

**Amido de mandioca modificado por oxidação: propriedades físicas e químicas e perfil de
textura de géis**

**Cassava starch modified by oxidation: Physical and chemical properties and texture
profile of the gels**

**Almidón de yuca modificado por oxidación: propiedades físicas y químicas y perfil de
textura de los geles**

Recebido: 07/09/2020 | Revisado: 13/09/2020 | Aceito: 24/10/2020 | Publicado: 25/10/2020

Jiuliane Martins da Silva

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4275-2019>

Universidade Estadual de Maringá, Brasil

E-mail: juli_ane.martins@hotmail.com

Bogdan Demczuk Junior

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7221-2721>

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil

E-mail: bdjunior@utfpr.edu.br

Vitória Bitant Vieira

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9873-3047>

Centro Universitário UNIFATECIE, Brasil

E-mail: vitoriabitant@hotmail.com

Suellen Jensen Klososki

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8095-0652>

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Paraná, Brasil

Email: suellen.jensen@ifpr.edu.br

Carlos Eduardo Barão

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3343-0835>

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Paraná, Brasil

Email: carlos.barao@ifpr.edu.br

Keren Hapuque Pinheiro

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5103-8277>

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Paraná, Brasil

Email: keren.pinheiro@ifpr.edu.br

Tatiana Colombo Pimentel

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4600-8932>

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Paraná, Brasil

Email: tatiana.pimentel@ifpr.edu.br

Resumo

O amido é um importante composto na alimentação humana, pois é uma fonte energética de grande relevância. Porém, o amido nativo apresenta certas limitações que dificultam a sua utilização, assim, podem ser modificados visando adquirir estabilidade, melhorar as características reológicas das pastas ou de textura dos géis, entre outros. Objetivou-se avaliar o efeito da modificação química (oxidação) na composição química de amidos de mandioca, assim como, nas propriedades físicas e químicas e no perfil de textura dos géis obtidos a partir deles. Foi realizada uma pesquisa experimental com uma abordagem quantitativa de natureza aplicada e método hipotético dedutivo, de objetivos explicativos e procedimentos experimentais. Três marcas de amidos comerciais foram avaliadas, sendo selecionada uma delas para posterior modificação. Foram utilizadas as modificações por permanganato de potássio, hipoclorito de sódio ou ácido cítrico. Os amidos (nativos ou modificados) foram submetidos às análises de composição química, enquanto os géis (3 e 5%) foram avaliados quanto ao perfil de textura (firmeza, coesividade, resiliência, adesividade, gomosidade e elasticidade) e as propriedades físicas e químicas dos géis obtidos a partir deles. Uma marca de amido nativo comercial foi considerada mais apropriada para a modificação química por possuir menor conteúdo de amilose e resultar em géis com parâmetros de textura intermediários. Foi realizada uma análise exploratória dos resultados. A modificação de amidos por oxidação com ácido cítrico ou hipoclorito de sódio resultou em géis com menor firmeza, gomosidade e adesividade e maior claridade, coesividade, resiliência e elasticidade do que os amidos nativos. Além disso, o valor nutricional do amido não foi alterado pela modificação química. O amido modificado com permanganato de potássio originou géis com características físicas, químicas e de textura adequadas, mas apresentou coloração demasiadamente escura, o que limita a sua utilização em alimentos processados. Recomenda-se o uso de amidos modificados por oxidação em coberturas de alimentos, molhos para salada, maionese, como agentes ligantes em produtos de confeitaria ou como emulsificantes.

Palavras-chave: Modificação química; Amido, *Manihot esculenta* Crantz; Textura.

Abstract

Starch is an important compound in human food, as it is a great source of energy. However, native starch has limitations that make it difficult to use, so it can be modified to acquire stability, improve as rheological characteristics of the masses or texture of the gels, among others. The objective of this study was to evaluate the chemical composition of native (3 brands) or modified by oxidation (potassium permanganate, sodium hypochlorite or citric acid) cassava starch, as well as the texture profile and the physical and chemical properties of the gels obtained therefrom. Because of the lower amylose content and the intermediate texture parameters of the gels, a commercial native starch brand was considered more suitable for chemical modification. The starch modification by oxidation with citric acid or sodium hypochlorite resulted in gels with less firmness, gumminess and adhesiveness and higher clarity, cohesiveness, resilience and elasticity than native starches. In addition, the nutritional value of the starch was not altered by chemical modification. The utilization of potassium permanganate modified starch resulted in gels with physical, chemical and appropriate texture, but it had excessively dark coloration, which limits its use in processed foods. It is recommended the use of modified starches by oxidation in food toppings, salad dressings, mayonnaise, as binding agents in confectionery products or as emulsifiers.

Keywords: Chemical modification; Starch; *Manihot esculenta* Crantz; Texture.

Resumen

El almidón es un compuesto importante en la alimentación humana, ya que es una gran fuente de energía. Sin embargo, el almidón nativo tiene limitaciones que dificultan su uso, por lo que se puede modificar para adquirir estabilidad, mejorar como características reológicas de las masas o textura de los geles, entre otras. El objetivo fue evaluar el efecto de la modificación química (oxidación) sobre la composición química de los almidones de yuca, así como sobre las propiedades físicas y químicas y el perfil de textura de los geles obtenidos a partir de ellos. Se realizó una investigación experimental con un enfoque cuantitativo de carácter aplicado y método deductivo hipotético, con objetivos explicativos y procedimientos experimentales. Se evaluaron tres marcas de almidones comerciales, una de las cuales se seleccionó para una modificación adicional. Se utilizaron modificaciones por permanganato de potasio, hipoclorito de sodio o ácido cítrico. Los almidones (nativos o modificados) se sometieron a análisis de composición química, mientras que los geles (3 y 5%) se evaluaron en cuanto al perfil de textura (firmeza, cohesión, resiliencia, adhesividad, gomosidad y elasticidad) y propiedades físicas y químicas de los geles obtenidos de ellos. Una marca comercial de

almidón nativo se consideró más apropiada para la modificación química porque tiene menos contenido de amilosa y da como resultado geles con parámetros de textura intermedios. Se realizó un análisis exploratorio de los resultados. La modificación de los almidones por oxidación con ácido cítrico o hipoclorito de sodio dio como resultado geles con menos firmeza, pegajosidad y adhesividad y mayor claridad, cohesión, resiliencia y elasticidad que los almidones nativos. Además, el valor nutricional del almidón no se ha visto alterado por modificaciones químicas. El almidón modificado con permanganato de potasio dio lugar a geles con adecuadas características físicas, químicas y de textura, pero presentó coloración demasiado oscura, lo que limita su uso en alimentos procesados. Se recomienda utilizar almidones modificados por oxidación en recubrimientos alimentarios, aderezos para ensaladas, mayonesa, como aglutinantes en productos de confitería o como emulsionantes.

Palabras clave: Modificación química; Almidón; Manihot esculenta Crantz; Textura.

1. Introdução

O amido é um importante composto na alimentação humana, pois é uma fonte energética de grande relevância (Lima, Júnior & Sá, 2014; Zhu, 2015). As principais fontes comerciais de amido no mundo são os grãos de cereais (milho e arroz), algumas raízes (mandioca), tubérculos (batata) e sementes de leguminosas (feijões e ervilhas) (Almeida, Bora & Zárate, 2013).

O Brasil é o 4º maior produtor mundial de mandioca, atrás da produção registrada por Nigéria, Tailândia e Indonésia (de Brito, 2019). No cenário nacional atual, o Paraná é o detentor da segunda maior produção (16,8%), atrás apenas do Pará (22,6%). Assim sendo, no território paranaense, a região noroeste assume a maior produção de mandioca, nos núcleos regionais de Paranaíba, Campo Mourão, Umuarama e Toledo. É também nessa região que se concentram as indústrias de fécula e de farinha (Tiezzi et al., 2016).

Na indústria alimentícia o amido de mandioca é comumente utilizado como espessante e estabilizante no processamento de alimentos, além de ter função de melhorar a conveniência do processo e a qualidade dos produtos finais. Além disso, também é usado como aditivo nas indústrias têxteis e de fabricação de papel (Maniglia et al., 2019). Portanto, o amido é um material biodegradável de ocorrência natural, detém de vantajoso custo-benefício, abundância, renovabilidade, disponibilidade e termo processabilidade (Kaisangsri et al., 2019).

Contudo, o amido nativo apresenta certas limitações que dificultam a sua utilização,

como forte caráter hidrofóbico em água fria, pobres propriedades mecânicas, entre outras (Zhao et al., 2019). Além disso, a maioria dos amidos nativos são inadequados como substitutos de gordura devido ao seu baixo cisalhamento e estabilidade térmica, e grande extensão de retrogradação (Park et al., 2020).

Os amidos nativos podem ser modificados visando adquirir estabilidade, melhorar as características reológicas das pastas ou de textura dos géis, aumentar a transparência dos géis, introduzir poder emulsificante, melhorar a retenção de água ou tornar os produtos nos quais foram adicionados mais saborosos e brilhantes (Gonçalves et al., 2009). Assim, os amidos nativos são modificados por métodos físicos, químicos e enzimáticos (Park et al., 2020). Essas modificações usualmente envolvem oxidação, esterificação, reação de condensação, a introdução de ligações cruzadas, entre outras (Wang et al., 2020).

A modificação por oxidação do amido é a modificação química na qual o amido reage com um agente oxidante sob tempo de reação específico e pH e temperatura controlados durante esta modificação, na qual os grupos carbonil e carboxil são introduzidos no amido devido ao qual as propriedades físicas, químicas e estruturais dos amidos são alteradas (Punia, 2019).

A oxidação do amido pode ser feita por diversos agentes oxidantes, tais como hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio, ozônio, periodato, permanganato de potássio, ácido cítrico e persulfato de amônia (Pereira, 2014).

O trabalho se justifica pelo fato da produção de amidos modificados ser uma alternativa que vem sendo desenvolvida pelas indústrias de alimentos há algum tempo com o objetivo de superar limitações dos amidos nativos e assim aumentar as aplicações industriais, visto que os mesmos apresentam melhores características comportamentais do que os amidos nativos (Punia, 2019).

Portanto, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a composição química de amido de mandioca nativo ou modificado por oxidação (permanganato de potássio, hipoclorito de sódio ou ácido cítrico), assim como, o perfil de textura e as características físicas e químicas de géis obtidos a partir deles.

2. Metodologia

Foi realizada uma pesquisa experimental com uma abordagem quantitativa de natureza aplicada e método hipotético dedutivo, de objetivos explicativos e procedimentos experimentais. Foi realizada uma análise exploratória dos resultados.

2.1 Material

Para a realização dos testes foram utilizados amidos de mandioca nativos produzidos por três empresas localizadas na cidade de Paranaíba, Paraná. Os reagentes utilizados para as modificações dos amidos foram ácido cítrico, hipoclorito de sódio e permanganato de potássio, todos com padrão analítico.

2.2 Modificação do amido pelo emprego de permanganato de potássio

A modificação dos amidos com permanganato de potássio foi feita de acordo com a metodologia descrita por Silva et al. (2008). Foram pesados 250 g de amido (base úmida) e 750 g de solução de permanganato de potássio 0,1 N, corrigida para pH 3.0 com HCl, atingindo 1000 g de solução. A suspensão foi mantida em banho-maria por 30 min a 25 °C.

A amostra oxidada foi então filtrada em papel de filtro com auxílio de funil de Buchner e bomba a vácuo e, lavada com aproximadamente 2L de água destilada para eliminar o que não reagiu. O material úmido lavado e filtrado foi transferido para um béquer e adicionado de solução de ácido láctico 1 g/100g. A massa foi completada para 1000 g pela adição de água destilada. Procedeu-se a homogeneização da suspensão acidificada e a temperatura foi ajustada para 25 °C e mantida por 30 min. Em seguida, as amostras foram novamente lavadas e submetidas à secagem em estufa de circulação de ar a 45 °C por 24 h.

2.3 Modificação do amido pelo emprego de hipoclorito de sódio

A obtenção dos amidos modificados com hipoclorito de sódio foi baseada na metodologia descrita por Silva et al. (2008). Foi preparada uma solução de hipoclorito de sódio 0,5 g/100g padronizada para pH 3.0 com HCl. Adicionou-se a esta solução 250g de amido. A suspensão foi mantida em banho-maria a 45 °C por 30 min e filtrada em papel de filtro, sendo lavada, em seguida, com aproximadamente 2L de água destilada durante o processo de filtração. Ao material úmido e filtrado adicionou-se uma solução de ácido láctico 1g/100g, e em seguida, completou-se a massa para 1000g com água destilada. A suspensão acidificada foi homogeneizada e mantida em banho-maria à temperatura de 45 °C por 30 min. As amostras foram novamente lavadas e secas em estufa com circulação de ar à 45 °C por 24 h.

2.4 Modificação do amido pelo emprego de ácido cítrico

A modificação de amido com ácido cítrico foi feita de acordo com a metodologia descrita por Xie e Liu (2004), com algumas modificações. Pesou-se o ácido cítrico (100g) e, em seguida, este foi dissolvido em 50 mL de água destilada, ajustando-se o pH para 3.5 com uma solução de NaOH 6 N. Então, o volume foi aumentado para 250 mL pela adição de água destilada. A solução de ácido cítrico (250 mL) foi misturada com 250g de amido em uma bandeja de alumínio e permaneceu durante 16 h em temperatura ambiente. Após esse período, foi submetida à temperatura de 50°C durante 12 horas em estufa, e seca em estufa com circulação de ar a uma temperatura de 45°C por 36 horas. A mistura seca foi moída e submetida à temperatura de 105°C por 12 horas, sendo em seguida, lavada com 3L de água destilada para remover o ácido que não reagiu. O amido lavado foi seco em temperatura ambiente por aproximadamente 48 h.

2.5 Composição química dos amidos nativos e modificados

As análises de composição química foram realizadas conforme metodologias propostas pela Association of Official Analytical Chemists (AOAC, 2004). O teor de umidade foi determinado pelo método de secagem em estufa a 105°C. As cinzas foram obtidas por carbonização prévia seguida de incineração completa em mufla a 550°C. O teor de lipídeos foi determinado gravimetricamente após extração com hexano em extrator de Soxhlet. Para a determinação das proteínas, foi utilizado o método de micro Kjeldahl. O teor de carboidratos foi determinado por diferença. A análise de amilose aparente foi realizada de acordo com a ISO 6647 e Chrastil (1987).

2.6 Preparação dos géis de amido

Amostras de amido nativo (3 marcas comerciais) e modificado (permanganato de potássio, hipoclorito de sódio ou ácido cítrico), nas concentrações de 5 e 10 %, foram preparadas em béqueres com água destilada como solvente. As suspensões foram homogeneizadas por 5 min e aquecidas a 80 °C por 30 min. Os géis de amido foram, então, embalados em recipientes de plástico com capacidade para 80 mL e resfriados a 4 °C (Lawal, 2004).

2.7 Perfil de textura e parâmetros de cor dos géis de amido

O perfil de textura (firmeza, coesividade, elasticidade, adesividade, gomosidade e resiliência) dos géis de amido foi determinado em texturômetro TAXT Plus (Stable Microsystems®) mediante dupla compressão. As formulações, em suas embalagens originais, foram comprimidas com probe cilíndrico de 36 mm de diâmetro (P 36R) e penetração de 10 mm a velocidades de pré-teste e de teste constantes de 1 mm/s e velocidade pós-teste de 5 mm/s.

Para avaliação instrumental da cor utilizou-se colorímetro (Minolta®, modelo CR400), o qual forneceu diretamente os parâmetros L* (luminosidade), a* (componente vermelho-verde) e b* (componente amarelo-azul).

3. Resultados e Discussão

3.1 Amidos Nativos

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados de composição química dos amidos nativos comerciais.

A composição química dos amidos nativos comerciais esteve nas seguintes faixas (g/100g): umidade (11,1-11,9), cinzas (0,19-0,26), lipídios (0,67-0,78), proteínas (0,29-0,61) e carboidratos (86,81-87,67). Além disso, o teor de amilose esteve entre 18,94 e 20,33 %. Portanto, os teores de umidade, cinzas, lipídios e carboidratos foram semelhantes ($p > 0,05$) nos amidos nativos comerciais avaliados. Já o teor de proteína foi maior ($p \leq 0,05$) no amido X do que no Z, enquanto o teor de amilose foi menor no amido X. Menores conteúdos de amilose são considerados interessantes, pois originam pastas com menor viscosidade e retrogradação, assim como, requerem menor energia para a formação de gel (Pereira, 2011).

Tabela 1 - Composição química (g/100g) de amidos comerciais.

Amostra*	Parâmetros**					
	Umidade (%)	Cinzas (%)	Lipídeos (%)	Proteínas (%)	Carboidratos (%)	Teor de Amilose
X	11,6 ± 0,16 ^a	0,26 ± 0,06 ^a	0,68 ± 0,10 ^a	0,61 ± 0,06 ^a	86,85 ^a	18,94 ± 2,00 ^b
Y	11,92 ± 0,66 ^a	0,19 ± 0,02 ^a	0,67 ± 0,24 ^a	0,41 ± 0,11 ^{ab}	86,81 ^a	19,54 ± 1,25 ^a
Z	11,13 ± 0,14 ^a	0,21 ± 0,03 ^a	0,78 ± 0,17 ^a	0,29 ± 0,06 ^b	87,67 ^a	20,33 ± 2,00 ^a

*Amostra: Amidos de três marcas comerciais (X, Y e Z).

**Médias ± desvio padrão na mesma linha acompanhadas de letras distintas são significativamente diferentes ($p < 0,05$).

Fonte: Próprios autores (2018).

A composição química dos amidos nativos comerciais está dentro dos valores estabelecidos pela legislação brasileira em vigor (Resolução - CNNPA nº 12/78 e a RDC nº263/2005), a qual estabelece teores máximos de 18 % para umidade e 0,5 % para cinzas em amidos de mandioca. Além disso, são condizentes com as composições químicas apresentadas por outros autores (Hernández-Medina et al., 2008; Zhu, 2015).

3.2 Géis de amido nativo

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados do perfil de textura dos amidos nativos comerciais.

Na concentração de 5 % não houve diferença ($p > 0,05$) nos parâmetros de textura firmeza, resiliência, adesividade, gomosidade e elasticidade dos amidos nativos comerciais. Em relação à coesividade, o amido Z apresentou maiores valores ($p \leq 0,05$) do que o amido X.

Na concentração de 10 % não houve diferença ($p > 0,05$) nos parâmetros de textura: coesividade, adesividade e elasticidade dos amidos nativos comerciais. Em relação à firmeza e gomosidade, o amido Z apresentou maiores valores ($p \leq 0,05$), seguido pelo amido X e Y. A retrogradação do amido é ocasionada principalmente pela associação da amilose e, portanto, amidos com maior teor de amilose, como o amido Z, originam géis com maior firmeza. Este comportamento do gel ocorre devido às moléculas de amilose se agregarem e formarem uma estrutura em rede (Sangseethong et al., 2009, Weber; Collares-Queiroz e Chang, 2009).

Tabela 2 - Perfil de textura dos géis de amido nativos comerciais.

Formulação*	Parâmetros**					
	Firmeza (g)	Coesividade	Resiliência	Adesividade (g.s)	Gomosidade	Elasticidade
X 5%	70,55 ± 3,28 ^d	0,67 ± 0,01 ^b	0,06 ± 0,01 ^c	193,5 ± 4,59 ^b	47,11 ± 2,57 ^d	0,89 ± 0,01 ^{ab}
X 10%	588,28 ± 37,70 ^b	0,52 ± 0,02 ^c	0,11 ± 0,01 ^a	350,1 ± 136,9 ^{ab}	305,12 ± 18,54 ^b	0,89 ± 0,03 ^{ab}
Y 5%	57,65 ± 2,67 ^d	0,71 ± 0,01 ^{ab}	0,06 ± 0,00 ^{bc}	147,1 ± 9,76 ^b	40,73 ± 1,90 ^d	0,90 ± 0,01 ^a
Y 10%	496,99 ± 23,52 ^c	0,51 ± 0,02 ^c	0,08 ± 0,00 ^b	797,9 ± 121,90 ^a	251,78 ± 2,66 ^c	0,85 ± 0,04 ^{ab}
Z 5%	43,16 ± 1,00 ^d	0,74 ± 0,01 ^a	0,07 ± 0,00 ^{bc}	101,10 ± 0,97 ^b	31,95 ± 0,96 ^d	0,91 ± 0,01 ^a
Z 10%	690,31 ± 17,65 ^a	0,52 ± 0,03 ^c	0,12 ± 0,01 ^a	505,30 ± 382,64 ^{ab}	359,05 ± 15,51 ^a	0,82 ± 0,04 ^b

* Géis de amidos de três marcas comerciais (X, Y e Z) nas concentrações de 5 ou 10%.

**Médias ± desvio padrão na mesma linha acompanhadas de letras distintas são significativamente diferentes ($p < 0,05$).

Fonte: Próprios autores (2018).

O parâmetro de textura gomosidade é considerado a força necessária para desintegrar um material, sendo assim, quanto maior o teor de amilose do amido, maior a firmeza e, conseqüentemente, maior a força necessária para essa desintegração (Zavareze et al., 2010). No caso da resiliência, os amidos X e Z apresentaram maiores valores do que o Y.

Para todos os amidos nativos avaliados (X, Y e Z), o aumento na concentração resultou em géis mais firmes e gomosos, mas com menor coesividade. O efeito da concentração de amido no aumento da adesividade só foi observado para o amido Y, enquanto a resiliência foi aumentada nos amidos X e Z. A elasticidade não foi alterada pela concentração de amido, exceto para o amido Z. De fato, devido à sua propriedade de formação de gel, quanto maior o conteúdo de amido, maior a força do gel (firmeza).

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados dos parâmetros de cor dos géis de amido nativo.

Os géis de amido nativo eram essencialmente brancos ($L^* \approx 50$ e a^* e b^* com valores baixos), sendo que o gel de amido Y tinha coloração ligeiramente mais escura ($< L^*$). O aumento na concentração de amido resultou em géis com coloração mais clara ($> L^*$), independentemente do amido utilizado (X, Y ou Z). Em géis de amidos nativos, a coloração branca é atribuída à associação das moléculas de amido e formação de zonas de junção, sendo que, quanto maior a associação (firmeza), mais claros são os géis (Sangseethong et al., 2009). De fato, o gel de amido Y apresentou menor firmeza, assim como, os géis em menor concentração de amido (5 %) e, portanto, eram mais escuros.

Tabela 3 - Análise de cor dos géis de amido nativo comerciais.

Formulação*	L^*	a^*	b^*
X 5%	42,24 ± 0,30 ^c	1,32 ± 0,22 ^b	1,06 ± 0,35 ^c
X 10%	58,65 ± 2,63 ^b	1,43 ± 0,07 ^b	1,17 ± 0,18 ^a
Y 5%	37,72 ± 0,77 ^d	0,22 ± 0,20 ^a	1,98 ± 0,37 ^a
Y 10%	64,18 ± 1,27 ^a	1,49 ± 0,21 ^b	0,88 ± 0,49 ^c
Z 5%	42,92 ± 0,52 ^c	1,26 ± 0,03 ^b	2,36 ± 0,33 ^d
Z 10%	56,90 ± 0,64 ^b	1,62 ± 0,17 ^b	0,21 ± 0,10 ^b

* Géis de amidos de três marcas comerciais (X, Y e Z) nas concentrações de 5 ou 10%
 L^* variando de 0 (preto) a 100 (branco; a^* variando de vermelho (a^* positivo) a verde (a^* negativo),
 b^* variando de amarelo (b^* positivo) a azul (b^* negativo)
Fonte: Próprios autores (2018).

Com base nos resultados de composição química dos amidos, e perfil de textura e parâmetros de cor dos géis é possível afirmar que os amidos nativos comercializados na

cidade de Paranavaí (X, Y e Z) apresentam características semelhantes e de acordo com a legislação vigente. No entanto, por possuir menor conteúdo de amilose (Tabela 1) e resultar em géis com parâmetros de textura intermediários (Tabela 2), o amido nativo X foi considerado mais apropriado para a modificação química.

3.3 Amidos modificados

Na Tabela 4 estão apresentados os resultados de composição química do amido nativo X e dos amidos modificados.

A modificação química do amido não alterou ($p > 0,05$) a composição química (proteínas, lipídios, cinzas e carboidratos) dos amidos avaliados, independentemente do reagente utilizado (permanganato de potássio, hipoclorito de sódio ou ácido cítrico). Os resultados indicam que a modificação foi branda, não ocasionando processos degradativos significativos e não alterando, então, o valor nutricional dos produtos. Além disso, não ocorreram contaminações com substâncias gordurosas, celulósicas ou nitrogenadas (Pereira, 2011).

Tabela 4- Composição química (g/100g) dos amidos nativo (X) e modificados (AC, PER e HIPO).

Parâmetros**						
Amostra	Umidade	Cinzas	Lipídeos	Proteínas	Carboidratos	Teor de Amilose
*	(g/100g)	(g/100g)	(g/100g)	(g/100g)	(g/100g)	(g/100g)
AC	10,4± 0,21 ^c	0,19±0,01 ^a	0,57±0,15 ^a	0,49±0,06 ^a	88,35 ^a	14,83 ± 0,87 ^b
PER	11,3±0,08 ^{bc}	0,21±0,03 ^a	0,49±0,23 ^a	0,57±0,04 ^a	87,43 ^a	12,29 ± 1,18 ^b
HIPO	12,4± 0,77 ^a	0,39±0,01 ^a	0,59± 0,11 ^a	0,53± 0,05 ^a	86,09 ^a	19,31 ± 1,00 ^a

* X = amido nativo, AC = amido modificado com ácido cítrico, PER = amido modificado com permanganato de potássio, HIPO = amido modificado com hipoclorito de sódio

**Médias ± desvio padrão na mesma linha acompanhadas de letras distintas são significativamente diferentes ($p < 0,05$).

Fonte: Próprios autores (2018).

O amido nativo e o modificado com hipoclorito de sódio apresentaram teor de umidade superior ($p \leq 0,05$) ao do modificado com ácido cítrico. As diferenças estão relacionadas à manipulação dos produtos durante a modificação e aos processos de secagem a que foram submetidos.

Já o teor de amilose foi diminuído ($p \leq 0,05$) nos amidos modificados por ácido cítrico ou permanganato de potássio, não havendo alteração ($p > 0,05$) neste parâmetro para o amido modificado por hipoclorito de sódio. A diminuição do teor de amilose pode ser responsável por um importante papel nas propriedades físico-químicas e funcionais dos amidos modificados de mandioca, pois a amilose é a principal responsável pelo fenômeno de retrogradação do amido (Bello-Pérez et al., 2006). Dessa forma, os amidos modificados podem originar pastas com menores viscosidades e retrogradação, assim como, requerer menor energia para a formação de gel (Pereira, 2011).

3.4 Géis de amidos modificados

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados do perfil de textura dos géis de amido nativo X e dos amidos modificados.

Nas concentrações de 5 % e 10% não houve diferença ($p > 0,05$) nos parâmetros de textura firmeza, coesividade, resiliência, adesividade, gomosidade e elasticidade entre os amidos modificados (AC, PER e HIPO) indicando que o tipo de modificação (ácido cítrico, hipoclorito de sódio ou permanganato de potássio) e a concentração de amido não têm influência nos parâmetros de textura dos géis obtidos de amidos modificados.

A modificação do amido nativo (X) por processos de oxidação (AC, PER e HIPO) resultou em géis menos firmes, gomosos e adesivos ($p \leq 0,05$), mas com maior coesividade, resiliência e elasticidade. A introdução de grupos carbonilas e carboxilas após a modificação química dos amidos ocasiona uma repulsão intermolecular no gel de amido, resultando em géis menos firmes (Lawal, 2004). Além disso, a modificação pode ocasionar oxidação dos grupos hidroxilas e hidrólise das ligações glicosídicas, obtendo-se amidos com moléculas menores e, conseqüentemente, géis menos firmes (Pereira, 2014). Géis menos firmes “grudam” menos na superfície do equipamento ou na boca, tendo, portanto, menor adesividade.

Tabela 5 - Perfil de textura dos de amidos nativo ou modificados.

Formulação*	Firmeza (g)	Coesividade	Resiliência	Adesividade (g.s)	Gomosidade	Elasticidade
X 5%	70,55 ± 3,28 ^b	0,67 ± 0,01 ^c	0,06 ± 0,01 ^d	193,5 ± 4,59 ^b	47,11 ± 2,57 ^b	0,89 ± 0,01 ^b
X 10%	588,28 ± 37,70 ^a	0,52 ± 0,02 ^d	0,11 ± 0,01 ^c	350,1 ± 136,9 ^a	305,12 ± 18,54 ^a	0,89 ± 0,03 ^b
AC 5%	1,14 ± 0,17 ^c	0,94 ± 0,01 ^{ab}	0,83 ± 0,01 ^{ab}	6,80 ± 0,86 ^c	1,07 ± 0,15 ^c	0,94 ± 0,01 ^a
AC 10%	1,07 ± 0,17 ^c	0,95 ± 0,01 ^{ab}	0,83 ± 0,02 ^{ab}	6,10 ± 0,71 ^c	1,02 ± 0,16 ^c	0,94 ± 0,02 ^a
PER 5%	0,88 ± 0,38 ^c	0,97 ± 0,01 ^a	0,84 ± 0,03 ^a	4,60 ± 1,54 ^c	0,86 ± 0,37 ^c	0,97 ± 0,01 ^a
PER 10%	1,21 ± 0,19 ^c	0,95 ± 0,01 ^{ab}	0,83 ± 0,01 ^{ab}	5,80 ± 0,22 ^c	1,16 ± 0,19 ^c	0,96 ± 0,01 ^a
HIPO 5%	1,29 ± 0,06 ^c	0,96 ± 0,01 ^{ab}	0,84 ± 0,03 ^a	6,10 ± 0,67 ^c	1,24 ± 0,05 ^c	0,95 ± 0,00 ^a
HIPO 10%	1,84 ± 0,06 ^c	0,94 ± 0,01 ^b	0,79 ± 0,01 ^b	9,40 ± 1,27 ^c	1,73 ± 0,07 ^c	0,94 ± 0,01 ^a

* X = amido nativo, AC = amido modificado com ácido cítrico, PER = amido modificado com permanaganato de potássio, HIPO = amido modificado com hipoclorito de sódio
Fonte: Próprios autores (2018).

Os resultados obtidos indicam que os amidos modificados quimicamente poderiam ser utilizados em produtos onde firmeza e adesividade baixas sejam requeridas, tais como molhos para saladas e maioneses. Além disso, poderiam ser adicionados a pudins e sobremesas, pois após a formação de gel a altas temperaturas, a textura recomendada para os produtos poderia ser mantida.

O aumento da coesividade proporcionado pela modificação química seria adequado quando se deseja aplicar um amido em superfícies, como a de produtos empanados, pois proporciona uma cobertura firme, mas sem a formação de “casca” (Wurzberg, 2006). Além disso, a cobertura mais coesa pode reduzir a absorção de óleo, originando produtos mais saudáveis (Sagilata & Singhal, 2005).

A maior elasticidade dos géis obtidos de amidos modificados indica que os mesmos teriam maior capacidade de retornar ao seu estado original após uma força de compressão (Zavareze et al., 2010). A elasticidade é uma característica importante em doces gomas e produtos de panificação.

Na Tabela 6 estão apresentados os resultados dos parâmetros de cor dos géis de amido nativo (X) ou modificados (AC, PER e HIPO).

Tabela 6 - Análises de cor dos géis de amido modificados.

Formulação*	L*	a*	b*
X 5%	42,24 ± 0,30 ^c	1,32 ± 0,22 ^d	1,06 ± 0,35 ^f
X 10%	58,65 ± 2,63 ^a	1,43 ± 0,07 ^d	1,17 ± 0,18 ^e
AC 5%	56,51 ± 0,70 ^a	0,65 ± 0,09 ^c	4,76 ± 0,28 ^c
AC 10%	43,35 ± 2,20 ^c	0,17 ± 0,14 ^b	5,33 ± 0,32 ^c
PERM 5%	20,14 ± 0,38 ^d	0,69 ± 0,14 ^a	3,43 ± 0,20 ^d
PERM 10%	20,10 ± 0,47 ^d	0,68 ± 0,13 ^a	3,63 ± 0,30 ^d
HIPO 5%	56,52 ± 0,32 ^a	0,34 ± 0,04 ^{bc}	7,17 ± 0,11 ^b
HIPO 10%	49,85 ± 0,40 ^b	0,76 ± 0,07 ^a	8,60 ± 0,12 ^a

* X = amido nativo, AC = amido modificado com ácido cítrico, PER = amido modificado com permanganato de potássio, HIPO = amido modificado com hipoclorito de sódio

L* variando de 0 (preto) a 100 (branco); a* variando de vermelho (a* positivo) a verde (a* negativo), b* variando de amarelo (b* positivo) a azul (b* negativo)

Fonte: Próprios autores (2018).

Os amidos modificados com hipoclorito de sódio (HIPO) ou ácido cítrico (AC) eram essencialmente brancos ($L^* > 50$), tendo coloração ligeiramente amarelada (b^* positivo). De fato, a característica mais perceptível do amido modificado com hipoclorito é a brancura, onde dentro de certos limites, a descoloração é proporcional ao grau de oxidação (Dias, 2001).

Já o amido modificado com permanganato de potássio apresentava coloração preta ($L^* = 20$), o que pode limitar a sua utilização em produtos alimentícios. De modo geral, a cor do amido apresenta papel importante para definir a sua aplicação, pois amidos mais escuros podem influenciar negativamente a coloração dos alimentos aos quais foram incorporados (Daniel et al., 2006).

A modificação do amido nativo (X) por processos de oxidação com ácido ou hipoclorito (AC e HIPO) resultou em géis mais claros ($> L^*$) na menor concentração (5 %), mas mais escuros na maior concentração (10 %). Já a modificação por permanganato de potássio resultou em escurecimento dos géis. Assim, os amidos modificados seriam adequados na confecção de gomas de mascar translúcidas (Sagilata e Singhal, 2005).

4. Considerações Finais

Com a realização deste trabalho, foi possível explorar ainda mais um composto tão importante na alimentação e na indústria de alimentos, o amido. E assim, diante das limitações que o mesmo apresenta para uso, a modificação por oxidação torna-se uma alternativa viável na melhoria das propriedades dos amidos nativos.

Conclui-se que os amidos nativos comercializados na cidade de Paranavaí - Paraná apresentam composição química de acordo com a legislação vigente e formam géis com perfil de textura e cor instrumental semelhantes. A modificação de amidos nativos por oxidação com ácido cítrico ou hipoclorito de sódio resulta em produtos com menor firmeza, gomosidade e adesividade e maior claridade, coesividade, resiliência e elasticidade possibilitando amplo uso pela indústria alimentícia. Além disso, o valor nutricional dos produtos não é alterado pela modificação química. Já o amido modificado com permanganato de potássio, embora tenha apresentado características físico-químicas e de textura adequadas, apresenta coloração demasiadamente escura, o que limita a sua utilização em alimentos processados. Recomenda-se o uso de amidos modificados em coberturas de alimentos, molhos para salada, maionese, como agentes ligantes em produtos de confeitaria ou como emulsificantes.

Referências

- Adebowale, K. O., & Lawl, O. S. (2003). Functional properties and retrogradation behavior of native and chemically modified starch of mucuna bean (*Mucuna pruriens*). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 83, 1541-1546.
- Almeida, E. C., Bora, P. S., Zárate, N. A. H. (2013). Amido nativo e modificado de taro (*Colocasia esculenta* L. Schott): caracterização química, morfológica e propriedades de pasta. *B. Ceppa*, 31, 67-82.
- Association of Official Analytical Chemistry (AOAC). 2004. *Official methods of analysis of AOAC International*. (16a ed.), Arlington, 2.
- Bello-Perez, L. A., García-Suárez, F. J., Méndez-Montevalvo, G., Nascomento, J. R. O., Lajolo, F. M., Cornenunsi, B. R. (2006). Isolation and characterization of starch from seeds of

Araucaria brasiliensis: A novel starch for application in Food Industry. *Starch/Stärke*, 58, 283-291

Brasil. Resolução – CNNPA nº 12, de 1978. Aprova Normas técnicas especiais, do Estado de São Paulo, revistas pela CNNPA, relativas a alimentos (e bebidas), para efeito em todo território brasileiro. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília, DF.24 jul. 1978.

Brasil. Resolução- RDC ANVISA, n. 263, de 22 de setembro de 2005, aprova o Regulamento Técnico para produtos de Cereais, Amidos, Farinhas e Farelos. *Diário Oficial [da] República do Brasil*, Brasília, DF.24 set. 2005.

Chrastil, J. (1987). Improved colorimetric determination of amylose in starches and flours. *Carbohydrate Research*, 159, 154-158.

Daniel, A. P., Bochi, V. C., Steffens, C., Silva, L. P., Emanuelli, T. (2006). Fracionamento a seco da farinha de aveia e modificação química da fração rica em amido. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 26, 936-943.

De Brito, R. S., de Brito, R. S., do Vale Moreira, J. G., & de Oliveira, A. V. (2019). Produtividade de mandioca na região do Vale do Juruá, Amazônia Ocidental. *Scientia Naturalis*, 1(1).

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.

Gonçalves, M. F. V., Sarmiento, S. B. S., Dias, C. T. S., Marquezini, N. (2009). Tratamento térmico do amido de batata-doce (*Ipomoea batatas* L.) sob baixa umidade em micro-ondas. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 29, 270-276.

Hernández-Medina, M., Torruco-Uco, J. G., Chel-Guerrero, L., Betancur-Ancova, D. (2008). Caracterización físicoquímica de almidones de tubérculos cultivados em Yucatán, México.

ISO. Determination de la teneur em amylose. ISSO 6647. International Organization for Standarization, Suíça, 1987.

Kaisangsri, N., Kowalski, R. J., Kerdchoechuen, O., Laohakunjit, N., & Ganjyal, G.M. (2019). Cellulose fiber enhances the physical characteristics of extruded biodegradable cassava starch foams. *Industrial Crops and Products*, 142, 111810.

Lawal, O. S. (2004). Composition, physicochemical properties and retrogradation characteristics of native, oxidised, acetylated and acid-thinned new cocoyam (*Xanthosoma sagittifolium*) starch. *Food Chemistry*, 87, 205-218.

Lima, R. R. O., Silva Junior, N. P., Sá, F. M. P. (2014). Propriedades funcionais do amido do feijão andú (*Cajanus cajan* L.) nativo e modificado por acetilação. *Revista Científica da Faculdade de Educação e Meio Ambiente*, 5, 113-126.

Maniglia, B. C., Lima, D. C., Matta Junior, M. D., Le-Bail, P., Le-Bail, A., & Augusto, P. E. D. (2019). Hidrogéis à base de amido de mandioca ozonizado: Efeito do processamento de ozônio e das condições de gelatinização no aprimoramento da capacidade de impressão para aplicações de impressão 3D. *International Journal of Biological Macromolecules*.

Park, J. J., Olawuyi, I. F., & Lee, W. Y. (2020). Characteristics of low-fat mayonnaise using different modified arrowroot starches as fat replacer. *International Journal of Biological Macromolecules*. doi:10.1016/j.ijbiomac.2020.02.331

Pereira, L. D. (2011). Caracterização do amido nativo e modificação química do amido da fruta-de-lobo (*Solanum lycocarpum*) com tripolifosfato de sódio. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares) - Universidade Estadual de Goiás. 68p.

Pereira, J. M. (2014). Oxidação do amido de milho com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão. 47p.

Punia, S. (2019). Barley starch modifications: Physical, chemical and enzymatic - A review, *International Journal of Biological Macromolecules*.

Sajilata, M. G., Singhal, R. S. (2005). Specialty starches for snack foods. *Carbohydrate Polymers*, 59, 131–151.

Sangseethong, K.; Lertphanich, S.; Sriroth, K. (2009). Physicochemical properties of oxidized cassava starch prepared under various alkalinity levels. *Starch/Stärke*, 61, 92-100.

Silva, R. M., Ferreira, G. F., Shirai, M. A., Haas, A., Scherer, M. L., Franco, C. M. L., Demiate, I. M. (2008). Características físico-químicas de amidos modificados com permanganato de potássio/ácido láctico e hipoclorito de sódio/ácido láctico. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 28, 66-77.

Tiezzi, V. S. (2016). Aproveitamento de resíduos da indústria de processamento de mandioca para produção de álcool.

Wang, X., Huang, L., Zhang, C., Deng, Y., Xie, P., Liu, L., & Cheng, J. (2020). Research advances in chemical modifications of starch for hydrophobicity and its applications: A review. *Carbohydrate Polymers*, 116292.

Weber, F. H., Collares-Queiroz, F. P., Chang, Y. K. (2009). Caracterização físico-química, reológica, morfológica e térmica dos amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose. *Revista Ciencia e Tecnologia de Alimentos*, 29 (4), 748-753.

Wurzberg, O. B. (2006). Modified starches. In: Stephen, A. M., Phillips, G. O., Williams, P. A. (Ed.). *Food polysaccharides and their applications*. (2a ed.) Boca Raton: CRC, 87-118..

Xie, X. S., Liu, Q. (2004). Development and physicochemical characterization of new resistant citrate starch from different corns starches. *Starch/Stärke*, 56, 364-370.

Zhao, Y., Huerta, R. R., & Saldaña, M. D. A. (2019). Use of subcritical water technology to develop cassava starch/chitosan/ gallic acid bioactive films reinforced with cellulose nanofibers from canola straw. *The Journal of Supercritical Fluids*.

Zavareze, E. R., Pereira, J. M., Moura, F. A., Spier, F., Helbig, E., Dias, A. R. G. (2010). Teor de amido resistente e perfil de textura de amidos de arroz com diferentes níveis de amilose modificados hidrotermicamente. *Brazilian Journal of Food Technology*, III SSA, 96-101.

Zhu, F. (2015). Composition, structure, physicochemical properties, and modifications of cassava starch. *Carbohydrate Polymers*, 122, 456-480.

Porcentagem de contribuição de cada autor no manuscrito

Juliane Martins da Silva – 10%

Bogdan Demczuk Junior - 25%

Vitória Bitant Vieira - 25%

Suellen Jensen Klososki – 10%

Carlos Eduardo Barão – 10%

Keren Hapuque Pinheiro – 10%

Tatiana Colombo Pimentel – 10%