemistry, Physical Properties, and Applications. Boca Raton: CRC Press, 2005, cap. 8.

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

WING, R. E. **Oxidation of starch by thermo chemical processing.** Starch/ Stärke, v. 46, n. 11, p. 414-418, 1994.

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.

WURZBURG, O. B. **Modified starches: properties and uses.** Boca Raton: CRC Press, 277 p., 1986.

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

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.

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.

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

Dissolver 2 g de iodeto de potássio (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 com 18,432 ± 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 Soxhlet 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 em amylose. ISSO 6647. International Organization for Standarization, Suiza, 1987.